

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
ПО СИНЕРГЕТИКЕ.

ВВЕДЕНИЕ

Всё что окружает нас, всё, что является предметом нашего исследования, все составляющие части – большие, малые, очень малые, окружающей нас живой и неживой природы взаимодействуют друг с другом, образуя структурированные системы той или иной степени упорядочения и сложности. Понятие «структура» является ключевым во всех научных дисциплинах. Например, физическая наука рассматривает материю как некую субстанцию, состоящую из элементарных частиц, которые, вступая во взаимодействие, образуют новые структурные единицы – атомы. Взаимодействие атомов приводит к образованию новых упорядоченных структур - молекул, **а молекулы, в свою очередь, самоорганизуясь тем или иным образом, дают материальные объекты, образуют вещества, различной степени упорядоченности.** Одно и то же вещество может находиться в газообразном, жидком, твёрдом (кристаллическом или аморфном) фазовых состояниях, которые различаются характером структурной организации. Свойства вещества во многом определяются степенью упорядочения составляющих его атомов и молекул, при этом следует говорить не просто о пространственном порядке, а о пространственно-временной упорядоченности поведения составных частей вещества. Это означает, что в зависимости от внешних условий рассматриваемая выделенная система может изменять свою пространственную структуру **во времени с той или иной степенью периодичности.**

Проблемы порядка и беспорядка, пространственной и временной организации являются предметом для изучения в самых разных областях современной науки. Как правило, общая черта этих явлений – это коллективное согласованное поведение системы и ее составляющих частей. В начале 1970-х годов появилась новая научная дисциплина, получившая название синергетика. Термин «синергетика» впервые был введен Германом Хакеном из Штутгартского университета (ФРГ). Этот термин, происходящий от греческого слова *synergetikos* - совместный, согласованно действующий, определяет новое направление в науке, связанное с изучением закономерностей пространственно-временного упорядочения в самых разнообразных системах. Строго говоря, синергетика не является новой наукой, а представляет новое объединяющее направление в науке, цель которого состоит в выявлении общих идей, методов, закономерностей перехода материи от одного уровня организации к другому, проявляющихся в самых различных областях естествознания.

Являясь одним из создателей теории лазеров, Г.Хакен заметил, что образование внутренних структур в лазере происходит в соответствии с законами, очень напоминающими конкуренцию молекулярных видов, описанную Манфредом Эйгеном (Институт Макса Планка в Геттингене). Анализ многочисленных подобных примеров приводит к выводу, что процессы структурообразования и самоорганизации в самых разных системах - физических, химических, биологических, экономических, социологических, происходят в соответствии с небольшим числом сценариев, не зависящих от конкретной системы.

Следует отметить, что возникновение синергетики тесно связано, с одной стороны, с созданием в 70-х годах общей физической теории фазовых переходов и критических явлений, а с другой стороны, с принципиальным пересмотром возможностей динамического подхода к описанию физических систем.

В начале XVIII века Лапласом была сформулирована динамическая концепция как универсальный подход к пониманию и описанию окружающего материального мира, которая получила название концепции лапласовского детерминизма, основанная на том, что какой бы сложной не была система, ее поведение можно принципиально предсказать точно, зная начальные условия и силы, действующие между ее составляющими частями. Эта концепция красной нитью проходит через всю классическую физику. Считается общепринятым представление о физике как о науке, имеющей дело с рядом точно решаемых динамических задач. Успех ньютоновской механики в описании и предсказании астрономических явлений в свое время выглядел чрезвычайно впечатляющим. Поэтому представлялось довольно естественным перенесение динамического подхода и на другие разделы физики. Однако практическое применение динамических методов к системам многих взаимодействующих частиц оказалось совершенно

нереальным. Поэтому физика пошла по пути отказа от полного детерминированного описания многочастичных систем и перехода к неполному (частично детерминированному) описанию с использованием малого числа параметров. Но, тем не менее, идеология описания всегда была близка к динамической. Так, например, раздел физики, изучающий тепловые явления, недаром называется термодинамикой, так как он также построен по принципу динамики, то есть основан на некоторой системе уравнений, в принципе решаемых и дающих вполне определенное значение термодинамических величин. Статистическую физику (или как ее часто называют статистическую механику) можно в какой то мере рассматривать как особый вид динамики.

В квантовой физике появляется принципиально новое понятие вероятностного предсказания поведения системы. Но и в квантовой теории сказывается влияние динамического подхода. Это проявляется хотя бы в том, что этот раздел физики чаще всего называют квантовой механикой. Вслед за А. Эйнштейном неоднократно предпринимались попытки объяснить вероятностный характер поведения квантовой системы на основе неполноты ее описания, то есть предположения о существовании скрытых динамических параметров, подчиняющихся более точной динамической теории.

В последние годы было убедительно показано не только то, что в квантовой теории принципиально не может быть скрытых локальных параметров, но и существенно изменились взгляды на классическую механику. Оказывается, что большая часть механических систем принципиально неинтегрируема. И дело даже не в том, что математики не умеют найти решение дифференциальных уравнений в конечном виде, а в том, что само поведение реальной динамической системы больше похоже на хаотическое, случайное. В физике появился новый термин - динамический хаос.

Так, например, до сих пор не получен ответ на вопрос об устойчивости солнечной системы, и специалисты склоняются к тому, что долгосрочный прогноз ее поведения невозможен. Несмотря на то, что современные компьютеры позволяют успешно управлять космическими объектами, остается верным и то, что их траектории по истечении достаточно большого времени становятся непредсказуемыми. Похожие проблемы возникают и в других областях. Невозможность адекватного представления о характере движения заряженных частиц в системе магнитных зеркал является главной причиной того, что физики до сих пор не смогли решить проблему управляемого термоядерного синтеза.

Первая мина, которая была заложена Больцманом под концепцию лапласовского детерминизма, связана с принципиальным противоречием между **динамикой и необратимостью**. Динамический подход к описанию макроскопических систем, состоящих из большого числа взаимодействующих частиц (атомов, молекул и т.д.), наталкивается на ряд принципиальных трудностей. Это связано не только с тем, что не представляется возможным решение большого числа динамических уравнений, определяющих временную эволюцию системы, но и с тем, что характер поведения макроскопической системы в целом, системы, состоящей из достаточно большого числа частиц, принципиально не согласуется с динамическим характером поведения составляющих ее частиц. С точки зрения микроскопического динамического рассмотрения все процессы, протекающие в макроскопической системе, могут быть обратимы, в то время как реальное поведение макроскопических систем показывает, что не все процессы являются обратимыми.

Поясним это на следующем примере. Представим, что газ в начальный момент времени занимает одну половину объема, разделенного перегородкой (рис. 2.1а). Если убрать перегородку, то через некоторый промежуток времени t газ займет весь объем и, как нам подсказывает опыт и здравый смысл, уже никогда самопроизвольно даже на мгновение не соберется в исходной половине (рис. 2.1в). Более того, из термодинамики хорошо известно, что нужно затратить определенную энергию в виде совершения работы сжатия газа, для того, чтобы вернуть газ в исходное состояние. Зададимся вопросом – можно ли исходя из динамического подхода объяснить необратимое поведение многочастичной системы? Динамический подход предполагает, что для любых начальных значений $q_1(0), \dots, q_N(0), p_1(0), \dots, p_N(0)$ можно однозначно определить координаты

$q_i(t)$ и импульсы $p_i(t)$ каждой i -ой молекулы газа, которые они будут иметь по истечению соответствующего промежутка времени t , решив систему динамических уравнений Гамильтона

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_N) \quad (2.1)$$

с начальными условиями $[q_i(0), p_i(0)]$. Здесь $H(p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N)$ - функция Гамильтона, т.е. полная энергия системы, представленная как функция импульсов и координат в виде суммы кинетической энергии и потенциальной энергии взаимодействия частиц газа. Временную эволюцию многочастичной системы можно представить как движения изображающей точки вдоль одномерной кривой в $6N$ -мерной прямоугольной (декартовой) системе координат (так называемом фазовом пространстве), по осям которой отложены проекции координат q_i и импульсов p_i каждой из N частиц рассматриваемой системы. На рис. 2.2 условно показаны траектории временной эволюции системы для различных начальных значений $q_i(0), p_i(0)$. Пусть для рассматриваемого примера область A_0 фазового пространства соответствует всем возможным начальным значениям, когда газ занимает одну половину объема.

Очевидно, что число таких начальных значений $[q_i(0), p_i(0)]$ чрезвычайно велико. Столь же велико число микросостояний $[q_i(t), p_i(t)]$, составляющих область A_t , которая является результатом динамической эволюции области A_0 . Более того, согласно теореме Лиувилля, доказательство которой будет дано в одном из следующих разделов, объемы областей A_0 и A_t равны. В соответствии с соотношением неопределенности Гейзенберга можно ввести минимальный физический объем фазового пространства, приходящийся на одно микросостояние, равный h^{3N} , где $h=6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, и, таким образом, всегда иметь возможность говорить о безразмерной мере фазового пространства динамической системы– числе микросостояний данной макроскопической системы.

Опять же исходя из нашего опыта и здравого смысла, а также считая, что динамическое описание правильно отражает поведение многочастичных систем, мы можем заключить, что по истечении достаточно большого промежутка времени t газ займет весь предоставленный ему объем. Среди множества всех микросостояний, отвечающих макросостоянию ν на рис. 2.1, есть большое число микросостояний $[q_i(t), p_i(t)]$, которые соответствуют начальным состояниям $[q_i(0), p_i(0)]$, определяющим начальное макросостояние газа (рис. 2.1а)

Рассмотрим теперь динамическую эволюцию газа, занимающего весь предоставленный объем, взяв в качестве начального состояния, микроскопическое состояние, характеризующееся следующим набором значений импульсов и координат:

$$[q_i^*(0) = q_i(t), p_i^*(0) = -p_i(t)],$$

т.е. любое из полученных выше решений, только с измененными на противоположные значениями импульсов всех частиц. Тогда если предположить, что динамическое описание применимо к данной макроскопической системе, то через промежуток времени t координаты и импульсы молекул газа в силу обратимости динамических уравнений Гамильтона должны принять значения $q_i(0)$ и $-p_i(0)$. Таким образом, мы приходим к выводу, что существует очень большое число микросостояний газа, определяемых описанным выше способом, которые, согласно динамическому предсказанию, через определенный момент времени t должны приводить к макросостоянию, когда газ может самопроизвольно собраться в одной половине объема. Из этого мысленного эксперимента следует, что динамическое описание поведения многочастичной системы противоречит ее реальному поведению. Ни при каких начальных условиях газ не может самопроизвольно занять только часть предоставленного ему объема.

Проблема вывода эмпирических необратимых уравнений, описывающих эволюцию макроскопических многочастичных систем, из обратимых микроскопических уравнений является одной из фундаментальных проблем теоретической физики.

Более ста лет идет дискуссия по этому вопросу, то на время затихая, то вновь разгораясь. Проблема необратимости связана с именами таких великих ученых, как В.Томсон, Дж.К.Максвелл, Р.Клаузиус, Г.Гельмгольц, Л.Больцман, М.Планк, А.Пуанкаре, Дж.В.Гиббс,

А.Эйнштейн, М.Смолуховский, П.Эренфест, Дж. фон Нейман, М.Борн, В.Паули, Л.Онсагер, Э.Хопф, Дж.Д.Биркгоф, Н.Н.Боголюбов, Р.Кубо, Л.Ван-Хов, Н.С.Крылов, Л.Д.Ландау. Основной прагматический вывод, который разделяют все, состоит в том, что коллективное поведение многочастичной макроскопической системы представляется качественно новой формой движения вещества, не сводящейся к чисто механическому движению, и его описание нужно строить не на основе детерминированных динамических подходов, а на вероятностных статистических моделях. Основные закономерности поведения макросистем описываются методами термодинамики и статистической механики.

Хаотическое поведение могут проявлять не только консервативные системы, т.е. системы у которых энергия сохраняется, но и диссипативные системы. В гамильтоновых системах, для которых справедлива теорема Лиувилля о постоянстве фазового объема, хаотичность поведения проявляется в том, что начальное состояние ансамбля систем, непрерывно заполняющее некоторую локально ограниченную область фазового пространства, с течением времени сложным образом деформируется как бы “прорастая” и заполняя все фазовое пространство. Так как фазовый объем при этом сохраняется, то со временем исходная компактная область начальных состояний ансамбля превращается в рыхлый запутанный клубок множества нитей - фазовых траекторий отдельных систем ансамбля. При этом близкие начальные состояния экспоненциально быстро расходятся друг от друга с течением времени.

В диссипативных системах фазовый объем с течением времени сокращается и в самом простом случае система стремится к состоянию равновесия, а фазовая траектория имеет вид устойчивого фокуса. Если диссипативная система является открытой и извне в систему поступает энергия, то фазовый портрет системы может иметь вид предельного цикла (система испытывает колебания), а может перейти в режим сложного стохастического движения, которое называется странным аттрактором. Таким образом, фазовые траектории диссипативных систем соответствуют аттракторам - равновесию, периодическим колебаниям или странному аттрактору.

В открытых диссипативных системах со многими аттракторами может развиваться процесс упорядочения или самоорганизации, что означает появление порядка в первоначально однородной системе.

При рассмотрении процессов пространственно-временного упорядочения в открытых диссипативных системах, находящихся в сильно неравновесном состоянии, И.Пригожин ввел термин «диссипативные структуры». Дальнейшее развитие теории диссипативных структур и неравновесных фазовых переходов позволило не только проследить глубокую аналогию с теорией равновесных фазовых переходов, но и дать более обобщенное толкование критических явлений.

Фазовые переходы и критические явления.

Фазовые переходы, связанные с появлением в физической системе упорядочения, всегда были представлены как традиционный раздел классической термодинамики и статистической физики. Они имеют место в самых различных физических системах, и их общая черта – это переход от одной степени упорядочения к другой. Например, ферро- и антиферромагнетизм – упорядочение расположения магнитных моментов, сегнетоэлектричество – упорядочение электронных состояний, сверхтекучесть – упорядочение атомов гелия и т.д. В теории фазовых переходов чрезвычайно плодотворным оказался подход, предложенный Л.Д. Ландау для количественной характеристики степени упорядоченности системы, путём введения параметра порядка

Простой термодинамический подход, иллюстрирующий общую закономерность перехода к упорядоченному состоянию при изменении температуры, сводится к сравнению энтропии и внутренней энергии системы. Энтропия S связана со степенью беспорядка, и чем больше возможных микросостояний (конфигураций – пространственных и энергетических) имеет система, тем больше ее энтропия. Внутренняя энергия E системы минимальна, как правило, при упорядоченном расположении частиц.

Термодинамическая устойчивость системы при постоянном ее объеме в зависимости от температуры определяется минимумом свободной энергии $F = E - TS$. Следовательно, при

высоких температурах отрицательное второе слагаемое в F существеннее первого, и минимум свободной энергии соответствует неупорядоченному состоянию. При низких температурах, наоборот, минимум свободной энергии связан с минимумом внутренней энергии, т.е. с упорядоченным расположением частиц. Компромисс энергетического и энтропийного факторов и определяет температуру упорядочения. Однако оказывается, что эта температура, если ее выразить в энергетических единицах, одного порядка с энергией межчастичного взаимодействия.. Это обуславливает основную теоретическую сложность проблемы фазовых переходов. Поскольку других величин размерности энергии в задаче нет, то не удастся ввести малый параметр, так необходимый в любой физической задаче, когда ее невозможно решить точно.

Наблюдаемые общие закономерности упорядочения у совершенно несхожих физических систем, позволяют предположить, что конкретный вид межчастичного взаимодействия может быть несущественным с точки зрения определения характера поведения различных термодинамических параметров вблизи точки фазового перехода. Следующий шаг – учет межчастичного взаимодействия в рамках теории среднего или “самосогласованного” поля. “Самосогласование” сводится к тому, что частица (молекула, атом и т.п.) считается находящейся в некотором усредненном поле, создаваемом другими такими же частицами, и, в свою очередь, сама частица создает поле для других частиц. Этот подход приводит к нелинейному уравнению для определения параметра порядка системы, в котором температура является параметром, определяющим характер его решения. Например, для магнитного фазового перехода при $T > T_c$ (T_c – точка Кюри) возможно только нулевое значение параметра порядка (намагниченности системы), а при $T < T_c$ уравнение теории среднего поля допускает два ненулевых решения, которые соответствуют двум возможным направлениям вектора намагниченности.

Однако вблизи точки фазового перехода теория среднего поля несправедлива в силу усиления флуктуаций. Принципиально новым подходом к описанию фазовых переходов и критических явлений стала скейлинговая теория, основанная на гипотезе масштабного подобия критических флуктуаций.

Цель данного курса лекций - рассмотреть с единой точки зрения процессы перехода от неупорядоченного состояния к упорядоченному и обратно в различных системах. В основном наше внимание будет обращено к многочастичным физическим системам, то есть системам, которые изучает термодинамика и статистическая физика. Как уже отмечалось выше, одним из примеров изменения порядка в физических системах являются фазовые переходы. **Первая часть данного курса лекций посвящена проблеме равновесных фазовых переходов и критических явлений. Основой для их рассмотрения является классическая термодинамика и статистическая механика, краткий экскурс в которые приведен во второй лекции.**

Во Второй части курса рассматриваются процессы самоорганизации в открытых системах, неравновесные фазовые переходы и диссипативные системы.

Рассмотрим несколько примеров модельных систем, иллюстрирующих идеи порядка и беспорядка в структуре вещества, и начнём с наиболее хорошо известных примеров.

Газ Ван-дер-Ваальса.

Одно из наиболее известных уравнений состояния для N взаимодействующих между собой молекул газа, занимающих объем V при температуре T имеет вид

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (1.1)$$

где P - давление, a и b - константы Ван-дер-Ваальса, характеризующие соответственно межмолекулярное притяжение и отталкивание. Нестрогий феноменологический вывод уравнения Ван-дер-Ваальса можно найти в школьном учебнике физики. Более строгий вывод с обоснованием принимаемых допущений будет подробно рассмотрен в лекции 4. Здесь отметим лишь, что

межмолекулярное взаимодействие в уравнении состояния (1.1) учитывается в рамках теории самосогласованного поля.

Рассмотрим зависимость удельного объема $v = V/N$ от давления при заданном значении температуры.

$$\frac{V}{N} = f(P, T) \tag{1.2}$$

Ясно, что удельный объем в данном случае может служить параметром, характеризующим фазовый переход газ-жидкость. Вводя безразмерные переменные

$$p = \frac{P}{P_{кр}} \quad v = \frac{V}{NV_{кр}} \quad \tau = \frac{T}{T_{кр}}$$

$$T_{кр} = \frac{8a}{27b} \quad v_{кр} = 36b \quad P_{кр} = \frac{a}{27b^2}$$

которые нормированы на соответствующие значения давления, объема и температуры в критической точке газ-жидкость, после соответствующего преобразования (1.1) получим следующее уравнение:

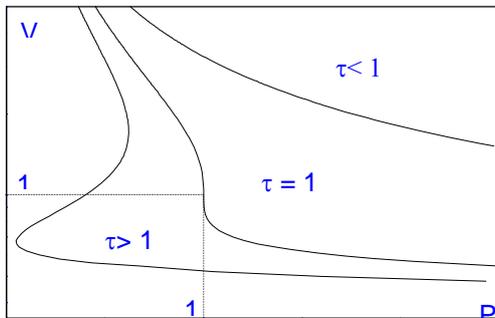
$$3pv^3 - (p + 8\tau)v^2 + 9v - 3 = 0, \tag{1.3}$$

решение которого дает искомую зависимость (1.2).

На рис. 1.1 показан характерный вид зависимостей $v = f(p, \tau)$. При $\tau > 1$ каждому заданному значению давления соответствует одно единственное значение удельной плотности. Это означает, что при $T > T_{кр}$ есть только одно фазовое состояние газа. При $\tau < 1$ график функции $f(p, \tau)$ приобретает S-образный вид, в точках p_1 и p_2 изотермическая сжимаемость

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)$$

обращается в бесконечность, что, в частности, определяет ее сингулярное поведение.



обращается в бесконечность, что, в частности, определяет ее сингулярное поведение.

Каждому промежуточному значению p между p_1 и p_2 соответствует три возможных значения удельного объема системы $v_1 < v_2 < v_3$, из которых одно v_2 не имеет физического смысла, т.к. соответствует отрицательной сжимаемости, а два других определяют жидкое и газообразное состояния системы. Значение давления, при котором происходит фазовый переход для

данной температуры, определяется правилом равных площадей Максвелла (см. рис. 1.1 и лекцию 4).

Магнитный фазовый переход. Точка Кюри.

Рассмотрим пример перехода ферромагнетика из парамагнитного состояния в ферромагнитное состояние. Связь между намагниченностью m и внешним магнитным полем h согласно теории Кюри-Вейсса (более подробно см. лекцию 4) определяется нелинейным уравнением

$$m = th \left(\frac{h + m}{\tau} \right),$$

где $\tau = T/T_c$ – приведенная температура, а T_c – точка Кюри.

В нулевом магнитном поле $h=0$ при $\tau > 1$ уравнение (1.4) имеет только одно нулевое решение $m=0$, а при $\tau < 1$ – два симметричных отличных от нуля ($m \neq 0$) решения.

На рис. 1.2 показан вид функции

$$m = f(h=0, \tau)$$

Точка $\tau = 1$ (или $T=T_c$) является характерным примером так называемой точки бифуркации, т.е. переходу из области значений управляющего параметра (в данном случае температуры), отвечающей единственному решению уравнения, определяющего значение параметра порядка (в данном случае намагниченности), в область двух возможных значений параметра порядка.

Следует отметить, что в самой макроскопической модели никак не заложено, какое конкретно решение уравнения (1.4) будет реализовано при охлаждении парамагнитного вещества ниже точки Кюри, когда вещество начинает вести себя как ферромагнетик.

$$\frac{M}{M_0} = th \left[\frac{\mu H}{2T} + \frac{M}{T/T_c} \right] \quad (1.4)$$

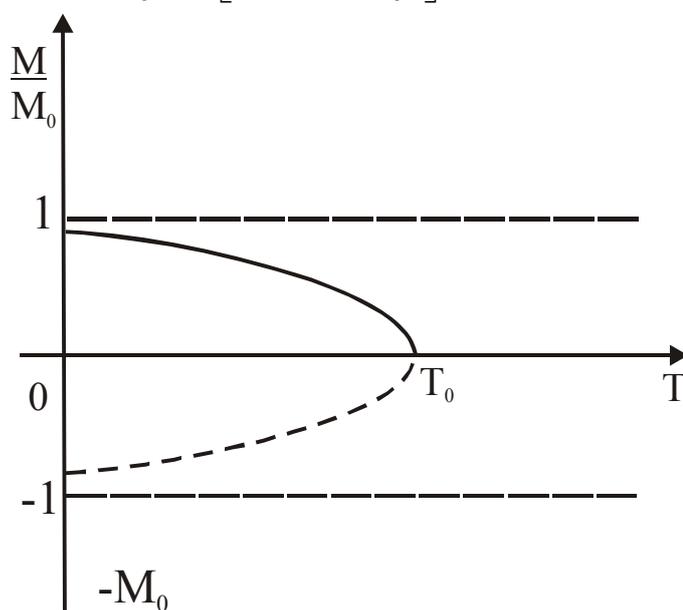


Рис.1.2.

Процесс горения в открытой системе.

Предположим, что в некоторой ячейке (реакционном объеме) может происходить экзотермическая химическая реакция



характеризующаяся зависящей от температуры константой скорости $k(T)$ и тепловым эффектом Q .

Скорость выделения тепла при постоянной концентрации вещества $[A]$, которая поддерживается за счет непрерывного притока от внешнего источника, определяется формулой

$$q(T) = \frac{dQ}{dt} = k(T)[A] = [A]k_0 e^{-\frac{E_a}{T}} \quad (1.6)$$

Здесь используется обычное выражение для константы скорости химической реакции, где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации реакции.

Выделяющееся в результате реакции тепло расходуется на нагрев ячейки, а также имеет место теплообмен между ячейкой и окружающей средой. Тогда изменение температуры ячейки будет определяться следующим уравнением

$$\frac{dT}{dt} = f(T) = q(T)C - \gamma(T - T_1) = ACk_0 e^{-\frac{E_a}{T}} - \gamma(T - T_1) \quad (1.7)$$

где C - теплоемкость ячейки, γ - коэффициент теплопроводности, T_1 - температура среды.

В зависимости от значения параметров возможны три различных ситуации (рис.1.3). Одна из них отвечает отсутствию горения (рис. 1.3а), $T=T_1$, воспламенение невозможно, единственное стационарное состояние. Другая ситуация соответствует установившемуся стационарному режиму горения $T=T_3$, и избыточное тепло, выделяющееся в результате реакции, отводится в окружающую среду (рис. 1.3в). И наконец, возможна ситуация, когда уравнение $f(T)=0$ имеет три решения $T_1 < T_c < T_3$ (рис. 1.3б). Состояния $T=T_1$ - отсутствие горения и $T=T_3$ - самовоспламенение являются стационарными, и оба устойчивы относительно малых возмущений. Однако достаточно большие возмущения могут приводить к переходу между этими состояниями и возникновению бистабильного режима.

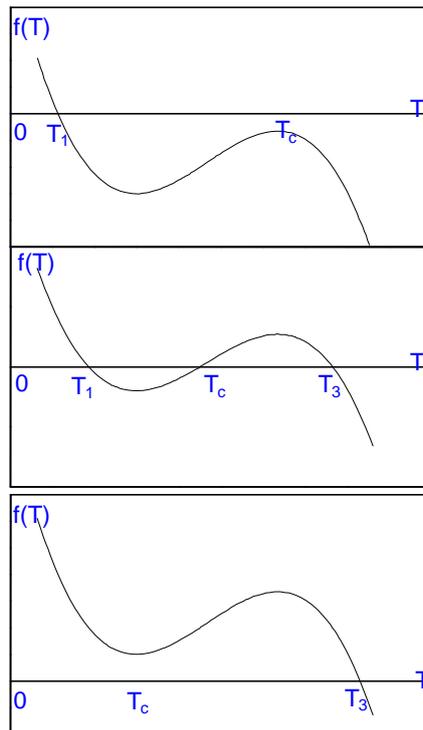


Рис.1.3.

Ячейка может находиться либо при температуре T_1 (горение отсутствует), либо при температуре T_3 - стационарное горение, при котором все выделяющееся тепло отводится в среду.

Модель Шлёгеля

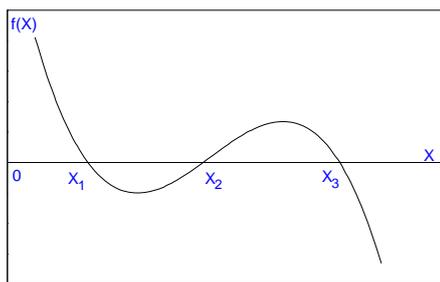
Рассмотрим гипотетическую схему химических превращений,



происходящих при постоянных значениях концентраций веществ A и B . Тогда кинетическое уравнение для изменения во времени концентрации вещества X имеет вид:

$$dX/dt = k_1 A X^2 - k_2 X^3 - k_3 X + k_4 B = f(X) \quad (1.9)$$

Функция $f(X)$, стоящая в правой части уравнения (1.9), является кубическим полиномом. Поэтому при определенном соотношении констант k_i

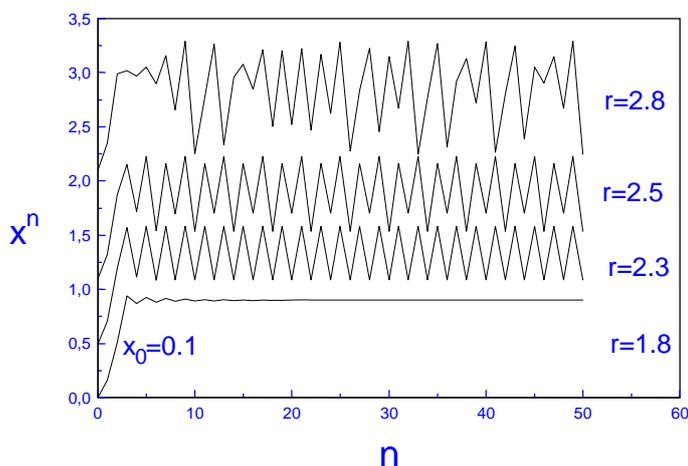


возможно одновременное существование трех стационарных значений концентрации вещества X (рис.1.4), два из них, X_1 и X_3 , отвечают устойчивым стационарным состояниям, а $X = X_2$ является неустойчивым. Кинетическое уравнение (1.9) записано в предположении равномерного пространственного перемешивания реагирующих веществ. В реальной системе пространственные локальные флуктуации концентрации могут

Рис. 1.4.

служить малыми возмущениями. Поэтому при этих условиях возникает бистабильный режим - колебания концентрации вещества X между двумя устойчивыми значениями X_1 и X_3 .

. Динамика Ферхюльста.



Рассмотрим динамику изменения численности популяции исходя из следующих предположений. Пусть x_0 - начальное значение численности популяции, а x_n - численность популяции через n лет. Тогда относительный прирост популяции будет

$$R = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_n}$$

Рис. 1.5.

Если $R = const$, то $x_{n+1} = f(x_n) = (1+R)x_n = (1+R)x_n = (1+R)^n x_0$. Пусть оптимальное значение численности популяции, которое соответствует ее равновесию со средой обитания $X_{opt} = 1$. Предположим, что относительный прирост популяции зависит от ее численности следующим образом

$$R_n = r(1-x_n),$$

где r - параметр роста

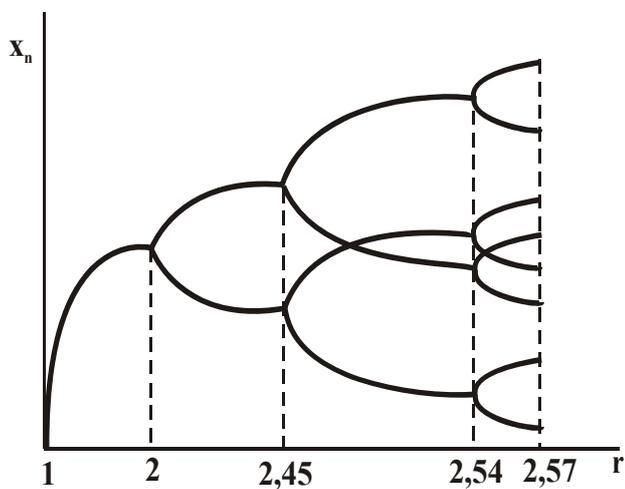
$$x_{n+1} = f(x_n) = r(1-x_n)x_n + x_n = (1+r)x_n - rx_n^2$$

Если начальное значение $x_0 = 0$ или $x_0 = 1$, то численность популяции со временем не изменяется, то есть $x_0 = 0$ и $x_0 = 1$ являются стационарными точками, причем $x_0 = 0$ неустойчивое состояние, если $r > 0$. Рассмотрим устойчивость состояния $x_0 = 1$. Пусть $x_n = 1 - \delta_n$, где δ_n - малое отклонение от состояния равновесия. Тогда

$$x_{n+1} = (1-r)(1 - \delta_n) - r(1 - \delta_n)^2 \sim (1+r) - (1+r) \delta_n - r + 2r\delta_n = 1 - (1-r) \delta_n$$

То есть $\delta_{n+1} \sim (1-r) \delta_n$ и $x_{n+1} = 1 - \delta_{n+1}$

Если $r < 2$, то $|\delta_{n+1}| < |\delta_n|$ и состояние системы устойчиво. При $2 < r < \sqrt{6} = 2,449$ происходят осцилляции между двумя состояниями (рис. 1.5). При $\sqrt{6} < r < 2,570$ динамическое поведение системы представляет собой периодическое чередование четырех различных значений численности популяций, а $r > 2,570$ то поведение системы становится хаотичным (рис. 1.5).



В данном примере мы имеем дело с последовательными бифуркациями (рис. 1.6). При изменении параметра r сначала происходит одна бифуркация ($r=2$), затем при $r = \sqrt{6}$ на каждой из двух ветвей появляется еще одна бифуркация.

Температура и энтропия как меры порядка и беспорядка в идеальных модельных системах.

Далее мы рассмотрим две идеальные физические модельные системы – идеальный газ и идеальная спиновая система и на примере этих систем посмотрим, какой смысл для этих систем имеют две фундаментальные величины – температура и энтропия с точки зрения порядка и беспорядка.

- В чём отличие идеального газа и газа Больцмана-Гиббса?

Идеальный газ – это система, состоящая из N частиц (подразумевается, что это атомы или молекулы), находящихся в объёме V . Считается, что частицы являются материальными точками, движущимися по законам классической механики, и между собой не взаимодействуют, т.е. их энергия имеет кинетический характер, но при этом, не смотря на то, что каждая отдельная частица может иметь практически любое значение энергии, в целом система всегда самопроизвольно приходит в состояние термодинамического равновесия, независимо от начального распределения частиц по энергиям. Это означает, что в идеальном газе существует определённое взаимодействие (вопрос только в том, что это взаимодействие из себя представляет), благодаря которому система всегда приходит к термодинамическому равновесию. Формально можно поступить таким образом – постулировать, что для идеального газа в состоянии термодинамического равновесия выполняется следующее уравнение:

$PV = NT$	$E = \frac{3}{2} NT$
-----------	----------------------

где E – внутренняя энергия идеального газа, P – давление газа, T – температура.

Случайные величины и процессы.

Случайной величиной A будем называть такую величину, значения которой не определены строго детерминированным образом в рамках рассматриваемой модели. При этом предполагается, что известна область возможных значений величины A и априорная вероятность некоторого элементарного события (или нескольких независимых элементарных событий), которое положено в основу математической или физической модели случайной величины A .

Простейшим примером является событие с двумя возможными исходами, априорные вероятности которых равны соответственно ω и $1-\omega$. Рассмотрим случайную величину A , которая может принимать целочисленные значения $n = 0, 1, \dots, N$, определяющие число одного из исходов (например, исхода, который имеет вероятность ω), определённого выше элементарного события в серии из N испытаний. Функция распределения вероятности случайной величины A представляется биномиальным распределением (распределением Бернулли)

$$\rho(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \omega^n (1-\omega)^{N-n}$$

Другим хорошо известным распределением, которое также можно получить, основываясь на введённом выше элементарном событии с двумя исходами, является распределение Пуассона:

$$\rho(n) = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} \quad n = 0, 1, \dots, \infty$$

Это распределение в частности описывает флуктуации числа частиц идеального газа в заданном объёме.

Чрезвычайно важным предельным случаем рассмотренных выше моделей является их распространение на случайную величину A , принимающую непрерывный ряд значений x на всей действительной числовой оси. Плотность вероятности её распределения задаётся функцией Гаусса или так называемым нормальным распределением

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\tau^2}} \quad -\infty < x < +\infty$$

Величина $\langle x \rangle$ называется математическим ожиданием или, что то же самое, средним значением случайной величины A , а τ^2 - дисперсией или средне-квадратным отклонением:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx \quad \tau^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx$$

ДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Что такое динамическая система?

Можно сказать, что это есть идеализированная модельная система, соответствующая реальной физической, химической и др. системам, состояние которой задаётся набором, как правило, конечного числа динамических переменных x_i , $i = 1 \dots n$, временная эволюция которых задаётся системой уравнений¹, которые позволяют находить значения динамических переменных в любой момент времени t , причём для каждого набора начальных значений $x_1(0), \dots, x_n(0)$ существует единственное решение $x_i(t)$.

¹ Это может быть система дифференциальных или интегральных уравнений, а также разностных уравнений с непрерывным и дискретным временем.

Рассмотрим пример динамической системы, которая описывается системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \dots, x_n), i = 1, \dots, n \quad (1)$$

Если все функции f_i являются аналитическими и не имеют общего множителя, то согласно теореме Коши уравнения (1) имеют единственное решение, удовлетворяющее начальным условиям.

Множество всех возможных состояний динамической системы образуют фазовое пространство, в котором временная эволюция системы изображается фазовыми траекториями, а совокупность всех возможных состояний в заданный момент времени характеризуется величиной фазового объёма. Для консервативных систем фазовый объём сохраняется, для диссипативных - нет.

Стационарных состояний динамической системы и их устойчивость.

Несмотря на кажущуюся простоту и детерминированность динамических систем, их поведение может оказаться не только достаточно сложным и запутанным, но подчас непредсказуемым и хаотическим. Это связано с тем, что в ряде случаев имеет место потеря устойчивости решения системы (1). Анализ устойчивости динамической системы строится на исследовании влияния малых отклонений на решения уравнений (1). Рассмотрим сначала устойчивость стационарных состояний, т.е. состояний, удовлетворяющих системе алгебраических уравнений.

$$f_i(x_1^{(s)}, \dots, x_n^{(s)}) = 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

Точки фазового пространства, отвечающие стационарным состояниям системы, называют особыми точками фазового пространства, все остальные точки называют обыкновенными или регулярными точками фазового пространства.

Устойчивость стационарных состояний определяется характером изменения во времени малых отклонений,

$$\delta x_i = x_i - x_i^{(s)}$$

которые удовлетворяют следующей системе линейных дифференциальных уравнений.

$$\frac{d(\delta x_i^{(s)})}{dt} = \sum_{j=1}^n a_{ij}^{(s)} \delta x_j^{(s)} \quad a_{ij}^{(s)} = \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{x_j = x_j^{(s)}} \quad (3)$$

Решения системы (3) можно представить в виде

$$\delta x_i^{(s)}(t) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} e^{\lambda_j^{(s)} t} \quad (4)$$

где ε_{ij} пропорциональна величинам начальных отклонений $\delta x_i^{(s)}(0), \dots, x_i^{(s)}$ - числа Ляпунова, которые находятся из решения векового уравнения.

$$\det \left| a_{ij}^{(s)} - \delta_{ij} \lambda_i^{(s)} \right| = 0 \quad (5)$$

δ_{ij} - символ Кронекера. Стационарное состояние $(x_1^{(s)}, \dots, x_n^{(s)})$ является устойчивым, если для всех $i = 1, \dots, n$ выполняется условие $Re \lambda_i^{(s)} < 0$. Если хотя бы для одного из чисел Ляпунова $Re \lambda_i^{(s)} > 0$, то стационарное состояние будет неустойчивым. Если среди чисел Ляпунова есть такие, что $Re \lambda_k^{(s)} = 0$, то состояние называется нейтральным и для анализа устойчивости нужно рассмотреть члены более высокого порядка.

Теперь рассмотрим характер поведения фазовых траекторий произвольной динамической системы в фазовом пространстве вблизи особых точек. Через каждую обыкновенную точку фазового пространства может проходить только одна траектория. В особых точках траектории могут пересекаться, однако в силу однозначности решения уравнений (1) ни одна траектория, исходящая в момент времени t_0 из регулярной точки фазового пространства не может достигнуть особой точки $x^{(s)}$ за конечное время. Действительно, предположим обратное, т.е. что траектория, исходящая из некоторой точки в момент времени t_0 к моменту времени $t_1 > t_0$ достигла особой точки $x^{(s)}$. Тогда, так как стационарная точка $x^{(s)}$ является решением уравнения (1) для любого момента времени, в том числе и для момента времени t_1 , то получается, что точке $x^{(s)}, t_1$ соответствуют две траектории.

Рассмотрим пример динамической системы с одной степенью свободы. Фазовое пространство одномерной динамической системы изображается прямой линией. Пусть

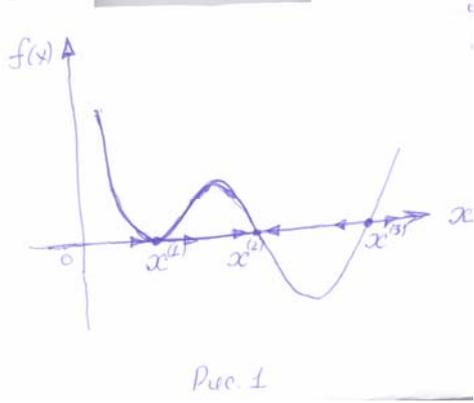


Рис. 1

это будет ось абсцисс на рис. 1. Предположим, что система имеет три особые точки $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}$, а функция $f(x)$ имеет вид, представленный на рис. 1. Линеаризуем дифференциальное уравнение вблизи особых точек

$$\frac{d(\delta x)}{dt} = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x^{(s)}} \delta x$$

и получим три разных значения для показателей Ляпунова.

$$\lambda_1^{(1)} = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x^{(1)}} = 0 \quad \lambda_1^{(2)} = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x^{(2)}} < 0 \quad \lambda_1^{(3)} = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x^{(3)}} > 0$$

Таким образом, траектории, начинающиеся вблизи особой точки $x^{(2)}$, экспоненциально сходятся, а вблизи $x^{(3)}$ - экспоненциально расходятся. Для выяснения характера поведения фазовых траекторий вблизи особой точки $x^{(1)}$ нужно привлечь нелинейные члены разложения функции $f(x)$.

$$\frac{d(\delta x)}{dt} = a(\delta x)^2 \quad a = \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=x^{(1)}} > 0$$

Получаем следующее решение

$$\delta x(t) = \frac{\delta x_0}{1 - a \delta x_0 t}$$

Таким образом, получается, что устойчивость состояния $x^{(1)}$ зависит от знака начального отклонения. Все траектории, которые начинаются справа от точки $x^{(1)}$, расходятся ($\delta x > 0$), а слева от точки $x^{(1)}$ - сходятся.

Очевидно, что этими тремя случаями исчерпываются все возможные типы особых точек одномерных динамических систем: 1) $\lambda < 0$ - ассиметрически устойчивое состояние, 2) $\lambda > 0$ - неустойчивое состояние, 3) $\lambda = 0$ - устойчивость зависит от знака δx .

Значительно большее разнообразие типов особых точек в двумерных системах. Нахождение чисел Ляпунова сводится в этом случае к решению квадратного уравнения и мы приходим к шести возможным типам особых точек (рис. 2):

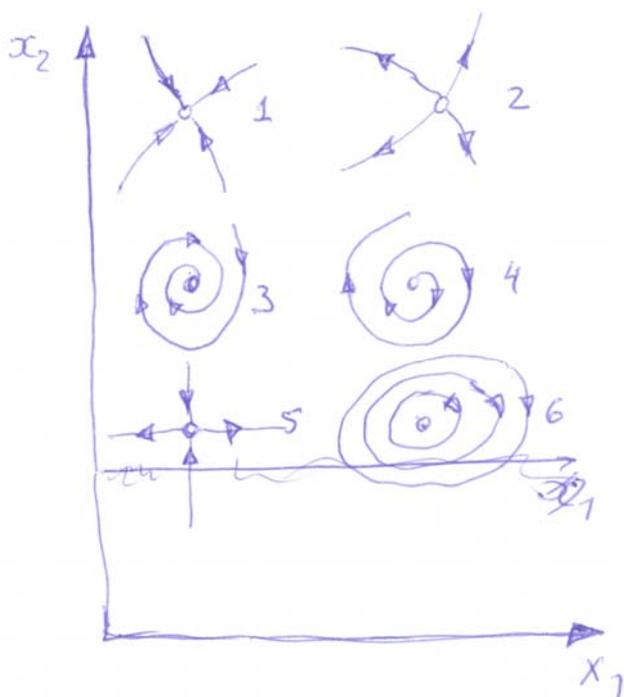


Рис. 2.

Таблица 1

- | | |
|--|---|
| 1) устойчивый узел | $\operatorname{Re} \lambda_1 < 0 \quad \operatorname{Re} \lambda_2 < 0$ |
| | $\operatorname{Im} \lambda_1 = \operatorname{Im} \lambda_2 = 0$ |
| 2) неустойчивый узел | $\operatorname{Re} \lambda_1 > 0 \quad \operatorname{Re} \lambda_2 > 0$ |
| | $\operatorname{Im} \lambda_1 = \operatorname{Im} \lambda_2 = 0$ |
| 3) устойчивый фокус | $\operatorname{Re} \lambda_1 < 0 \quad \operatorname{Re} \lambda_2 < 0$ |
| | $\operatorname{Im} \lambda_1 \neq 0 \quad \operatorname{Im} \lambda_2 \neq 0$ |
| 4) неустойчивый фокус | $\operatorname{Re} \lambda_1 > 0 \quad \operatorname{Re} \lambda_2 > 0$ |
| | $\operatorname{Im} \lambda_1 \neq 0 \quad \operatorname{Im} \lambda_2 \neq 0$ |
| 5) Седловая точка (действительные части чисел Ляпунова имеют разные знаки) | $(\operatorname{Re} \lambda_1)(\operatorname{Re} \lambda_2) < 0$ |
| 6) центр | $\operatorname{Re} \lambda_1 = \operatorname{Re} \lambda_2 = 0$ |

Линеаризованную систему уравнений вблизи каждой особой точки можно представить в виде

$$\frac{dx_1}{dt} = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 \tag{6}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = a_{21}x_1 + a_{22}x_2$$

Исследование поведения фазовых траекторий вблизи особых точек удобно проводить, исключив время. Для этого, поделив первое уравнение системы (6) на второе, получим:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{a_{11}x_1 + a_{12}x_2}{a_{21}x_1 + a_{22}x_2} \tag{7}$$

Конечно, это уравнение не определяет значение производной dx_1/dx_2 в самой особой точке, но если детерминант $\operatorname{Det} a_{ik} \neq 0$, то можно доопределить эту производную в особой точке, но при этом особая точка всё равно будет точкой разрыва направлений движения во времени,

изображающей точки системы. Итак, полагая, что $Det a_{ik} \neq 0$ можно линейным преобразованием координат

$$p = p(x_1, x_2) \tag{8}$$

$$q = q(x_1, x_2)$$

привести уравнение (7) к одному из трёх видов

$$\frac{dp}{dq} = k \frac{p}{q} \quad \frac{dp}{dq} = \frac{p+q}{q} \quad \frac{dp}{dq} = \frac{q+kp}{kq-p} \tag{9}$$

Интеграл первого из уравнений (9) имеет общий вид

$$ap + |bq|^k = 0$$

Соответственно получаем четыре различных картины характера поведения фазовых траекторий вблизи особой точки (рис. 3)

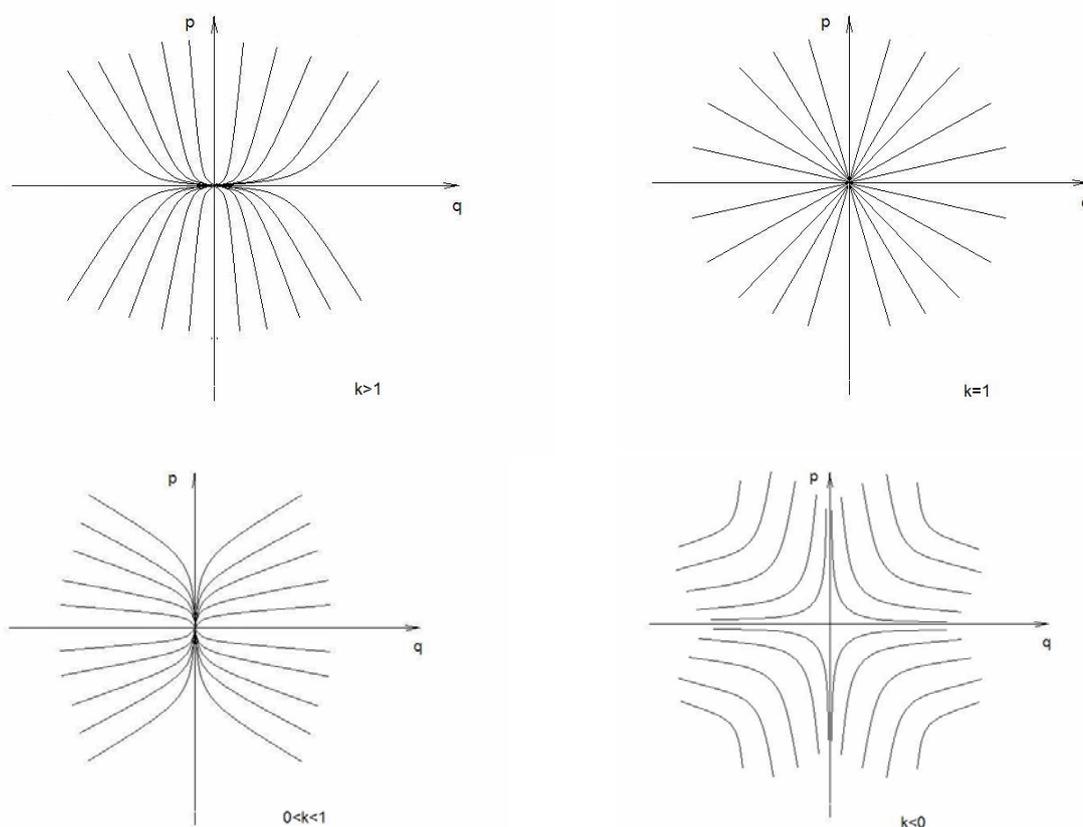


Рис. 3.

Первые три случая соответствуют узловой особой точке, а четвёртый – Седловой особой точке. Интеграл второго из уравнений (9) представляется в виде

$$bp = q(a + b \ln|q|) \tag{10}$$

при этом картина фазовых траекторий соответствует узловой особой точке и выглядит следующим образом (рис. 4(a))

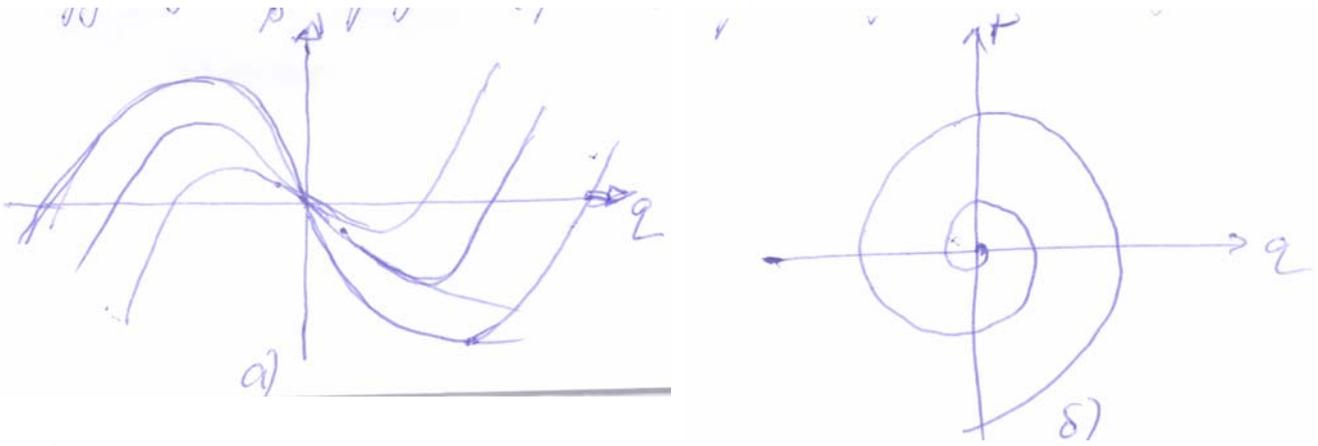


Рис 4.

И, наконец, интеграл третьего из уравнений (9) можно найти, перейдя к полярным координатам $p = \rho \sin \varphi$, $q = \rho \cos \varphi$. Сделав соответствующую замену переменных, получим (рис. 4 (б)).

$$\frac{d\rho}{d\varphi} = k\rho \qquad \rho = \text{const} \cdot e^{k\varphi} \qquad (11)$$

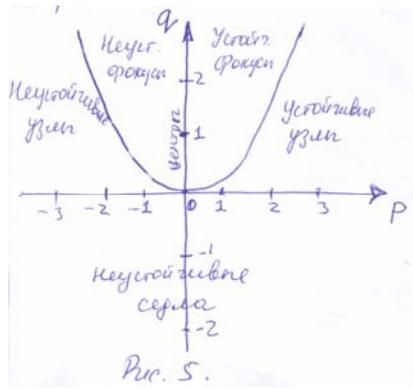
При $k > 0$ траектории по спирали раскручиваются по мере увеличения φ и изображающая точка «убегает» от особой точки, которая является фокусом, при $k < 0$ траектории наоборот асимптотически раскручиваются на фокус, при этом нет определённого направления, по которому изображающая точка приближается к фокусу. Если $k = 0$, то фазовые траектории образуют концентрические окружности с центром в особой точке.

Нужно заметить, что особая точка-центр может легко перейти в фокус, если к числителю и знаменателю линеаризованного уравнения добавить члены сколь угодно малого порядка. Это означает, что в случае особой точки типа «центр» поведения системы может существенно зависеть от членов более высокого порядка разложения функций $f_1(x_1, x_2)$ и $f_2(x_1, x_2)$.

Представим теперь, что функции $f_1(x_1, \dots, x_n, \mu_i)$ зависят от набора параметров μ_i , которые можно трактовать как меру внешнего воздействия на динамическую систему, т.е. взаимодействие системы с окружением. В этом случае характер поведения траектории системы также может зависеть от значений этих параметров, при этом непрерывное изменение параметров может приводить только лишь к количественному изменению траекторий, а в ряде случаев при достижении некоторых критических значений μ_i^{kp} могут происходить качественные изменения поведения траектории. На примере динамической системы с двумя степенями свободы рассмотрим критическую смену характера её стационарных состояний при изменении параметров μ_i . Нахождение критических значений параметров μ_i^{kp} можно **формулировать** следующим образом. Решение векового уравнения (12) можно записать в следующем виде:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \qquad (12)$$

где $p = -Sp a_{ij}$, $q = -Det a_{ij}$. Таким образом, изменение параметров μ_i мы формально представляем как изменение коэффициентов векового уравнения p и q . Тогда на плоскости (p, q) можно наглядно представить характер изменения стационарных состояний системы (рис. 5). Согласно таблице 1 легко видеть, что область, лежащая



внутри параболы $q > \frac{p^2}{2}$ будет соответствовать особым точкам типа «фокус» (за исключением положительной части оси oq , которая соответствует особым точкам типа «центр»), причём при $p < 0$ - неустойчивые фокусы, а при $p > 0$ - устойчивые фокусы.

С внешней стороны параболы $q < \frac{p^2}{2}$ и $q > 0$ находятся неустойчивые ($p < 0$) и устойчивые ($p > 0$) узлы. В нижней полуплоскости $q < 0$ лежат неустойчивые седла. Впоследствии мы рассмотрим на конкретных примерах как происходит критическое изменение характера стационарных состояний.

Общее исследование динамических систем с большим числом степеней свободы является не простой задачей. В ряде случаев это удаётся сделать. Есть несколько примеров специальных систем. Одним из наиболее известных является странный аттрактор Лоренца в 3-х мерной системе, который мы рассмотрим подробно позднее. Особым примером является многомерные гамильтоновы системы. Об этом мы тоже поговорим позднее.

Разрабатываются также различные приближённые методы анализа, в частности метод редукции, который состоит в том, что сложную многомерную систему сводят к более простой, меньшей размерности. Этот метод основывается на иерархии времён релаксаций различных степеней свободы динамической системы. В химической кинетике этот метод называется методом стационарных концентраций. Он сводится к следующему: все медленно и очень медленно меняющиеся переменные считаются постоянными и равными их начальным значениям. Между всеми быстро и очень быстро меняющимися переменными устанавливаются определённые соотношения, которые на рассматриваемом ограниченном промежутке времени не изменяются. Дифференциальные уравнения для этих переменных заменяют алгебраическими уравнениями. В результате число переменных, скорости изменения которых примерно равны и для их описания используются дифференциальные уравнения, уменьшаются.

Предположим, например, что такой быстро меняющейся переменной в системе уравнений (1) является x_1 . Тогда из уравнения

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \tag{13}$$

Выражаем стационарное значение x_1 через значения других медленно изменяющихся переменных.

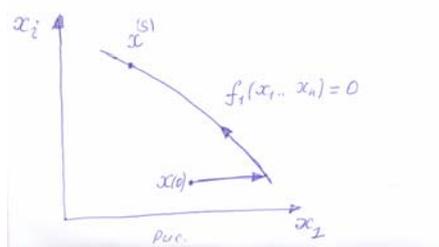


Рис. 6

На фазовой плоскости траектория движения динамической системы будет иметь вид, изображённый на рис. 6. Здесь $x(0)$ - начальная точка траектории, стартуя из которой система мгновенно перескакивает на траекторию, описываемую уравнением (13) и затем относительно медленно двигается к стационарной точке системы $x^{(s)}$. Необходимым условием возможности применения такой редукции системы является условие устойчивости стационарной точки $x^{(s)}$. В

качестве примера можно рассмотреть систему «лазер на красителе» (пример рассматривался на лекции и предлагался студентам для самостоятельного анализа в качестве контрольного задания).

Теперь несколько слов о критериях устойчивости самих траекторий динамической системы. Беря своё начало в любой неособой точке фазового пространства, траектория динамической системы может либо приближаться к какой-либо особой точке, либо уходить на бесконечность. Другой альтернативой является приближение траектории к замкнутым циклам, соответствующим периодическим движениям. Таким образом, фазовое пространство динамической системы можно разбить на области притяжения к той или иной особой точке или предельной замкнутой траектории системы. Границы этих областей называются **сепаратрисными** кривыми или сепаратрисными поверхностями фазового пространства.

Вопрос о критериях устойчивости траекторий динамической системы решается на основе теории А.М. Ляпунова об устойчивости решений системы дифференциальных уравнений (1), сформированной ещё в конце XIX века. Детали этой теории можно найти в любом учебнике дифференциальных уравнений. Не вдаваясь в подробности можно сказать, что суть её сводится к следующему. Траектория динамической системы $\tilde{x}_i(t)$ является устойчивой, если для любых начальных значений моментов времени t_0 и любых значений $\varepsilon > 0$ найдётся такая положительная конечная величина $\eta = \eta(\varepsilon, t_0)$, что любое возмущение начальной траектории, не превышающее этой величины

$$|\delta \tilde{x}_i(t_0)| < \eta$$

приведёт к отклонению возмущённой траектории от невозмущённой на величину не большую ε для любого $t > t_0$.

Примеры динамических систем

1. Бусинка на вертикальном кольце

Рассмотрим движение бусинки массы m , скользящей без трения под действием силы тяжести по вертикально расположенному тонкому кольцу радиуса a (рис. 1).

Сначала решим эту динамическую задачу векторным методом в декартовой системе координат (y, z) . На бусинку действуют две силы – сила тяжести mg и сила реакции кольца R , направленная к его центру (т.е. по радиусу кольца). Численное значение силы R определяется из условия, состоящего в том, что равнодействующая сил тяжести mg и реакции R должна быть направлена по касательной кольца. Легко получить, что $R = mg|\cos\varphi|$, и, соответственно, проекции R на оси координат равны $R_z = R\cos\varphi$, $R_y = -R\sin\varphi$. Записываем уравнения второго закона Ньютона

$$m\ddot{y} = R_y$$

$$m\ddot{z} = R_z - mg$$

и далее, принимая во внимание, что

$$y = a \sin \varphi \quad z = a(1 - \cos \varphi) \quad y^2 + (a - z)^2 = a^2$$

окончательно получаем

$$\ddot{y} + \omega_0^2 y \sqrt{1 - \frac{y^2}{a^2}} = 0$$

$$\ddot{z} + 2\omega_0^2 z \left(1 - \frac{z}{2a}\right) = 0$$

Решение этой же задачи систематическим методом в декартовой системе координат (y, z) сводится к следующему. Записываем функцию Лагранжа

$$L = \frac{m}{2}(\dot{y}^2 + \dot{z}^2) - mgz$$

и уравнение связи

$$y^2 - 2az + z^2 = 0$$

дифференциальная форма которого имеет вид

$$ydy + (z - a)dz = 0$$

В качестве обобщенной координаты будем использовать угол φ . Находим функцию Лагранжа

$$L(\varphi, \dot{\varphi}) = \frac{ma^2 \dot{\varphi}^2}{2} - mga(1 - \cos \varphi) \quad (1)$$

и затем записываем уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} - \frac{\partial L}{\partial \varphi} = 0$$

$$\frac{d}{dt} (ma^2 \dot{\varphi}) + mga \sin \varphi = 0$$

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 \sin \varphi = 0 \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения и $\omega_0^2 = g/a$ – квадрат круговой частоты малых колебаний $\varphi \ll 1$ бусинки, описываемых линеаризованным уравнением

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 \varphi = 0 \quad (3)$$

решение которого

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cos(\omega_0 t) \quad (4)$$

где φ_0 – начальное отклонение бусинки от положения равновесия $\varphi=0$ и предполагается, что $\varphi(0)=0$. Линеаризованное уравнение справедливо при условии $\varphi_0 \ll 1$, т.е. когда полная энергия бусинки $E \ll mga$.

Теперь перейдем к решению нелинейного уравнения (2). Для этого перепишем его в следующем виде:

$$\frac{d\dot{\varphi}}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\omega_0^2 \sin \varphi$$

$$\dot{\varphi} d\dot{\varphi} = -\omega_0^2 \sin \varphi d\varphi \quad (5)$$

Интегрируя (5), получаем уравнение

$$\frac{\dot{\varphi}^2}{2} = \omega_0^2 \cos \varphi + const \quad (6)$$

которое представляет собой так называемый интеграл уравнения (2), т.е. некоторую функцию $E(\dot{\varphi}, \varphi)$, которая сохраняется в процессе движения. Очевидно, что этот интеграл является полной энергией системы.

$$E = E(\dot{\varphi}, \varphi) = \frac{ma^2 \dot{\varphi}^2}{2} + mga(1 - \cos \varphi) = const \quad (7)$$

Если полная энергия $E < mga$, то уравнение (6) можно записать в виде

$$\dot{\varphi} = \omega_0 \sqrt{2(\cos \varphi - \cos \varphi_0)} \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет получить решение дифференциального уравнения (2) в квадратурах, в частности, найти выражение для периода колебаний нелинейного осциллятора

$$T = \frac{4}{\sqrt{2}\omega_0} \int_0^{\varphi_0} \frac{d\varphi}{\sqrt{\cos \varphi - \cos \varphi_0}} \quad (9)$$

однако вычислить интеграл (9) в элементарных функциях нельзя. Он сводится к эллиптическим функциям. Если $\varphi_0 \ll 1$, то можно получить выражения в виде ряда

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} \left(1 + \frac{1}{4} \sin^2 \frac{\varphi_0}{2} + \frac{9}{64} \sin^4 \frac{\varphi_0}{2} + \dots \right) \quad (10)$$

Первый член ряда соответствует линейному гармоническому осциллятору. Таким образом, для нелинейного осциллятора период колебаний зависит от энергии и при $E=2mga$, что соответствует $\varphi_0 = \pi$, обращается в бесконечность. Таким образом, нелинейный осциллятор, в отличие от линейного, теряет свойство изохронности колебаний.

Теперь рассмотрим поведение нелинейного осциллятора на фазовой плоскости $(\varphi, \dot{\varphi})$ и устойчивость его стационарных состояний.

2. Резонансный гармонический осциллятор, т.е. осциллятор, на который действует

$$\ddot{\varphi} + \omega_0^2 \varphi = \varepsilon \cos(\omega_0 t) \quad \text{периодическая сила с круговой частотой } \omega_0.$$

Для сколь угодно малого значения ε стационарная точка типа «центр» превращается в стационарную точку «фокус».

3. Диссипативный гармонический осциллятор

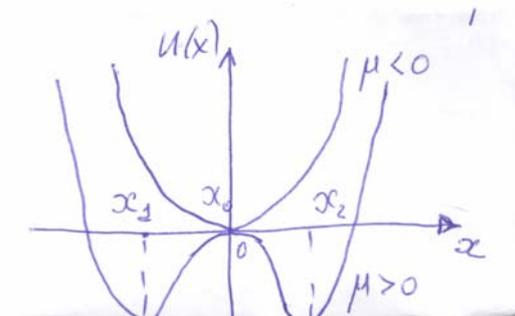
$$\ddot{\varphi} + 2\gamma\dot{\varphi} + \omega_0^2\varphi = 0$$

где γ - коэффициент трения.

$$\varphi(t) = A e^{-\gamma t} \cos\left(\omega_0 t \sqrt{1 - \left(\frac{\gamma}{\omega_0}\right)^2}\right) \quad 0 < \gamma < 1$$

4. Рассмотрим движение материальной точки в потенциальном поле

$$U(x) = x^4 - \mu x^2$$



Уравнение движения имеет вид

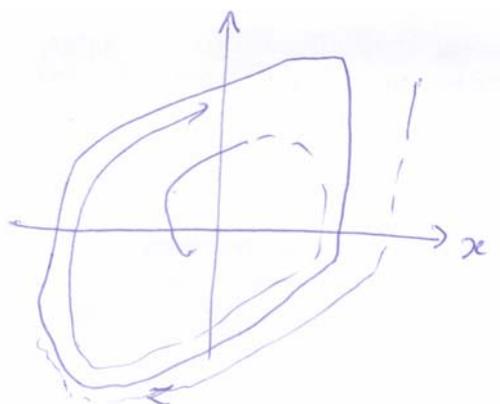
$$\ddot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -4x^3 + 2\mu x$$

Система при $\mu < 0$ имеет одну стационарную точку $x = 0$, которая является центром. При переходе μ от отрицательных значений к положительным центр $x = 0$ превращается в неустойчивое

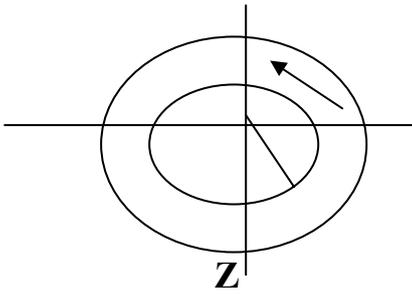
седло и появляются два новых центра $x_{1,2} = \pm\sqrt{\frac{\mu}{2}}$.

5. Нелинейный осциллятор Ван-дер-Поля.

$$\ddot{x} - a(1 - bx^2)\dot{x} + x = 0$$



Странный аттрактор Лоренца



X – скорость течения

Y – откл. темпер. от средней в точке $\varphi = \frac{\pi}{2}$

Z – откл. темпер. от средней в точке $\varphi = 0$

$$T(\varphi) = T_0(1 + Y \sin \varphi + Z \cos \varphi)$$

Считаем, что жидкость несжимаемая, т.е. X не зависит от Y . Запишем динамические уравнения, описывающие конвекцию, т.е. движение жидкости происходит под действием архимедовой силы (т.к. плотность жидкости зависит от температуры) и учтём вязкое трение.

$$\frac{dx}{dt} = cY - \beta X$$

Жидкость подогревается снизу и охлаждается сверху и допустим, что температура стенок равна.

$$T_s = T_0 + \frac{1}{2}(T_m - T_0)(1 + \cos \varphi)$$

$T(\varphi, t)$ – температура жидкости, усреднённая по поперечному сечению трубки

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\gamma(T - T_s) - \frac{v}{R} \frac{\partial T}{\partial \varphi}$$

γ – коэффициент теплообмена

v – скорость жидкости, которая не зависит от φ , т.к. считаем жидкость несжимаемой.

Пусть λ – коэффициент объёмного расширения жидкости $\delta\rho = \rho\lambda T$. Изменение плотности жидкости вызовет силу $-g\delta\rho$. Её проекция вдоль касательной трубки $-g\delta\rho \sin \varphi = -g\rho\lambda T \sin \varphi$

Можно сказать, что на жидкость в целом действует некоторая усреднённая по φ архимедова сила

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -g\rho\lambda \langle T \sin \varphi \rangle - \eta v$$

и сила вязкого трения (второй член).

Средняя температура

$$\langle T \varphi \rangle = \langle T \rangle + T_1 \sin \varphi + T_2 \cos \varphi$$

Теперь запишем уравнение для T_1 и T_2

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{\nu}{R} T_2 = -\gamma T_1$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{\nu}{R} T_1 = -\gamma \left(T_2 - \frac{T_m - T_0}{2} \right)$$

$$\rho \frac{\partial \nu}{\partial t} = -\frac{g \rho \lambda}{2} T_1 - \eta \nu$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = \tau(Y - X) \\ \frac{dY}{dt} = -Y + rX - XZ \\ \frac{dZ}{dt} = -bZ + XY \end{array} \right. \quad r \sim (T_m - T_0)$$

Стационарные точки

$$x_0 = x_0 = z_0 = 0$$

$$x_{1,2} = x_{1,2} = \pm \sqrt{b(r-1)}$$

$$z_{1,2} = r - 1$$

Таким образом, если $r < 1$, то существует только одна стационарная точка $x_0 = y_0 = z_0 = 0$, а при $r > 1$ появляются ещё две точки.

Сделаем анализ стационарной точки на устойчивость.

$$\delta X = X - X_0$$

$$\delta Y = Y - Y_0$$

$$\delta Z = Z - Z_0$$

$$\delta \dot{X} = \sigma(\delta Y - \delta X)$$

$$\delta \dot{Y} = r \delta X - \delta Y - X_0 \delta Z - Z_0 \delta X$$

$$\delta \dot{Z} = -b \delta Z + X_0 \delta Y + Y_0 \delta X$$

$$a_{ik} \begin{vmatrix} -\tau & \tau & 0 \\ \tau - z_0 & -1 & -x_0 \\ y_0 & x_0 & -b \end{vmatrix}$$

$$|a_{ik} - \lambda \delta_{ik}| = 0$$

$$\begin{vmatrix} x + \tau & -\tau & 0 \\ -r + z_0 & \lambda + 1 & x_0 \\ -y_0 & -x_0 & \lambda + b \end{vmatrix} = 0$$

$$(\lambda + \tau)[(\lambda + 1)(\lambda + b)] + \tau[(x + b)(z_0 - \tau) + x_0 y_0] = 0$$

$$X_0 = Y_0 = Z_0 = 0$$

$$(\lambda + \tau)(\lambda + 1)(\lambda + b) - \tau r(\lambda + b) = 0$$

$$(\lambda + b)[\lambda^2 + (\tau + 1)\lambda + \tau(1 - r)] = 0$$

$$\lambda_1 = -b$$

$$\lambda_{2,3} = -\frac{\tau + 1}{2} \pm \sqrt{\frac{(\tau + 1)^2}{4} + \tau(r - 1)}$$

Первое λ всегда отрицательное, второе и третье отрицательные только при $r < 1$.

Если $r > 1$, то $\lambda_2 > 0$ $\lambda_3 < 0$, то при $r < 1$ – устойчивый узел
при $r > 1$ – седло-узел.

Теперь посмотрим точки $X_{1,2}$.

$$\lambda^3 + (\tau + b + 1)\lambda^2 + b(\tau + r)\lambda + 2\tau b(r - 1) = 0$$

Исследование уравнения показывает

$$1) \quad r \geq 1 \quad \lambda_1 < 0 \quad \lambda_2 < 0 \quad \lambda_3 < 0$$

т.е. стационарные точки являются узлами.

2) При дальнейшем увеличении r

$$\lambda_1 < 0$$

$$\lambda_{1,2} = -a \pm iw$$

т.е. узловые точки переходят в устойчивый фокус.

3) При дальнейшем увеличении действ. часто меняет знак, т.е. состояния теряют устойчивость.

Найдём порог потери устойчивости.

Подставим $\lambda = iw$

$$-iw^3 - (\tau + b + 1)w^2 + ib(\tau + r)w + 2\tau b(r - 1) = 0$$

Разделим действительную и мнимую части

$$-(\tau + b + 1)w^2 + 2\tau b(r - 1) = 0$$

$$\left[-w^2 + b(\tau + r) \right] w = 0$$

Из первого уравнения находим

$$w^2 = \frac{2\tau b(r - 1)}{\tau + b + 1}$$

Подставляя это выражение во второе уравнение

$$\frac{-2\tau b(r - 1)}{\tau + b + 1} + b(\tau + r) = 0$$

Выражая отсюда r , находим порог устойчивости.

$$r_{kp} = \frac{\tau(\tau + b + 3)}{\tau - b - 1}$$

При $\tau = 10$ $b = 8/3$ $r = 28$

ХАОТИЧЕСКАЯ И РЕГУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА В ГАМИЛЬТОНОВЫХ СИСТЕМАХ.

Физическая система представляет собой совокупность физических тел, или частиц вещества, расположенных и перемещающихся в заданной области пространства, взаимодействующих друг с другом, а также с окружением посредством сил различной природы, зависящих от расстояния между ними и их местоположения. Динамическое состояние физической системы, состоящей из N частиц, однозначно характеризуют так называемые динамические переменные – радиус-векторы $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ и скорости $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i = (\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i)$ каждой частицы. Описание поведения физической системы с помощью динамических переменных называется динамическим описанием.

Отличительной особенностью физической системы является то, что составляющие ее частицы вещества характеризуются массой m_i – физической величиной, определяющей меру инертности частицы, т.е. способностью изменять свою скорость. Основой для введения таких понятий, как масса частицы m и сила F , действующая на нее, является второй закон Ньютона, который можно рассматривать как постулат и представить в виде

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad (1)$$

Приведем ряд примеров сил, наиболее часто встречающихся в физике.

Сила тяжести

$$F = mg \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения.

Сила гравитационного притяжения двух частиц, имеющих массы m_1 и m_2 соответственно.

$$F = \gamma \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad (3)$$

Сила кулоновского взаимодействия двух частиц, имеющих электрические заряды e_1 и e_2 соответственно.

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2} \quad (4)$$

Сила упругости, возвращающая тело к положению равновесия x_0

$$F = -k(x - x_0) \quad (5)$$

Сила вязкого трения, возникающая при движении сферического тела диаметра a в вязкой среде, характеризующейся коэффициентом вязкости η .

$$F = 6\pi\eta a v \quad (6)$$

Сила Лоренца, действующая на заряд,двигающийся со скоростью v в электрическом поле E и магнитном поле B .

$$F = e[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})]. \quad (7)$$

Мерой всех видов взаимодействия и движения вещества является **энергия** (от греческого *energeia* – действие), которая в соответствии с **законом сохранения энергии** для изолированной системы является постоянной величиной и при любых процессах, происходящих в изолированной системе, может лишь переходить из одной формы в другую. Среди различных форм энергии в первую очередь следует отметить такие как механическая, тепловая, химическая, электромагнитная и т.д.

Любая наука, в том числе и физика, представляет собой набор законов, устанавливающих соотношения между величинами, определяющих состояние физической системы или

описывающих изменение этих величин во времени. Среди них можно выделить основополагающие законы, которые следует считать *постулатами*, поскольку их нельзя вывести или доказать. Они, как правило, являются обобщением опыта или экспериментальных данных. Из постулатов логически следуют все остальные законы, которые составляют предмет той или иной науки. Одним из таких основополагающих законов в физике является *закон сохранения энергии*. Фактически физики пришли к соглашению, что энергия всегда должна сохраняться, и если вдруг в каком-то эксперименте это не подтверждается, то мы скорее поставим под сомнение эксперимент, чем закон сохранения энергии.

Различают две принципиально разные формы энергии – кинетическую и потенциальную энергии. Для их определения вводится понятие работы A , совершаемой силой \vec{F} , действующей на частицу массы m , при перемещении частицы из одного положения в другое.

$$A = \int_1^2 \vec{F} d\vec{r} = m \int_1^2 \frac{d\vec{v}}{dt} \frac{dr}{dt} dt = m \int_1^2 v dv = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} \tag{8}$$

Скалярная величина $mv^2/2$ называется кинетической энергией K и, таким образом, работа A равна изменению кинетической энергии

$$A = K_2 - K_1 \tag{9}$$

Если сила \vec{F} является консервативной, или, другими словами, если работа, совершаемая силой на любом замкнутом пути, равна нулю

$$\oint \vec{F} d\vec{r} = 0 \tag{10}$$

то можно ввести некоторую скалярную функцию $U = U(\vec{r})$, называемую потенциалом силы \vec{F} или потенциальной энергией. Эйлер и Лагранж называли эту функцию «силовой функцией». По теореме Стокса условие (10) эквивалентно условию

$$rot \vec{F} = 0 \tag{11}$$

Это, в свою очередь, означает, что вектор \vec{F} можно представить в виде градиента некоторой скалярной величины U

$$\vec{F} = - grad U \tag{12}$$

которую далее будем называть потенциальной энергией. Таким образом, изменение кинетической энергии K компенсируется соответствующим изменением потенциальной энергии U и при этом полная энергия E остается постоянной

$$E = K + U = const. \tag{13}$$

Знак минус в формуле (12) как раз и обеспечивает постоянство алгебраической суммы (13). Потенциальная энергия является функцией координат и разность ее значений в двух произвольных точках равна работе, совершаемой соответствующей силой на любом пути, соединяющем эти точки. Следовательно, в соответствии с формулами (8-13) увеличение потенциальной энергии идет за счет уменьшения кинетической энергии и наоборот, если уменьшается потенциальная энергия, то происходит увеличение кинетической энергии.

Работа диссипативных сил, одним из примеров которых является сила вязкого трения (6), всегда отрицательна, поэтому интеграл (10) по замкнутому пути не может обратиться в нуль. Эти силы диссипируют механическую энергию в другие формы, например, тепловую.

Кроме закона сохранения энергии в физике рассматриваются и другие законы сохранения (импульса, момента импульса, заряда и т.д.). Все они неразрывно связаны со свойствами *симметрии* физических систем. Так, сохранение энергии связано с неизменностью физических законов во времени, сохранение импульса и момента импульса – соответственно с инвариантностью относительно пространственных перемещений и вращений, т.е. однородностью и изотропностью пространства. В 1918 году немецким математиком *Эмми Нётер* (E.Noether) была доказана теорема о том, что для физической системы, уравнения движения которой могут быть получены из вариационного принципа механики, каждому преобразованию симметрии, оставляющему инвариантным действие, соответствует определенный закон сохранения.

одного состояния в другое, совершаемое за один и тот же промежуток времени, реализуется тот, для которого интеграл

$$I = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i) dt \quad (16)$$

называемый **действием по Гамильтону**, где $L(q_i, \dot{q}_i)$ - **функция Лагранжа**, равная разности кинетической и потенциальной энергий системы, имеет минимальное (экстремальное) значение¹⁾.

Из принципа наименьшего действия следует **уравнение движения системы**. Приравняв нулю вариацию (16), получаем²⁾:

$$\delta I = \delta \left[\int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i) dt \right] = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt = 0 \quad (17)$$

Далее, замечая, что

$$\delta \dot{q}_i = \frac{d}{dt} \delta q_i \quad (18)$$

и подставляя (18) в (17), а затем, интегрируя второе слагаемое в (17) по частям, находим

$$\delta I = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt = 0 \quad (19)$$

Ясно, что первое слагаемое в (19) тождественно равно нулю, так как все сравниваемые траектории исходят из одной и той же точки пространства $q_i(t_1)$ и, соответственно, приходят в другую, но также в одну и ту же $q_i(t_2)$ точку пространства. Это означает, что

$$\delta q_i(t_1) = 0 \quad \delta q_i(t_2) = 0 \quad (20)$$

Так как интеграл в выражении (4) должен быть равен нулю при любых значениях δq , то приходим к следующему уравнению:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (21)$$

которое называется **уравнением Лагранжа**.

Для примера запишем уравнение Лагранжа в реальной декартовой системе координат для изолированной системы, состоящей из N частиц. Лагранжиан системы представим в виде

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} - U(r_1, \dots, r_N), \quad (22)$$

где m_i - масса, \vec{v}_i - скорость, \vec{r}_i - радиус-вектор i -той частицы, $U(r_1, \dots, r_N)$ - потенциальная энергия взаимодействия частиц, уравнения Лагранжа принимают следующий вид:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \vec{v}_i} = \frac{\partial L}{\partial \vec{r}_i} \quad (23)$$

который сводится к форме уравнений 2-го закона Ньютона

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = \vec{F}_i \quad (24)$$

где \vec{F}_i - сила, действующая на i -тую частицу со стороны всех остальных частиц.

При наличии связей, заданных в виде уравнений (14), можно исключить m переменных и записать функцию Лагранжа через $3N-m$ независимых координат. Однако технически эту процедуру не всегда можно сделать.

1) *****

2) Здесь, как и везде далее, в соответствии с правилами тензорного исчисления подразумевается суммирование по повторяющимся индексам

В таком случае на помощь приходит метод неопределенных множителей Лагранжа, который состоит в том, что при выводе уравнения Лагранжа решается вариационная задача с учетом уравнений кинематических связей (14).

$$\delta \int L dt + \sum_{j=1}^n \lambda_j \delta f_j = 0 \quad (25)$$

где роль неопределенных множителей λ_j состоит в том, что уравнение (25) означает не просто равенство нулю всей суммы, а и одновременно каждого ее члена. Представляя уравнения связей в дифференциальной форме

$$\delta f_j = \sum_{i=1}^N a_{ij} \delta q_i, \quad a_{ij} = \frac{\partial f_j}{\partial q_i} \quad (26)$$

получаем систему уравнений Лагранжа в следующем виде:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^n \lambda_j a_{ij} \quad (27)$$

Физический смысл множителей λ_j состоит в том, что они представляют собой либо силы, либо моменты сил реакций связей.

Покажем теперь, что в соответствии с теоремой Нётер **инвариантность действия относительно пространственно - временных** координат приводит к **законам сохранения энергии и импульса** изолированной системы.

Инвариантность действия (1) относительно точки отсчета времени означает равенство нулю полной производной по времени от лагранжиана

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i = 0 \quad (10)$$

Из уравнения Лагранжа следует, что

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad (11)$$

поэтому

$$\frac{dL}{dt} = \dot{q}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{d}{dt} \dot{q}_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right) = \frac{dE}{dt} = 0 \quad (12)$$

Аналогично инвариантность действия относительно смещения пространственных координат сводится к равенству нулю вариации лагранжиана

$$\sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \sum_i m_i \dot{q}_i = 0 \quad (13)$$

В силу уравнения Лагранжа выражение (13) преобразуется к виду

$$\sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \sum_i m_i \dot{q}_i = 0 \quad (14)$$

что соответствует закону сохранения импульса.

Другой альтернативной формой динамических уравнений являются канонические уравнения Гамильтона, в которых в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы, используют обобщенные координаты и обобщенные импульсы частиц. Каждой обобщенной координате ставится в соответствие обобщенный импульс

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

который может быть либо обычным импульсом, т.е. определяться как произведение массы частицы на ее скорость, либо моментом импульса.

Переход от одних независимых переменных к другим осуществляется в математике с помощью преобразований Лежандра.

Запишем полный дифференциал функции Лагранжа в виде

$$dL = \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i = \dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i \quad (15)$$

Так как

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i \quad (16)$$

Теперь, чтобы заменить независимые переменные \dot{q}_i на p_i , произведем преобразование Лежандра, заменив второй член в (15) следующим очевидным выражением:

$$H(p_i, q_i) = p_i \dot{q}_i - L = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, \dots, q_N) \quad (17)$$

в результате чего получим

$$d(p_i \dot{q}_i - L) = -\dot{p}_i dq_i + \dot{q}_i dp_i \quad (18)$$

Функция, стоящая под дифференциалом в левой части (18), называется гамильтонианом

$$H(p_i, q_i) = p_i \dot{q}_i - L = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, \dots, q_N) \quad (19)$$

и представляет собой полную энергию системы.

Далее из выражения для полного дифференциала гамильтониана

$$dH = -\dot{p}_i dq_i + \dot{q}_i dp_i \quad (20)$$

следуют канонические уравнения Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (21)$$

Скобки Пуассона

Рассмотрим произвольную функцию $f(p, q, t)$ динамических переменных системы p_i и q_i и времени найдем ее полную производную по времени

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \quad (22)$$

Принимая во внимание уравнения Гамильтона (21), получим

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{Hf\},$$

где введено обозначение

$$\{Hf\} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i},$$

называемое скобками Пуассона.

Функции, полная производная которых по времени равна нулю, называются интегралами движения. Поэтому необходимым и достаточным условием является

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \{Hf\} = 0$$

Удобным с точки зрения геометрической интерпретации динамической эволюции многочастичных систем является фазовое пространство.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

2.2. Термодинамические системы и термодинамические параметры.

Макроскопические системы, с которыми имеет дело термодинамика, называют **термодинамическими системами**. Можно дать следующее более строгое и более содержательное определение термодинамической системы как совокупности столь большого числа взаимодействующих между собой структурных частиц (атомов, молекул и др.), что определяющим в поведении такой системы являются статистические закономерности, позволяющие характеризовать ее состояние небольшим числом макроскопических параметров. Термодинамические системы могут взаимодействовать между собой и окружающей средой, обмениваясь энергией и/или веществом.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой в термодинамике рассматривают несколько различных типов систем. Система, лишенная возможности обмениваться с окружающей средой энергией и веществом, называется **изолированной**. Система, которая обменивается с окружением только энергией, называется **закрытой**. И, наконец, **открытой системой** называется система, обменивающаяся с окружающей средой и энергией, и веществом.

По своей структуре термодинамические системы можно разделить на **гомогенные и гетерогенные**. Гомогенными называются системы, свойства которых изменяются пространственно непрерывно. В частном случае однородных гомогенных систем свойства любых составляющих их частей одинаковы.

Гетерогенная система состоит из нескольких однородных или гомогенных частей, имеющих свои индивидуальные свойства. Таким образом, свойства гетерогенной системы изменяются скачкообразно при переходе из одной ее гомогенной части в другую. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, называется фазой. Примером гетерогенной системы являются системы, состоящие из сосуществующих фаз одного или нескольких индивидуальных веществ.

Термодинамический подход предполагает, что состояние термодинамической системы определяется путем задания ряда макроскопических параметров (объем, давление, концентрация и т.д.), которые характеризуют систему в целом, при этом никакая конкретная информация о микроскопическом поведении системы или ее детальной микроскопической структуре не привлекается. Однако при обсуждении физического смысла новых термодинамических величин, не имеющих непосредственной механической аналогии, подразумевается, что система имеет большое число микросостояний, статистически определяющих ее макроскопические свойства. Благодаря этому термодинамический подход обладает большой общностью и может применяться к самым различным системам – физическим, химическим, биологическим и т.д.

Состояние системы называется **стационарным**, если параметры системы с течением времени не изменяются. Если, кроме того, в системе отсутствуют какие-либо стационарные потоки, то такое состояние системы называется **состоянием термодинамического равновесия** или равновесным состоянием.

Макроскопические параметры, определяющие состояние термодинамической системы, разделяются на внешние и внутренние. **Внешние параметры** характеризуют воздействие на систему внешних тел, в то время как внутренние параметры непосредственно определяют характер расположения и движения внутренних частей системы. **Внутренние параметры**, в свою очередь, делятся на **интенсивные**, т.е. не зависящие от массы системы или числа частиц в системе, и **экстенсивные**, или аддитивные, которые прямо пропорциональны массе или числу частиц системы.

Обмен энергии термодинамической системы с окружением или другими термодинамическими системами может происходить двумя способами, а именно, либо с изменением внешних параметров, либо при постоянных внешних параметрах. Первый способ

обмена энергии называют работой, а второй – теплообменом, и, соответственно, энергия, переданная системе без изменения внешних параметров, называется количеством теплоты. Таким образом, теплота и работа суть два разных способа обмена энергией, и если работа представляет собой упорядоченную макроскопическую форму передачи энергии, то теплота является микроскопической формой передачи энергии неупорядоченного хаотического движения частиц (атомов и молекул). Изучение закономерностей взаимопревращений теплоты и различных видов работы (механической, электрической, химической и др.) составляет предмет термодинамики.

2.3. Внутренняя энергия.

Особое место среди различных внутренних параметров, которые могут характеризовать макроскопическую систему как целое, занимает внутренняя энергия системы. Термодинамическая система, как любая другая физическая система, обладает энергией, которая складывается из энергий огромного числа составляющих ее частиц (атомов, молекул и т.д.), непрерывно движущихся и взаимодействующих между собой, а также с окружающими систему телами или физическими полями, которые создаются окружением. Энергия системы за вычетом ее внешней составляющей, т.е. кинетической энергии системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется внутренней энергией системы. Существенно, что для термодинамических систем внутренняя энергия является экстенсивным параметром. Системы, внутренняя энергия которых нелинейно зависит от числа составляющих ее частиц, не могут описываться термодинамическими методами. Условие аддитивности внутренней энергии макросистемы означает, что взаимодействие отдельных макроскопических подсистем термодинамической системы пренебрежимо мало по сравнению с их внутренней энергией. Это условие выполняется при локальном характере микроскопического межчастичного взаимодействия, т.е. характерные расстояния действия сил межмолекулярного взаимодействия много меньше характерных размеров самой макросистемы и составляющих ее макроскопических подсистем. Большие гравитационные астрофизические системы не могут описываться термодинамическими методами в силу дальнедействующего характера гравитационных сил. Именно поэтому неправомерны некоторые глобальные прогнозы типа неизбежности «тепловой смерти» Вселенной, основывающиеся на рассмотрении Вселенной как замкнутой термодинамической системы.

2.4. Термодинамические постулаты.

Термодинамика основывается на ряде исходных положений или постулатов, которые являются обобщением большого числа экспериментальных фактов, полученных в результате наблюдения за реальными физическими объектами. Выполнение этих постулатов в свою очередь определяет границы применимости термодинамического подхода для описания конкретных макросистем.

Первый постулат термодинамики - постулат о термодинамическом равновесии - гласит, что *всякая изолированная макроскопическая система с течением времени рано или поздно приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может*. Самопроизвольный и необратимый переход изолированной системы в состояние термодинамического равновесия является наиболее общим фундаментальным свойством всех макроскопических объектов.

Можно усмотреть глубокое противоречие между постулатом о термодинамическом равновесии и динамическими законами, управляющими движением частиц (атомов, молекул), из которых состоит макроскопическая система. Согласно динамическим законам, движение в изолированной системе является вечным и ни к какому равновесию придти не должно. Более того, с микроскопической точки зрения существует громадное число состояний, сменяющих друг друга в процессе динамической эволюции макросистемы, среди которых наряду с микросостояниями, отвечающими термодинамическому равновесию, также неисчислимо много микросостояний, соответствующих различным термодинамически неравновесным макросостояниям.

Какое же должно существовать общее фундаментальное свойство систем многих частиц, которое, несмотря на самый разнообразный характер межчастичного взаимодействия в различных системах, является причиной их столь универсального поведения, определяемого постулатом о термодинамическом равновесии? Можно указать на два таких свойства.

Первое из них основывается на гипотезе о стохастичности динамического поведения многочастичных систем. Эта гипотеза предполагает, что в процессе динамической эволюции изолированная система с равной вероятностью может оказаться в любом возможном микросостоянии. Один из доводов, приводимых в качестве обоснования этой гипотезы, состоит в том, что никакая реальная система не может быть идеально изолирована. Всегда можно найти причину сколь угодно слабого взаимодействия с окружающей средой, которая действует как случайная сила, приводящая к перемешиванию точных динамических траекторий.

Второе свойство состоит в том, что из множества возможных микросостояний подавляющая их часть соответствует состоянию термодинамического равновесия изолированной системы. Поскольку все микросостояния равновероятны, то подавляющую долю времени система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Состояние термодинамического равновесия обладает свойством транзитивности, т.е. если каждая из двух систем А и В может по отдельности находиться в состоянии термодинамического равновесия с системой С, то, будучи приведенными в тепловой контакт, системы А и В также будут оставаться в том же состоянии равновесия. Строго говоря, термодинамика описывает только равновесные состояния и их свойства, а также в ряде случаев некоторые закономерности приближения к равновесию.

Второй постулат термодинамики – постулат о температуре – утверждает, что *всякая макроскопическая система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия, характеризуется специальным интенсивным термодинамическим параметром, не имеющим механической аналогии, называемым температурой, которая является единой для всех частей системы и вместе с другими макроскопическими параметрами однозначно определяет ее состояние.*

Введение температуры основывается на следующем экспериментальном факте. Если две равновесные системы привести в тепловой контакт, т.е. предоставить возможность системам обмениваться энергией, то независимо от значений их внешних параметров они либо останутся в том же состоянии термодинамического равновесия, либо с течением времени обе системы перейдут в новое равновесное состояние, в котором будут оставаться и после устранения теплового контакта. Это означает, что в первом случае до приведения в тепловой контакт системы имели одинаковую температуру, а во втором – разную температуру, и в результате контакта перешли в новое равновесное состояние, характеризующееся новым значением температуры, одним и тем же для обеих систем.

Таким образом, равенство температур двух или нескольких систем является необходимым условием их термодинамического равновесия между собой. Как показывается в статистической механике, температура является мерой интенсивности теплового движения микрочастиц системы (атомов, молекул и т.д.), однако в рамках термодинамических постулатов это не имеет никакого принципиального значения. Формально температура вводится как некоторый новый внутренний параметр, характеризующий равновесное состояние системы.

Важным следствием постулатов о равновесии и температуре является вывод о том, что *в состоянии термодинамического равновесия внутренние параметры системы, в том числе внутренняя энергия системы, являются функциями внешних параметров и температуры.* Так как изменение температуры при постоянных внешних параметрах возможно только в результате обмена энергией между системами, то должна существовать определенная связь между температурой и внутренней энергией системы. Эта связь определяется *третьим постулатом*, согласно которому *при постоянных внешних параметрах температура равновесной системы увеличивается при увеличении ее внутренней энергии*, например, при передаче энергии от окружающих тел.

Свойство транзитивности равновесного состояния позволяет сравнивать температуру различных равновесных систем, приводя их в тепловой контакт с эталонным телом, которое служит термометром. Для количественного определения температуры, как правило, используется зависимость одного из параметров (например, объема) эталонного тела, т.е. термометра, от температуры.

2.5. Давление и работа.

На практике чаще всего роль внешнего параметра играет заданный внешними условиями объем V макросистемы. Более того, если система является теплоизолированной, и воздействие на нее окружающих тел сводится только к заданию ее объема, то можно утверждать, что вследствие аддитивности внутренней энергии равновесное состояние системы будет зависеть только от объема системы, но не от ее формы. Действительно, изменение границ системы при постоянном ее объеме можно представить как перестановку отдельных ее частей, что не приводит к изменению внутренней энергии^{*)}.

Сила, с которой сама система действует на границу своего объема, определяется внутренним параметром, который называется давлением. **Давление** – это скалярная величина, численно равная нормальной составляющей силы, действующей на единицу поверхности системы. Согласно закону Паскаля для покоящейся непрерывной среды давление характеризует каждую точку среды и действует по всем направлениям одинаково.

В соответствии со вторым постулатом изменение внешних параметров, в частности, объема системы, приводит к изменению внутренней энергии системы путем совершения работы. В частности, если изменяется объем системы, то совершается механическая работа. Элементарная механическая работа dR , которая совершается при бесконечно малом перемещении dx элемента поверхности $d\sigma$, определяется простым соотношением:

$$dR = P d\sigma dx = P dV \quad (2.2)$$

Таким образом, давление является, с одной стороны, внутренним макроскопическим параметром, который наряду с температурой определяет термодинамическое состояние системы, а с другой стороны, его можно рассматривать как сопряженную внешнему параметру V обобщенную силу. Если кроме объема есть еще другие внешние параметры a_i , от которых зависит внутренняя энергия системы, то аналогичным образом можно определить внутренние параметры A_i как **обобщенные силы**, сопряженные внешним параметрам a_i , которые, в свою очередь, можно рассматривать как **обобщенные координаты**, определяющие внешние условия существования термодинамической системы. Изменение внешних параметров a_i также приводит к совершению соответствующих форм работы R_i , количественно определяемых соотношением

$$dR_i = A_i da_i \quad (2.3)$$

2.7. Уравнения состояния.

В соответствии со вторым постулатом равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры. Эти функциональные зависимости называются уравнениями состояния термодинамической системы. Различают два типа уравнений состояния – это термические уравнения состояния и калорическое уравнение состояния. **Калорическое уравнение состояния**, или уравнение энергии, определяет зависимость внутренней энергии системы от температуры T и внешних параметров:

$$E = E(T, V, a_1, a_2, \dots) \quad (2.5)$$

С помощью калорического уравнения вычисляется теплоемкость системы – термодинамический коэффициент, определяющий количество тепла, которое надо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на определенную величину.

^{*)} Это справедливо только в том случае, если мы пренебрегаем различием энергии молекул вещества в объеме и на поверхности. Это можно допустить, когда доля молекул, находящихся на поверхности, мала по сравнению с объемной долей.

Термические уравнения состояния определяют зависимость одного из внутренних параметров, который является обобщенной силой, от температуры и всех независимых внешних параметров:

$$P = P(T, V, a_1, a_2, \dots) \quad A_i = A_i(T, V, a_1, a_2, \dots). \quad (2.6)$$

Термическое уравнение позволяет вычислять температуру системы, зная значения ее «нетермических» параметров (объем, давление и т.п.).

Общее число уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы, т.е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы.

Уравнения состояния не могут быть выведены на основе термодинамики, а получаются эмпирическим путем, либо находятся с тем или иным приближением методами статистической механики. Так, например, для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клайперона-Менделеева

$$PV = NT, \quad (2.7)$$

где N – число молекул газа, занимающего объем V при температуре T . Калорическое уравнение для идеального газа записывается в следующем виде:

$$E = \frac{3}{2}NT. \quad (2.8)$$

Его можно получить из простых соображений молекулярно-кинетической теории.

2.8. Первое начало термодинамики.

Процессы, происходящие в термодинамических системах, могут быть обратимыми (или квазиравновесными), представляющими собой непрерывную последовательность равновесных состояний, и необратимыми, которые чаще всего представляют собой переход из неравновесного состояния в равновесное, т.е. так называемые релаксационные процессы.

В рамках вышеизложенных исходных положений термодинамика формулирует три основных эмпирических закона, которые называют началами термодинамики. Математической формой законов термодинамики являются уравнения термодинамики. Уравнения термодинамики описывают обратимые процессы, а для необратимых процессов устанавливаются неравенства, указывающие направление их протекания.

Первое начало термодинамики утверждает, что *внутренняя энергия является функцией состояния термодинамической системы, т.е. представляет собой однозначную функцию ее макроскопических параметров, и изменение внутренней энергии при любых процессах (обратимых и необратимых) равно алгебраической сумме совершенной работы δR и количества полученного тепла δQ* . Таким образом, первое начало термодинамики есть следствие всеобщего физического закона сохранения и превращения энергии в приложении к тепловым процессам. Его математическая формулировка имеет вид:

$$dE = \delta Q - \delta R. \quad (2.9)$$

Принято считать, что $\delta Q > 0$, если энергия передается системе и $\delta R > 0$, если энергия затрачивается системой, то есть если система совершает работу.

С математической точки зрения утверждение, что внутренняя энергия является функцией состояния системы, означает, что ее изменение dE при переходе из одного равновесного состояния в другое, бесконечно близкое равновесное состояние, есть полный дифференциал, а следовательно, и разность внутренних энергий $E_2 - E_1$ двух произвольных равновесных состояний системы будет одним и тем же независимо от процесса, посредством которого осуществлялся переход из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2. В то же время, соответствующее изменение количества тепла, полученного или переданного системой при переходе из одного равновесного состояния в другое, а также совершенная при этом механическая работа зависят от пути перехода, т.е. их приращения δQ и δR , и не являются полными дифференциалами. Следовательно, ни работа, совершаемая системой, ни количество тепла не могут быть однозначными функциями состояния системы.

2.9. Энтропия и второе начало термодинамики.

Первое начало термодинамики не устанавливает никаких ограничений на возможность взаимных превращений тепловой и механической энергий, кроме как необходимость сохранения алгебраической суммы количества тепла и совершенной работы. Однако, если работа, как форма механической энергии направленного движения макроскопических тел, может быть полностью превращена в тепло, то обратный процесс превращения тепла, т.е. энергии хаотического движения микроскопических частиц, в работу имеет ограничения. Образно говоря невозможно все молекулы газа, хаотически движущиеся в разные стороны, заставить одновременно передать свою энергию таким образом, чтобы она вся превратилась в кинетическую энергию направленного движения отдельного макроскопического тела (например, поршня парового двигателя). Отсутствие таких ограничений позволило бы создать вечный двигатель (так называемый *perpetum mobile* второго рода) – некое устройство, действующее в периодическом режиме только за счет преобразования в работу энергии теплового резервуара без каких-либо иных изменений в окружающей среде.

Суть второго начала термодинамики как раз и состоит в том, что оно накладывает определенные ограничения на превращение тепловой энергии в работу, дает критерий обратимого или необратимого характера протекания самопроизвольных макроскопических процессов. Существует несколько различных по содержанию, но эквивалентных по существу формулировок второго начала. Одно из них, наиболее краткое, утверждает, что вечный двигатель второго рода невозможен, а более содержательная и развернутая формулировка второго начала сводится к следующему.

Постулируется существование для равновесной системы наряду с внутренней энергией еще одной экстенсивной функции состояния системы, называемой энтропией S . В отличие от внутренней энергии, энтропия в изолированных системах не изменяется только при равновесных процессах и всегда возрастает, если в системе протекают неравновесные процессы. Другими словами, **второе начало можно сформулировать как принцип неубывания энтропии изолированной системы при любых процессах.** Количественное определение энтропии основывается на эмпирической формуле Рудольфа Клаузиуса, согласно которой приращение энтропии dS при обратимом сообщении системе количества тепла δQ равно

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.10)$$

Для любого процесса, в том числе и необратимого процесса, посредством которого осуществляется переход из одного равновесного состояния в другое, выполняется неравенство

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.11)$$

где $\Delta S = S_2 - S_1$ – разность значений энтропии конечного и начального равновесных состояний системы. Знак равенства относится к равновесному процессу. Соответственно для любого кругового процесса

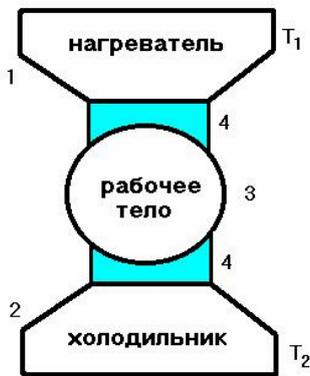
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (2.12)$$

Как уже подчеркивалось выше, формула Р.Клаузиуса является результатом обобщения опытных данных о закономерностях протекания тепловых процессов. Две наиболее важные из них, известные как постулат Клаузиуса и постулат Кельвина, представляют собой классические альтернативные формулировки второго начала термодинамики. Одна из них (постулатом Р.Клаузиуса) гласит – **невозможен процесс, единственным конечным результатом которого был бы переход теплоты от тела с данной температурой к телу с более высокой температурой.** Не трудно показать, что это утверждение является следствием принципа неубывания энтропии изолированной системы. Действительно, если предположить обратное, то есть что возможен процесс, в результате которого тело с температурой T_1 может передать некоторое количество тепла Q телу с температурой $T_2 > T_1$, то тогда энтропия системы изменится на величину

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0 \quad (2.18)$$

то есть уменьшится, что противоречит принципу необувания энтропии.

Другая формулировка второго начала принадлежит Кельвину: *невозможно превратить в работу теплоту, полученную от равновесного источника тепла, не производя при этом никаких других изменений в системе.* Например, при изотермическом расширении газа все тепло, полученное от нагревателя, в результате процесса, превращается в работу. Однако, это не противоречит постулату Кельвина, так как в конце процесса газ занимает больший объем, т.е. в данном случае превращение тепла в работу не является единственным конечным результатом процесса. Для того, чтобы вернуть систему в исходное состояние, необходимо совершить такую же работу, которая была произведена при изотермическом расширении газа. Для того чтобы произвести при этом полезную работу в циклическом процессе, нужно еще одно тело, имеющее другую температуру. Имея два источника тепла с разной температурой, можно превратить теплоту в работу и вернуться в исходное состояние, однако, при этом только часть теплоты, полученной от источника, будет превращена в работу.



2.10. Цикл Карно.

Рассмотрим изолированную систему (рис.2.1), состоящую из трех замкнутых подсистем, которые условно назовем нагреватель (1), холодильник (2) и рабочее тело (3). Регулируемые тепловые контакты (4) позволяют теплоизолировать рабочее тело для осуществления адиабатического процесса либо попеременно приводить его в тепловой контакт с нагревателем или холодильником и производить изотермические процессы расширения и сжатия рабочего тела. Круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис.2.2) называют циклом

Карно. В результате такого цикла в первом
Рис. 2.1.

изотермическом процессе AB рабочее тело получает количество тепла Q_1 , при этом энтропия рабочего тела увеличивается на величину

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} \quad (2.14)$$

На такую же величину уменьшается энтропия нагревателя и рабочее тело совершает работу $R_1 = Q_1 = T_1 \Delta S$. В адиабатическом процессе BC температура рабочего тела понижается до значения T_2 , а объем увеличивается до величины V_4 , и при этом совершается положительная работа R_a . Возвращение рабочего тела в начальное состояние происходит в два этапа. В изотермическом процессе CD газ отдает холодильнику такое количество тепла Q_2 , чтобы вернуться к исходному значению энтропии. Следовательно, $Q_2 = T_2 \Delta S$, и при этом рабочее тело совершает отрицательную работу $R_2 = -Q_2$, уменьшая объем системы до соответствующего значения V_2 . Далее следует адиабатическое сжатие рабочего тела до начального объема V_1 . Так как положительная и отрицательная работы на адиабатических участках цикла в точности компенсируют друг друга, то за один цикл совершается полезная механическая работа

$$R = R_1 - R_2 = (T_1 - T_2) \Delta S, \quad (2.15)$$

за счет полученного от нагревателя тепла Q_1 , и рабочее тело возвращается в исходное состояние. Коэффициент полезного действия процесса равен

$$\eta = R/Q = (T_1 - T_2) / T_1 \quad (2.16)$$

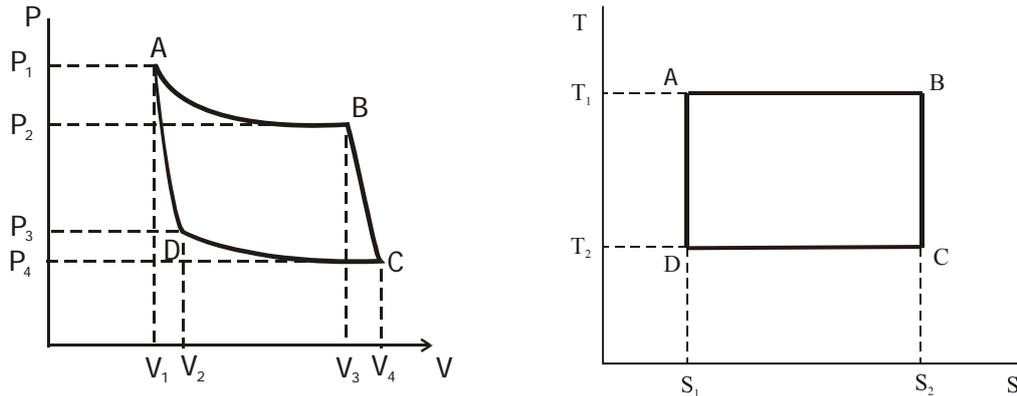


Рис. 2.2. Цикл Карно.

Таким образом, цикл Карно происходит обратимо и не изменяет полную энтропию изолированной системы. Забирая от нагревателя количество тепла Q_1 , т.е. уменьшая энтропию нагревателя на величину Q_1/T_1 , цикл Карно при возвращении холодильнику количества тепла Q_2 , на столько же увеличивает энтропию холодильника, так как $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$. Тем не менее, превращение в работу R данного количества тепла $Q_1 - Q_2$ в цикле Карно не является единственным результатом процесса. При завершении цикла изменилась энтропия нагревателя и энтропия холодильника за счет того, что количество тепла Q_2 было передано от нагревателя к холодильнику

Цикл Карно можно использовать для доказательства эквивалентности постулатов Кельвина и Клаузиуса. Допустим, что постулат Клаузиуса не выполняется и можно передать некоторое количество тепла Q_2 от тела с температурой T_2 к телу с температурой $T_1 > T_2$. Тогда был бы неверен и постулат Кельвина, потому что после выполнения цикла Карно можно вернуть количество тепла Q_2 от холодильника с температурой T_2 к нагревателю с температурой T_1 . В результате получится, что количество тепла $Q = Q_1 - Q_2$ взято от нагревателя и превращено в работу, при этом никаких других изменений в данной изолированной системе не произошло.

Легко сделать и обратное заключение, что если несправедлив постулат Кельвина, то нарушается и постулат Клаузиуса. Действительно, если вопреки постулату Кельвина возможен процесс, единственным результатом которого является превращение в работу некоторого количества тепла Q , взятого от тела с температурой T_2 , то, совершив эту работу над телом с температурой $T_1 > T_2$, можно передать данное количество тепла от тела с меньшей температурой T_2 к телу с большей температурой T_1 .

2.11. Основное термодинамическое уравнение.

Следует заметить, что последовательное определение любой физической величины невозможно без указания способа ее измерения. Однако в этом смысле ни внутреннюю энергию, ни энтропию нельзя измерить непосредственно. Расчет этих величин не является самоцелью термодинамического анализа. Они в большей степени играют вспомогательную роль и позволяют находить значения других измеряемых термодинамических параметров, а первое и второе начала термодинамики определяют меру изменения этих величин при обратимых процессах, происходящих с термодинамическими системами.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой возможны два способа обмена энергией. Первый, связанный с изменением внешних параметров a_i , называется работой. Для обратимых процессов

$$\delta R = PdV + \sum A_i da_i \quad (2.17)$$

Второй способ обмена энергией, происходящий без изменения внешних параметров, но связанный с изменением энтропии, называется теплообменом.

Таким образом, подставляя в уравнение (2.9) выражения для работы (2.17) и теплоты (2.10), получаем, что для равновесных процессов справедливо следующее уравнение:

$$dE = TdS - PdV - \sum_i A_i da_i \quad (2.18)$$

которое называется основным термодинамическим уравнением.

Для необратимых процессов с учетом (2.11) получаем основное термодинамическое неравенство

$$TdS \geq dE + PdV + \sum_i A_i da_i \quad (2.19)$$

В случае простой термомеханической системы соотношения (2.18) и (2.19) имеют вид:

$$dE = TdS - PdV \quad (2.20)$$

$$TdS \geq dE + PdV \quad (2.21)$$

Итак, можно сделать вывод, что каждой форме обмена энергией системы с окружающей средой соответствует своя обобщенная координата (внешний параметр a_i), которая изменяется при наличии обмена энергией в данной форме, при этом в равновесных процессах изменения координат являются независимыми. Причиной, вызывающей обмен энергией в той или иной форме, является обобщенная сила, а точнее сказать, сколь угодно малая разность ее значений внутри системы и в окружающей среде. Например, обмен механической энергией возможен, если изменяется объем системы, а движущей силой обмена механической энергией в форме работы является разность давлений. Аналогично движущей силой обмена энергией в форме тепла является разность температур, а сам процесс передачи тепла сопровождается изменением энтропии системы, т.е. в этом смысле энтропия играет роль обобщенной “тепловой координаты”, а температура – обобщенной силы, сопряженной тепловой координате.

2.12. Характеристические функции.

Основное термодинамическое уравнение можно рассматривать как полный дифференциал внутренней энергии, представляющей собой функцию следующих независимых переменных – **энтропии, объема и обобщенных внешних параметров a_i** . Все остальные термодинамические параметры системы, а именно, температура, давление и обобщенные силы A_i находятся простым дифференцированием.

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, a_i}, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, a_i}, \quad A_i = - \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{S, V, a_j} \quad (2.22)$$

Поэтому функцию $E=E(S, V, a_i)$ можно рассматривать как **характеристическую функцию** системы, т.е. как функцию, посредством которой могут быть получены все свойства системы. Первое соотношение в (2.22) представляет собой калорическое уравнение состояния (2.5), а остальные – термические уравнения состояния (2.6). В этом легко убедиться на простом примере идеального газа (см. задачу 2.4).

Основное термодинамическое уравнение позволяет ввести много различных **характеристических функций**, изменение которых при изменении состояния системы является полным дифференциалом.

Напомним, что полным дифференциалом функции $Y = Y(x_1, \dots, x_n)$ называется линейная форма

$$dY = Y_1 dx_1 + \dots + Y_n dx_n \quad (2.23)$$

в которой представлены все частные дифференциалы $Y_i dx_i$ всех независимых переменных этой функции, при этом Y_i есть частная производная по переменной x_i при условии постоянства остальных переменных x'_j

$$Y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{x'_j} \quad (2.24)$$

Необходимым и достаточным условием того, что dY есть полный дифференциал, является выполнение соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial x_j}\right)_{x_i} = \left(\frac{\partial Y_j}{\partial x_i}\right)_{x_j} \quad (2.25)$$

Таким образом, выражение (2.23) может не быть полным дифференциалом по двум причинам – либо в нем не хватает частных дифференциалов некоторых переменных, от которых зависит функция $Y(x_1, \dots, x_n)$, либо не выполняются условия (2.25).

Так, например, выражение (2.17) не является полным дифференциалом, потому что оно не содержит полного набора частных дифференциалов по всем независимым переменным (термодинамическим параметрам), от которых зависит работа, совершаемая системой.

Другой пример – это линейная форма для изменения тепла, представленная в следующей форме

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (2.26)$$

которую можно получить из уравнения (2.9), переписав его в виде

$$\delta Q = dE - \delta R \quad (2.27)$$

и подставив в (2.27) полный дифференциал внутренней энергии в виде

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT. \quad (2.28)$$

Выражение (2.26) не является полным дифференциалом, так как для него не выполняется соотношение Максвелла (2.25).

Другая математическая формулировка, вытекающая из определения характеристической функции или функции состояния системы, состоит в том, что интеграл от $dY(x_1, \dots, x_n)$ по любому замкнутому контуру в пространстве переменных x_1, \dots, x_n равен нулю.

$$\oint dY = 0 \quad (2.29)$$

Это как раз и означает, что любое конечное изменение характеристической функции, т.е. разность ее значений в двух любых точках пространства переменных x_1, x_n не зависит от пути, по которому совершается переход из одной точки в другую.

2.13. Термодинамические потенциалы.

Формально определение конкретного вида характеристических функций основывается на том, что основное термодинамическое уравнение для простой термомеханической системы (2.20) связывает пять параметров, в то время как состояние системы можно однозначно определять любыми двумя из них. Для каждой пары параметров можно сконструировать свою характеристическую функцию, являющуюся полным дифференциалом. Из множества различных характеристических функций выделяют четыре функции, называемые **термодинамическими потенциалами**. Это внутренняя энергия, свободная энергия, энтальпия и термодинамический потенциал Гиббса. Как уже обсуждалось выше, внутренняя энергия, рассматриваемая как термодинамический потенциал, является характеристической функцией только лишь как функция независимых переменных S и V .

Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию других параметров, например, $E=E(T, V)$, то она уже не будет характеристической. Действительно, можно легко найти частные производные (см. задачу 2.5)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P, \quad (2.30)$$

которые, однако, не дают возможности непосредственного определения остальных термодинамических параметров.

Для независимых переменных T и V можно построить другую характеристическую функцию, преобразовав уравнение (2.20) так, чтобы в него входили только дифференциалы dT и

dV . Сделаем следующие тождественные преобразования (так называемые преобразования Лежандра).

$$dE - d(TS) = d(E - TS) = -PdV - SdT \quad (2.31)$$

Функция независимых переменных T и V

$$F(T, V) = E - TS \quad (2.32)$$

называется свободной энергией или термодинамическим потенциалом Гельмгольца. Полный дифференциал свободной энергии записывается в виде $dF = -SdT - PdV$

$$(2.33)$$

Остальные термодинамические параметры S и P выражаются через частные производные свободной энергии

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (2.34)$$

Термодинамический потенциал Гиббса как функция независимых переменных P и T определяется формулой

$$G(P, T) = E - TS + PV, \quad (2.35)$$

а его полный дифференциал записывается в виде

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.36)$$

И наконец, энтальпия – характеристическая функция независимых переменных S и P , имеет вид:

$$H(S, P) = E + PV \quad dH = TdS + VdP \quad (2.37)$$

На рис.2.3 показан, так называемый, термодинамический квадрат – мнемоническая диаграмма для нахождения частных производных термодинамических потенциалов и соотношений Максвелла (2.25). Стороны квадрата обозначают соответствующие термодинамические потенциалы, а углы квадрата – переменные, от которых они зависят. Значение частной производной термодинамического потенциала по одной из переменных находится по диагонали, выходящей из угла квадрата, обозначенного этой переменной. Стрелки указывают знаки соответствующих частных производных.

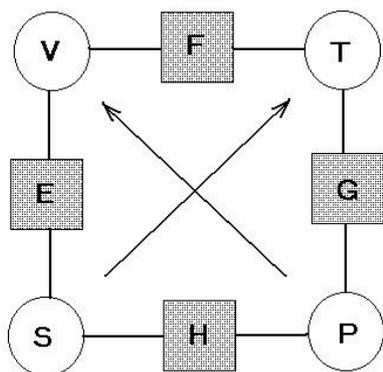


Рис.2.3. Термодинамический квадрат

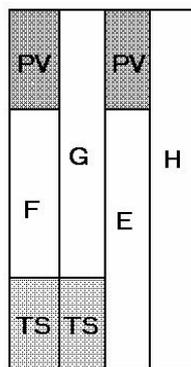


Рис.2.4. Соотношение между термодинамическими потенциалами.

Если стрелка направлена от переменной, то знак частной производной по этой переменной принимается положительным. В противном случае знак принимается отрицательным. Также легко находятся соотношения Максвелла. С двух углов, прилежащих к одной из сторон квадрата, делаем встречный обход других его сторон, записывая при этом переменные, обозначающие углы квадрата соответственно в числитель, знаменатель и постоянную одной и другой частных производных, которые затем приравниваем, ставя перед ними знак плюс или минус в соответствии с тем, как направлена к переменной, по которой находится частная производная, соответствующая

стрелка на диаграмме. Например, делая встречный обход с двух углов правой стороны квадрата TS (см. рис. 2.3), получаем:

$$-(T \rightarrow V \rightarrow S) = (P \rightarrow S \rightarrow V),$$

что соответствует следующему соотношению Максвелла:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

На рис.2.4 представлена энергетическая диаграмма, показывающая соотношение между различными термодинамическими потенциалами, которая наглядно демонстрирует их относительное «энергосодержание».

Если состояние системы задается еще и другими внешними параметрами a_i , то термодинамические потенциалы будут также и функциями обобщенных координат системы, а в соответствующие выражения для дифференциалов нужно добавить дифференциал работы немеханических сил (2.3). Например,

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV - \sum_i A_i da_i \\ dF &= -SdT - PdV - \sum_i A_i da_i \end{aligned} \quad (2.38)$$

Основное свойство термодинамических потенциалов состоит в том, что их изменение для процессов, протекающих при постоянном значении соответствующей пары независимых переменных, равно по абсолютной величине работе немеханических сил. Это непосредственно следует из выражений для полного дифференциала соответствующих термодинамических потенциалов. Так, например, для процессов, протекающих при условиях $T=const$ и $V=const$, получаем

$$dF = -\sum_i A_i da_i \quad (2.39)$$

Для закрытой термомеханической системы механическая работа расширения системы может быть выражена через изменение соответствующего термодинамического потенциала. Например, при адиабатическом процессе $S = const$ механическая работа равна убыли внутренней энергии

$$\delta R = -dE + TdS = -dE, \quad (2.40)$$

а при изотермическом процессе $T = const$ - убыли свободной энергии.

$$\delta R = -dE + TdS = -d(E - TS) = -dF \quad (2.41)$$

Из последней формулы наглядно видно, что на получение полезной работы может быть использована только часть внутренней энергии, равная ее свободной энергии. Другая ее часть, равная TS , остается в системе и называется связанной энергией.

Изменение термодинамических потенциалов при самопроизвольных неравновесных процессах, происходящих при постоянстве соответствующих параметров, всегда отрицательно. Другими словами, равновесное состояние системы при постоянном значении той или иной пары термодинамических параметров отвечает минимуму соответствующего термодинамического потенциала. Так, например, для произвольных процессов, происходящих при $T=const$ и $V=const$, свободная энергия должна иметь минимальное значение. Действительно, переписывая основное термодинамическое неравенство (2.21) в виде

$$dE - TdS + PdV \leq 0$$

и полагая в нем $T=const$ и $V=const$, приходим к неравенству

$$dF = d(E - TS) \leq 0$$

Таким образом, термодинамические потенциалы при соответствующих условиях играют такую же роль, какую играет энтропия для изолированной системы. Принципиальное отличие состоит лишь в том, что в равновесии энтропия принимает максимальное значение, а термодинамические потенциалы – минимальное. В некоторых случаях для единообразия вводят для изолированной системы термодинамический потенциал – негэнтропию, т.е. это просто энтропия с обратным знаком, хотя никакого нового физического смысла это понятие не несет.

2.14. Химический потенциал.

Термодинамические потенциалы, также как внутренняя энергия и энтропия, обладают свойством аддитивности. Поэтому можно рассмотреть их зависимость от числа частиц. Запишем основное термодинамическое уравнение в следующем виде:

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = Td\left(\frac{S}{N}\right) - Pd\left(\frac{V}{N}\right) \quad (2.42)$$

Далее, рассматривая число частиц N как независимую переменную, получим

$$dE = TdS - PdV + \frac{E - TS + PV}{N}dN \quad (2.43)$$

Величину, стоящую перед дифференциалом числа частиц dN , представляющую собой потенциал Гиббса в расчете на одну частицу, называют химическим потенциалом

$$\mu = \frac{E - TS + PV}{N} = \frac{G}{N} \quad (2.44)$$

Таким образом, для системы с переменным числом частиц дифференциалы термодинамических потенциалов будут иметь вид

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \mu dN \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN \end{aligned} \quad (2.45)$$

Из соотношений (2.45) следует, что химический потенциал выражается через соответствующие частные производные термодинамических потенциалов

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} \quad (2.46)$$

Можно также ввести еще один термодинамический потенциал, для которого независимой переменной является не число частиц, а химический потенциал. Сделаем следующие тождественные преобразования:

$$d(F - \mu N) = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - Nd\mu \quad (2.47)$$

Таким образом, новый термодинамический потенциал, который называют Ω -потенциалом, имеет вид

$$\Omega(T, \mu) = F - \mu N = F - G = -PV \quad (2.48)$$

С помощью Ω -потенциала число частиц в системе находится путем его дифференцирования по химическому потенциалу

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (2.49)$$

2.16. Энтропия идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим несколько примеров применения термодинамического метода, и первым примером будет идеальный газ.

Найдем выражение для энтропии идеального газа как функции внутренней энергии и объема. Из основного термодинамического уравнения следует

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (1)$$

Учитывая, что энтропия должна быть экстенсивной величиной, выделим в явном виде множитель N – число частиц газа, и переходя к удельным значениям энергии и объема, отнесенным к одной частице

$$\varepsilon = \frac{E}{N} \quad \nu = \frac{V}{N}$$

перепишем уравнение (1) в виде:

$$dS = \frac{N}{T} d\varepsilon + \frac{NP}{T} d\nu$$

Далее, принимая во внимание калорическое (2.8) и термическое (2.7) уравнения состояния идеального газа, находим

$$\frac{1}{T} = \frac{3N}{2E} = \frac{3}{2\varepsilon} \quad \frac{P}{T} = \frac{N}{V} = \frac{1}{\nu} \quad (3)$$

Подставляя выражения (2) в уравнение (1), получим

$$dS = \frac{3N}{2} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} + \frac{Nd\nu}{\nu} \quad (4)$$

После интегрирования уравнения (4) получаем следующее выражение для энтропии идеального газа

$$S = N \left(const + \frac{3}{2} \ln \varepsilon + \ln \nu \right) = N \left(const + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} \right) \quad (4)$$

определяемого с точностью до константы интегрирования.

Заметим, что при выводе формулы (?) мы воспользовались калорическим и термическим уравнениями состояния идеального газа, которые, как уже отмечалось, не могут быть получены из уравнений термодинамики. Они рассматриваются либо как эмпирические соотношения, либо получаются из каких-то других соображений.

Другим классическим примером термодинамической системы, который сыграл чрезвычайно важную роль в теории фазовых переходов, является газ Ван-дер-Ваальса. Вывод уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса основывается на предложении рассматривать движение частиц независимым, а их взаимодействие учесть путем усреднения энергии притяжения ко всем возможным положениям частиц и введением минимального объема $V_{min} = bN$, который может занимать газ, учитывая отталкивание частиц при их сближении. Тогда средняя энергия притяжения частиц должна быть пропорциональна плотности газа и, соответственно, полную энергию можно представить в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_{кин} - \frac{a}{\nu}$$

Теперь остается только слегка «подправить» формулу (4), и получится следующее выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса:

$$S = N \left[const + \frac{3}{2} \ln \left(\varepsilon + \frac{a}{\nu} \right) + \ln(\nu - b) \right]$$

Отсюда простым дифференцированием можно получить калорическое и термическое уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{1}{\varepsilon + \frac{a}{\nu}} = \frac{1}{T} \quad E = \frac{3}{2} NT - \frac{aN^2}{V}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{3}{2} \frac{-\frac{a}{\nu^2}}{\varepsilon + \frac{a}{\nu}} + \frac{1}{\nu - b} = \frac{P}{T} \quad P = \frac{NT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Формула Больцмана.

Рассмотрим пример, когда два тела с разной температурой приводят в тепловой контакт, и происходит выравнивание их температур. Общая энергия системы не изменяется, и,

следовательно, с точки зрения энергии исходное и конечное состояния равноправны. Тем не менее, происходит необратимый процесс, в результате которого определенное количество теплоты переходит от тела, имеющего более высокую температуру, к телу с более низкой температурой. Это значит, что существует определенное фундаментальное свойство изолированной макроскопической системы, связанное с тем, что вероятность состояния, при котором два тела, находящиеся в тепловом контакте, имеют одинаковую температуру, неизмеримо больше вероятности состояния с различной температурой.

Гениальное предположение Людвиг Больцмана, открывающее физический смысл этого фундаментального свойства изолированной макроскопической системы, состоит в том, что число возможных микросостояний изолированной системы из двух тел, находящихся в тепловом контакте, существенно возрастает, если температуры их выравниваются. Конечно, это частная формулировка принципа Больцмана относится к данному конкретному примеру, а ее обобщение состоит в том, что любые самопроизвольные процессы в изолированных макросистемах не могут происходить с уменьшением числа микросостояний. Система, предоставленная сама себе, стремится использовать все доступные микросостояния, т.е. с равной вероятностью побывать во всех микросостояниях. Произвольное «самоограничение» числа доступных микросостояний является неестественным для макроскопической системы. На этом основании можно предположить, что должна существовать некая функция, зависящая только от числа микросостояний системы, которая является функцией состояния системы и определяет критерий обратимого или необратимого характера протекания самопроизвольных макроскопических процессов, накладывает соответствующие ограничения на превращение тепловой энергии в другие формы энергии. Этот критерий чрезвычайно прост – для любых процессов и превращений в изолированной системе число микросостояний либо не изменяется, либо возрастает. В соответствии с этим критерием будет вести себя и функция состояния термодинамической системы, зависящая от числа микросостояний. Использовать в качестве такой функции просто число микросостояний не удобно, потому что число микросостояний является мультипликативным параметром макросистемы. Это значит, что число микросостояний системы равно произведению чисел состояний составляющих ее подсистем. Поэтому вместо числа микросостояний удобнее использовать аддитивную функцию числа микросостояний. По-видимому, самой простой аддитивной функцией мультипликативной величины является ее логарифм. Основываясь на приведенных выше рассуждениях, Л. Больцман записал свою знаменитую формулу

$$S = \ln \Gamma \quad (2.13)$$

которая связывает энтропию термодинамической системы S с максимальным числом микросостояний Γ , которые реализуют данное равновесное макроскопическое состояние многочастичной системы.

Для того, чтобы найти связь энтропии, определяемой формулой Больцмана (2.13), с энтропией, определяемой эмпирической формулой Р. Клаузиуса (2.10), нужно представить число микросостояний в виде функции макроскопических параметров. Как мы уже обсуждали выше, число микросостояний пропорционально объему фазового пространства, и поэтому энтропию, рассматриваемую как термодинамическую величину и одновременно как величину, определяемую формулой Больцмана, можно представить в виде функции внутренней энергии E и объема V термодинамической системы:

$$S = S(E, V) \quad (2.14)$$

Возвращаясь к нашему примеру установления теплового равновесия двух тел, считая, что объемы их не изменятся, запишем следующие очевидные соотношения. Пусть $E = E_1 + E_2$ – суммарная внутренняя энергия изолированной системы, T_1 и T_2 – начальные температуры двух составляющих ее тел. Предположим, что в процессе установления динамического равновесия внутренняя энергия первого тела увеличится на бесконечно малую величину dE за счет уменьшения на эту же величину внутренней энергии второго тела, тогда изменение энтропии всей системы будет равно

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E} \right)_V - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E} \right) \right] dE > 0 \quad (2.15)$$

Для того, чтобы приращение энтропии было положительным, необходимо, чтобы стоящее в скобках выражение было бы пропорционально разности обратных температур первого и второго тел. Таким образом, по общему соглашению абсолютную термодинамическую температуру T определяют следующим соотношением:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \quad (2.16)$$

и принимая во внимание, что dE есть количество передаваемой теплоты dQ , формулу (2.) можно представить в виде:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dQ \quad (2.17)$$

Таким образом от формулы Л.Больцмана (2.13) мы приходим к эмпирической формуле Р. Клаузиуса (2.10).

2.16. Термодинамическая неразличимость микрочастиц и парадокс Гиббса.

Теперь попробуем найти энтропию идеального газа непосредственно из формулы Больцмана

$$S = \ln \Gamma, \quad (5)$$

не прибегая к эмпирическим уравнениям состояния.

Число микросостояний одной частицы пропорционально произведению интервалов изменения ее координат и импульса

$$\Gamma_1 \sim \Delta q \cdot \Delta p = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \quad (*)$$

Произведение $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ представляет собой в точности объем V , занимаемый газом, а характерные значения изменения компонентов импульса частицы определяется дисперсией случайных величин p_x , p_y и p_z , т.е. соответствующих компонент импульса, которые флуктуируют около своих нулевых средних значений

$$\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0$$

Таким образом, можно записать

$$\Delta p_x \sim \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}, \quad \Delta p_y \sim \sqrt{\langle p_y^2 \rangle}, \quad \Delta p_z \sim \sqrt{\langle p_z^2 \rangle}$$

Вводя далее среднюю кинетическую энергию движения частицы

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle) \quad (**)$$

и, считая движение частицы по всем трем направлениям независимым, окончательно получаем следующее выражение для числа микросостояний, приходящихся на одну частицу идеального газа.

$$\Gamma_1 \sim V \varepsilon^{3/2}$$

Возвращая назад к формуле (**), заметим, что полагая в ней $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle$, мы исходили не только из предположения о независимости движения частицы по трем направлениям, но и из принципа Больцмана, согласно которому в равновесии система стремится занять максимально возможное число микросостояний, т.е. составляющая объема фазового пространства, определяемая произведением $\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$, должна быть максимальной. Нетрудно показать, что при заданном значении средней энергии частицы ε максимальное значение элемента фазового объема, т.е. величины

$$\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \sim \sqrt{\langle p_x^2 \rangle \langle p_y^2 \rangle \langle p_z^2 \rangle} \quad (A*)$$

достигается при равенстве дисперсий.

Тогда для идеального газа, состоящего из N частиц и имеющего полную энергию $E = N\varepsilon$, число микросостояний должно определяться следующим соотношением:

$$\Gamma_N \sim V^N \left(\frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}}. \quad (C^*)$$

Если теперь подставить (C*) в формулу Больцмана, то получится выражение для энтропии, отличающееся от формулы (4) тем, что в последнем члене под логарифмом вместо удельного объема v стоит полный объем V .

$$S = N(const + \frac{3}{2} \ln \varepsilon + \ln V) \quad (***)$$

Не трудно показать, что формула (***) не удовлетворяет принципу аддитивности, т.е.

$$S(N_1+N_2, V_1+V_2) \neq S(N_1, V_1) + S(N_2, V_2)$$

Гиббс интуитивно понял, что это связано с неправильным подсчетом числа состояний. Необходимо считать, что частицы газа являются неразличимыми. Поэтому несмотря на то, что перестановка частиц газа формально дает другое микросостояние, соответствующее другой точке в фазовом пространстве, нужно признать их физически неразличимыми. Позже это было объяснено в квантовой механике как принцип тождественности частиц. Таким образом, с учетом числа перестановок одинаковых частиц, физически различимых состояний должно быть ровно в $N!$ раз меньше. Если это не принимать во внимание, то возникает так называемый **парадокс Гиббса**, состоящий в том, что энтропия изотермического смешения двух газов, занимавших первоначально объемы V_1 и V_2 и содержащих N_1 и N_2 частиц, в соответствии с формулой (***) будет определяться соотношением

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1+V_2}{V_2}$$

независимо от того, смешиваются ли два различных или два одинаковых газа. Ясно, что в случае смешения двух одинаковых газов энтропия не может измениться, так как никакого физического изменения состояния не происходит.

По большому счету никакого парадокса здесь нет. Просто для вычисления энтропии смешения нужно использовать правильную формулу (*), в которой фигурируют удельные объемы v , а не полные объемы V . При смешении двух разных газов удельный объем, приходящийся на одну частицу данного газа, увеличивается, а при смешении одинаковых газов – не изменяется. Парадокс возникает из-за того, что неправильно рассчитывается число микросостояний, и скорее состоит в том, что Гиббс просто «руками» вписал множитель $N!$, чтобы получить правильное выражение для энтропии идеального газа, которое дает имеющее физический смысл нулевое значение энтропии смешения двух одинаковых газов.

2.14. Парадокс Максвелла – связь энтропии и информации.

Кроме того, энтропия тесным образом связана с таким понятием, как информация. Появление энтропии обусловлено тем, что при термодинамическом подходе к описанию физической системы приходится отказаться от полной информации о ее микроскопическом состоянии, характеризующемся большим числом параметров, и перейти к неполному (с точки зрения классической динамики) макроскопическому описанию с помощью малого числа параметров. Ниже это будет проиллюстрировано на примере цикла Карно для идеального газа, но сначала обратимся к некоторым самым общим положениям из теории информации.

Информацию измеряют числом двоичных знаков (бит), с помощью которых данный объем информации можно записать (передать). Полное число различных сообщений (текстов), которые можно записать с помощью последовательности N двоичных знаков равно 2^N . Если предположить,

что все эти сообщения (тексты) являются равновероятными, то вероятность появления данного текста при случайной генерации последовательности N двоичных знаков равна $P_N = 2^{-N}$. Исходя из этого, количество информации, содержащейся в данном сообщении из N двоичных знаков, можно записать через величину вероятности случайного появления данного сообщения в виде

$$I = -\log P_N \equiv N \quad (2.55)$$

Однако такое определение количества информации не является вполне точным, так как не всякая последовательность двоичных знаков содержит определенную “смысловую” информацию. Так, например, текстовая информация состоит из последовательности букв алфавита и знаков препинания, общее число которых не более чем 10^2 . Следовательно, достаточно иметь шесть-семь двоичных знаков, чтобы единственным образом сопоставить каждому символу их определенную комбинацию. Однако вероятности появления в тексте разных символов различны. Если рассматривать текст как последовательность n символов, то количество информации, которое он несет, согласно определению Шеннона, дается следующим выражением

$$I = -\sum_{i=1}^n \rho_i \ln \rho_i \quad (2.56)$$

где ρ_i - вероятность появления в тексте символа с номером i . Заметим попутно, что появление в формуле (2.16) натурального логарифма означает, что здесь в качестве единицы измерения информации используется уже не “бит”, а “нат”. Нетрудно сообразить, что объем информации в единицах “нат” отличается от того же объема в единицах “бит” множителем $\ln 2$:

$$I_{\text{нат}} = I_{\text{бит}} \ln 2 \quad (2.57)$$

В теории информации вводится также понятие информационной энтропии, которая определяет степень неопределенности того или иного сообщения. Поясним это на следующем примере. Представим себе, что мы получили вполне определенное сообщение (текст), состоящее из N символов. Энтропия данного сообщения равна нулю, так как оно соответствует единственному тексту. Если при передаче сообщения происходит искажение информации (например, происходит потеря или перестановка нескольких знаков), то энтропия сообщения возрастает. Это равносильно тому, если случайным образом переставить или заменить некоторое число знаков данного сообщения. При этом определенное количество информации остается, так как произошла потеря только нескольких знаков. В предельном случае, если случайным образом заменить или переставить все N символы текста, то произойдет полная потеря информации и энтропия такого сообщения будет равна

$$S = -\sum_{i=1}^N \rho_i \ln \rho_i \quad (2.58)$$

Таким образом, можно заключить, что существует некоторый закон сохранения суммы информации и энтропии, выражающийся соотношением

$$S + I = \text{const} \quad (2.59)$$

Благодаря этому, в рассмотренных выше двух предельных случаях получается, что формально количество информации I (формула (2.16)) и количество энтропии S (формула (2.17)) определяются одним и тем же выражением. Однако, в первом случае (2.16) - это один единственный текст, соответствующий определенному количеству информации, тогда как во втором случае (2.17) - количество информации равно нулю, а энтропия S имеет максимальное значение, определяемое числом различных текстов, которые можно записать с помощью N символов.

Вернемся к рассмотренному выше циклу Карно и представим, что мы его производим с идеальным газом, состоящим из одной молекулы, находящейся в объеме V . С помощью невесомой

перегородки разделим объем V на две равные части, не совершая при этом никакой работы. При этом, казалось бы, ничего не изменяется ни в самом идеальном газе, ни в окружающем мире, но если далее предоставить идеальному газу возможность в изотермическом процессе сдвинуть перегородку до восстановления первоначального объема V , газ совершит работу равную $T \ln 2$. Это один из примеров так называемого вечного двигателя второго рода. Но так как второй закон термодинамики запрещает получение работы просто за счет тепла, то это означает, что в данном мысленном эксперименте, когда мы разделили объем на две части что-то изменилось во внешнем мире. С точки зрения термодинамики, при этом уменьшилась энтропия термостата, а с точки зрения информации - во внешнем мире увеличилось количество информации о состоянии молекулы идеального газа, благодаря тому, что мы получили информацию о том в какой из частей объема V находится молекула. Этот мысленный эксперимент иллюстрирует связь информации и энтропии.

2.17. Распределение Максвелла.

Теперь вернемся к подсчету числа микросостояний идеального газа и попытаемся сделать это, не опуская размерные константы. Во-первых, учтем, что элементарный объем в фазовом пространстве, приходящийся на одно микросостояние, в квазиклассическом приближении составляет величину порядка h^{3N} . Во-вторых, уточним оценку величины импульсной составляющей фазового пространства. В соответствии с формулами (*)-(A*) мы пришли к следующему выражению:

$$(\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)^N \sim \varepsilon^{\frac{3N}{2}}$$

Для более точной оценки нужно найти функцию распределения импульса отдельной частицы газа. Составляющие импульса отдельной частицы являются независимыми случайными величинами, плотность вероятности которых определяется некоторой функцией $w(p_i)$, где i обозначает одну из проекций импульса x, y, z .

Поставим задачу найти явный вид функции $w(p_i)$, считая, что вектор импульса p частицы является случайной величиной, в том смысле, что его компоненты задаются независимыми случайными величинами p_x, p_y и p_z , а среднее значение длины вектора импульса $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ определяется средней кинетической энергией ε частицы.

$$\langle p^2 \rangle = 2m\varepsilon$$

Введем функцию распределения импульса частицы

$$f(p) \equiv f(p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2})$$

которая определяет относительную долю частиц газа, имеющих некоторые значения вектора импульса \vec{p} , задаваемого своими компонентами, в виде

$$\frac{dN_{\vec{p}}}{N} = f(p) dp_x dp_y dp_z$$

С другой стороны, эту же величину можно представить через функции распределения $w(p_i)$ отдельных компонент в следующем виде:

$$\frac{dN_{\vec{p}}}{N} = w(p_x)w(p_y)w(p_z) dp_x dp_y dp_z$$

Сравнивая формулы (?) и (?), получаем

$$f(p) = w(p_x)w(p_y)w(p_z)$$

или после логарифмирования

$$\ln f(p) = \ln w(p_x) + \ln w(p_y) + \ln w(p_z)$$

Дифференцируя последнее соотношение, например, по переменной p_x , и принимая во внимание, что

$$\frac{\partial p}{\partial p_x} = \frac{\partial}{\partial p_x} \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} = \frac{p_x}{p},$$

находим

$$\frac{1}{pf(p)} \frac{df}{dp} = \frac{1}{p_x w(p_x)} \frac{dw}{dp_x}$$

Данное соотношение указывает на то, что обе его части являются константами. Действительно, правая часть не зависит от переменных p_y и p_z , а левая зависит. Следовательно, единственная возможность выполнения этого равенства состоит в том, что функции $f(p)$ и $w(p_x)$ имеют специальный вид, удовлетворяющий дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{p_x w(p_x)} \frac{dw}{dp_x} = -2\alpha,$$

где α – константа. Соответственно такому же уравнению удовлетворяют и функции $w(p_y)$ и $w(p_z)$. Решение этого уравнения приводит к следующим соотношениям:

$$w(p_i) = A e^{-\alpha p_i^2} \quad f(p) = A^3 e^{-\alpha p^2}$$

Из условия нормировки функций распределения

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(p_i) dp_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(p) dp_x dp_y dp_z = 1$$

следует, что

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

Выразим константу α через среднюю кинетическую энергию частицы

$$\langle p^2 \rangle = \int f(p) p^2 d^3 p = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty p^4 e^{-\alpha p^2} dp = \frac{3}{2\alpha}$$

Таким образом

$$\alpha = \frac{3}{2\langle p^2 \rangle} = \frac{3}{4m\varepsilon}$$

и в окончательном виде получаем распределение по составляющим импульса частицы

$$w(p_i) = \left(\frac{3}{4\pi m\varepsilon} \right)^{1/2} e^{-\frac{3p_i^2}{4m\varepsilon}} \quad (\text{PM})$$

Это выражение, полученное Максвеллом в 1850 году, было первым краеугольным камнем, положенным в основание статистической теории термодинамических систем. Максвелл первым пришел к выводу, что «скорости распределяются между частицами по тому же закону, по которому распределяются ошибки между наблюдениями в теории метода наименьших квадратов», установленному Карлом Фридрихом Гауссом в 1809 году.

Из распределения Максвелла следует, что точное выражение для импульсной составляющей фазового пространства идеального газа, состоящего из N частиц, будет иметь вид:

$$(\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)^N = \left(\frac{4\pi m\varepsilon}{3} \right)^{3N/2}$$

Ну и наконец, учитывая гиббсовский множитель $N!$, окончательно получаем следующее безразмерное выражение для числа микросостояний идеального газа:

$$\Gamma_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{4\pi m\varepsilon}{3} \right)^{3N/2}$$

Подставляя это выражение в формулу Больцмана () и используя формулу Стирлинга

$$\ln N! = N \ln \left(\frac{N}{e} \right)$$

получим окончательно

$$S = N \ln \left[\left(\frac{4\pi m \varepsilon}{3h^2} \right)^{3/2} \frac{eV}{N} \right] \quad (S)$$

Теперь обратимся к определению абсолютной термодинамической температуры (2.16). Продифференцировав (S) по внутренней энергии $E = N\varepsilon$, приходим к следующим соотношениям:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3N}{2E} \quad E = \frac{3}{2} NT$$

Последняя формула есть ни что иное, как калорическое уравнение идеального газа, из которого следует, что абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии термодинамической системы, причем коэффициент пропорциональности определяется числом микроскопических степеней свободы системы таким образом, что на каждую степень свободы приходится средняя кинетическая энергия, равная $T/2$. Это утверждение называют теоремой Больцмана о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Более точная и общая формулировка закона равнораспределения гласит, что для классической (неквантовой) многочастичной системы средняя кинетическая энергия на каждую трансляционную, вращательную и колебательную степени свободы, а также средняя потенциальная энергия, приходящаяся на каждое гармоническое колебание в системе, равна $T/2$. Закон равнораспределения является следствием статистической теоремы вириала, доказанной Р. Клаузиусом (см. приложение).

Выражая ε через T в формулах (PM) и (S), мы приходим к распределению Максвелла в следующей форме:

$$w(p_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}} e^{-\frac{p_i^2}{2mT}},$$

и к выражению для энтропии идеального газа как функции температуры и объема:

$$S = N \ln \left[\left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{eV}{N} \right]$$

Дифференцируя последнюю формулу по объему V системы и принимая во внимание (1), получаем термическое уравнение идеального газа

$$\frac{P}{T} = \frac{N}{V} \quad P = \frac{NT}{V}$$

т.е. уравнение Клайперона – Менделеева.

Третье начало термодинамики

Энтропия равновесной системы при приближении к абсолютной температуры к нулю принимает одно и то же для всех систем постоянное значение, которое можно положить равным нулю. При этом по мере приближения к абсолютному нулю в изотермическом процессе энтропия перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров.

2.18. Распределение Больцмана.

Теперь, следуя Больцману, вычислим энтропию идеального газа для более общего случая, когда газ необязательно находится в равновесном состоянии, а затем из принципа максимума энтропии найдем равновесную функцию распределения газа по микросостояниям. Фактически это будет самый общий случай распределения идеального газа, из которого, в частности, должно

вытекать распределение Максвелла по импульсам, но его вывод будет основан на совершенно других соображениях.

Обратимся еще раз к выражению (1) для энтропии идеального газа. Заметим, что величина

$$\left(\frac{h^2}{2\pi mT}\right)^{3/2} \approx \left(\frac{h^2}{\langle p^2 \rangle}\right)^{3/2} \sim \lambda^3$$

есть ни что иное, как длина волны де-Бройля частицы, имеющей тепловую скорость. Таким образом, выражение, стоящее под логарифмом в формуле (), которое по смыслу должно соответствовать числу состояний Γ_1 одной частицы в фазовом пространстве, представляет собой отношение объема $v = V/N$, приходящегося на одну частицу, к физическому объему самой частицы, пропорциональному λ^3 . Если выполняется условие

$$\Gamma_1 \approx \frac{v}{\lambda^3} \gg 1,$$

то идеальный газ можно рассматривать как классический, пренебрегая квантовыми эффектами.

Сделаем оценку числа состояний Γ_1 для одноатомного идеального газа при обычных условиях (т.е. нормальном давлении, комнатной температуре) Например, для благородного газа неон это составит примерно $\Gamma_1 \sim 4 \cdot 10^6$.

Рассмотрим теперь макроскопическую систему, представляющую собой идеальный газ, состоящий из очень большого числа частиц $N \sim N_A \sim 10^{23}$.

Предположим, что каждая из N частиц рассматриваемой макроскопической системы может с равной вероятностью находиться в одном из Γ_i микросостояний с энергией ε_i . Тогда общее число микросостояний системы Γ будет определяться числом способов размещения N частиц по Γ_i состояниям.

$$\Gamma = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots},$$

где N_i – число частиц, находящихся в состоянии с номером i . Далее, воспользовавшись формулой Стирлинга, считая, что $N \gg n$ и, соответственно, все $N_i \gg 1$, энтропию системы можно представить в виде

$$\begin{aligned} S &= \ln \frac{N!}{N_1! \dots N_i! \dots} \approx N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) = \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = -\sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N} = -N \sum_i w_i \ln w_i \end{aligned}$$

Здесь мы ввели функцию распределения частиц газа по состояниям

$$w_i = w(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{N}$$

Заметим, что полученное выражение для энтропии, записанное через функцию распределения w_i , можно использовать как для равновесного, так и для неравновесного состояний. Другое дело, что пока у нас нет никакой идеи, как найти w_i для неравновесного состояния. Однако для состояния термодинамического равновесия w_i легко находится из принципа максимального значения энтропии.

Для этого удобно воспользоваться методом лагранжевых множителей, которые при условии постоянства значений полной энергии E системы и числа частиц N

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i N_i = E \quad \sum_{i=1}^N N_i = N$$

сводится к решению следующего вариационного уравнения

$$\delta \left[-\sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N} + \alpha (\sum_i N_i - N) + \beta (\sum_i \varepsilon_i N_i - E) \right] = 0$$

После соответствующих преобразований получим уравнение

$$\sum_i (-\ln w_i - 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta N_i = 0$$

решение которого приводит к следующему виду функции распределения:

$$w(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad Z_1 = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \equiv e^{\alpha-1},$$

где Z_1 называется статистической суммой, которая выполняет роль нормировочного множителя функции распределения. Индекс «1» указывает на то, что Z_1 является суммой по всем возможным состояниям одной частицы идеального газа. Заметим, что каждое состояние i отдельной частицы газа мы определяем как состояние в фазовом пространстве системы, которое, с одной стороны, должно однозначно определяться заданием ее координатного вектора \vec{q} и вектора импульса \vec{p} . Однако, с другой стороны, спектр значений энергии частицы ε_i и само число состояний Γ_1 определяются заданием ряда макроскопических параметров, таких как объем системы V , внутренняя энергия E , общее число частиц N . Особенностью классического идеального газа является то, что заселение этих состояний для каждой частицы происходит независимо. Именно это обстоятельство мы имели в виду записывая формулу () для числа состояний Γ всей системы.

Теперь покажем, что величина β является обратной термодинамической температурой. Найдем дифференциал энтропии.

$$dS = -N \sum_i dw_i (\ln w_i + 1) = -\sum_i dN_i (\ln w_i + 1)$$

Подставляя выражение для равновесной функции распределения и учитывая, что $\sum_i dN_i = 0$,

получим

$$dS = \sum_i dN_i (\ln Z_1 + \beta \varepsilon_i) = \beta \sum_i \varepsilon_i dN_i = \beta dE.$$

Таким образом, приходим к соотношению

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} = \beta.$$

Найдем выражение для энтропии идеального газа

$$\frac{S}{N} = -\sum_i w_i \ln w_i = \ln Z_1 + \beta \langle \varepsilon \rangle, \quad \langle \varepsilon \rangle = \sum_i w_i \varepsilon_i \quad (11)$$

где $\langle \varepsilon \rangle$ - средняя энергия частицы, которая для одноатомного газа равна $3T/2$. Поэтому последнее слагаемое в формуле (11) является просто константой. Для вычисления статсуммы Z_1 поступим следующим образом. Так как спектр значений уровней энергии ε_i классического газа является практически непрерывным, перейдем от суммирования по состояниям к интегрированию по энергии. При этом нужно учесть, что мерой числа состояний в фазовом пространстве является величина h^3 , а число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии, определяется объемом сферического слоя радиуса $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ и бесконечно малой толщины dp :

$$d\Gamma = \frac{4\pi v p^2 dp}{h^3} = \frac{4\pi v m \sqrt{2m\varepsilon}}{h^3} d\varepsilon,$$

где $v = V/N$ - объем, приходящийся на одну частицу в газе. Таким образом

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \approx \int_0^\infty e^{-\beta \varepsilon} \frac{4\pi v m \sqrt{2m\varepsilon}}{h^3} d\varepsilon = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} v.$$

Подставляя это выражение в формулу (11), получаем выражение для энтропии идеального газа, которое с точностью до константы совпадает с полученной ранее формулой (1).

Теперь найдем выражение для дифференциала внутренней энергии системы через функцию распределения w_i .

$$dE = d\left(N \sum_i w_i \varepsilon_i\right) = N \left(\sum_i (\varepsilon_i dw_i) + \sum_i (w_i d\varepsilon_i) \right) \quad (*)$$

Физический смысл этого соотношения состоит в том, что внутреннюю энергию системы можно изменить двумя способами – либо путем изменения вероятностей заселения состояний w_i (первое слагаемое), либо изменяя спектр значений энергий ε_i (второе слагаемое). Если мы предполагаем, что процесс изменения внутренней энергии системы происходит квазистатически через непрерывную последовательность равновесных состояний, т.е. это значит, что функция распределения определяется формулой (), то первое слагаемое в формуле () можно преобразовать следующим образом. Найдем сначала выражение для полного дифференциала статсуммы Z_1 .

$$dZ_1 = d\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) = -\frac{1}{T} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} d\varepsilon_i + \frac{dT}{T^2} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

Разделив это выражение почленно на βZ_1 и сгруппировав соответствующим образом слагаемые, получим

$$\sum_i w_i d\varepsilon_i = -\frac{TdZ_1}{Z_1} + \frac{dT}{T} \langle \varepsilon \rangle \quad (**)$$

Далее, переписав формулу (*) в виде

$$N \sum_i \varepsilon_i dw_i = dE - N \sum_i w_i d\varepsilon_i$$

и подставив вместо второго слагаемого его выражение (**), получим

$$N \sum_i \varepsilon_i dw_i = \frac{NTdZ_1}{Z_1} - \frac{EdT}{T} + dE = Td\left(N \ln Z_1 + \frac{E}{T}\right) = TdS.$$

Таким образом, первое слагаемое в уравнении (*) есть ни что иное, как выражение для количества тепла, представленное в виде дифференциала функции распределения, а само уравнение (*) есть основное термодинамическое уравнение (). Отсюда следует, что второе слагаемое (*) должно представлять собой механическую работу, совершаемую системой.

Итак, получив выражение для энтропии идеального газа, мы можем рассчитать и другие его термодинамические функции. Однако такой непосредственный подход к расчету энтропии, который мы применили в случае идеального газа для неидеальных систем с взаимодействием, представляется весьма затруднительным. Джозайя Виллард Гиббс разработал более общий метод, который был опубликован им в 1902 году в монографии под названием «Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики». Можно без всякого преувеличения сказать, что Дж. Гиббс создал новый раздел физики, названный им статистической механикой. Статистическая механика позволяет обосновать основные эмпирические положения термодинамики и придать им ясный физический смысл.

2.19. Распределение Гиббса

Основной принцип статистической механики состоит в отказе от полного детерминированного описания эволюции системы и переходе к вероятностному неполному описанию с помощью малого числа параметров. При этом статистический подход Гиббса основывается на общем анализе микроскопических динамических уравнений движения и привлечения эргодической гипотезы, о которой речь пойдет ниже. **Рассматривается не одна система**, находящаяся в определенном микросостоянии, а **ансамбль большого числа идентичных систем** (число систем ансамбля должно быть много больше числа возможных микросостояний системы), **каждая из которых находится в одном и том же макросостоянии** (т.е. все системы ансамбля характеризуется одинаковыми значениями макропараметров), но при этом ее микросостояние может быть произвольным. Идея Гиббса состоит в том, что данное макросостояние многочастичной системы должно однозначно определяться функцией статистического распределения систем ансамбля по микросостояниям $f = f(q, p)$, которая зависит от $3N$ -мерных векторов координат $q = (q_1, \dots, q_N)$ и импульсов $p = (p_1, \dots, p_N)$ N физически

неразличимых частиц, определяющих данное микросостояние системы. Функция распределения $f(p,q)$ имеет смысл плотности вероятности нахождения системы в данной точке фазового пространства, является положительно определенной функцией и удовлетворяет условию нормировки

$$\int f(p,q)d\Gamma = 1 \quad d\Gamma = \frac{dp dq}{N!h^{3N}} \quad (2.60)$$

С ее помощью можно вычислить среднее значение любой микроскопической величины $x(p,q)$ по статистическому ансамблю

$$\langle x \rangle = \int x(p,q)f(p,q)d\Gamma \quad (2.61)$$

Исходя из того, что динамическое поведение рассматриваемой системы описывается уравнениями Гамильтона (?) можно сделать вывод, что $f(p,q)$ зависит только от таких комбинаций p и q , которые являются интегралами движения. Далее предполагается, что в силу принципа статистической независимости макроскопических подсистем системы, функция $f(p,q)$ должна удовлетворять свойству мультипликативности, т.е. что

$$f_{A+B} = f_A f_B \quad (2.63)$$

Отсюда следует, что $\ln f$ можно представить в виде линейной комбинации аддитивных интегралов движения. Для покоящейся в целом системы получаем

$$\ln f(p,q) = \alpha + \beta E(p,q), \quad (2.64)$$

где $E(p,q)$ - полная энергия системы.

Этот вывод основывается на так называемой теореме Лиувилля о сохранении фазового объема статистического ансамбля в процессе его динамической эволюции. Представим себе, что точки, изображающие микросостояния статистического ансамбля, распределены в соответствии с функцией распределения $f(p,q)$ в некоторой области Ω в фазовом пространстве, отвечающей начальному значению времени t_0 . В процессе динамической эволюции систем статистического ансамбля функция распределения в общем случае должна каким-то образом изменяться, и интеграл по объему области Ω от производной функции распределения равен потоку фазовых точек через границу области σ , так как сами изображающие точки внутри области Ω не возникают и не исчезают. Этот факт отражает уравнение непрерывности, которое следует из предположения и неизменности общего числа изображающих фазовых точек.

$$\int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = - \oint_{\sigma} u f d\sigma,$$

где $u = (\dot{q}, \dot{p})$ $6N$ -мерный вектор скорости фазовых точек. Далее по теореме Гаусса-Остроградского интеграл по поверхности σ преобразуем в интеграл по объему Ω .

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(uf) \right] d\Omega = 0$$

Откуда в силу произвольности объема Ω следует уравнение непрерывности

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(uf) = 0$$

Далее делаем следующие преобразования:

$$\text{div}(uf) = f \text{div}(u) + (u \text{grad}(f))$$

В соответствии с уравнениями Гамильтона получаем

$$\text{div}(u) = \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left[\frac{\partial H(p,q)}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial H(p,q)}{\partial p_i \partial q_i} \right] \equiv 0$$

откуда следует так называемое уравнение Лиувилля:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0 \quad (2.62)$$

Равенство нулю полной производной функции распределения по времени как раз и означает, что фазовый объем статистического ансамбля сохраняется, и что функцию распределения можно рассматривать как функцию энергии, т.е. вместо распределения по микросостояниям перейти к распределению по спектру значений энергии системы. Условно говоря, все микросостояния нужно сгруппировать в соответствии с их энергией E_i , и, таким образом, каждому значению энергии E_i будет отвечать величина $g(E_i)$ - число микросостояний с энергией E_i , которую называют статистическим весом состояния системы с энергией E_i .

В статистической механике рассматривается несколько типов ансамблей, для которых можно получить общий вид функции распределения. Наиболее простым, но не самым удобным, является **микрoканонический ансамбль**, который представляет собой ансамбль изолированных термодинамических систем, т.е. систем с постоянной внутренней энергией

$$H(p, q) = E = \text{const} \quad (*)$$

Функция распределения микрoканонического ансамбля строится на основе единственного предположения, известного как **эргодическая гипотеза**, состоящего в том, что все микросостояния системы с данной энергией E считаются равновероятными. Итак, если $g(E)$ - число микросостояний изолированной системы с энергией E , то функция статистического распределения имеет самый простой вид

$$f(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{g(E)}, & \text{для } E = H(p, q) \\ 0, & \text{для } E \neq H(p, q) \end{cases} \quad (2.65)$$

Таким образом, идея перехода к описанию многочастичной системы с помощью малого числа параметров в данном случае сводится к тому, что вместо $6N$ скалярных параметров (соответствующие компоненты координат и импульсов N частиц) используется один единственный параметр E - полная энергия системы.

Кроме того, для каждого статистического ансамбля вводится некоторая характеристическая функция, в роли которой, как правило, выступает соответствующий термодинамический потенциал, зависящий от тех же самых термодинамических параметров, которые выбраны для определения макросостояния системы. Эта характеристическая функция обладает тем свойством, что является только функцией макросостояния системы (т.е. не зависит от способа приготовления данного макросостояния) и в состоянии равновесия системы достигает своего минимального значения.

Для микрoканонического ансамбля такой характеристической функцией является негэнтропия (т.е. энтропия со знаком минус):

$$-S(E) = -\ln [g(E)],$$

минимальное значение которой достигается, когда микрoканонический ансамбль равномерно распределен по всем возможным микросостояниям.

Наиболее важным и удобным для практического применения является канонический ансамбль Гиббса - ансамбль систем с фиксированным объемом, ($V = \text{const}$), взаимодействующих с окружением путем теплообмена. Общий вид функции статистического распределения можно получить, рассматривая данную систему как малую часть большой изолированной системы.

Пусть M_i - число систем канонического ансамбля из общего числа систем M , имеющих энергию E_i . Тогда искомая функция распределения будет определяться

$$f(E_i) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_i}{M}$$

Энтропия изолированной системы C , состоящей из термостата B и рассматриваемой системы A , равна сумме энтропий составляющих ее частей

$$S_C = S_B + S_A = \ln \Gamma_B + \ln \Gamma_A$$

Γ_A – число микросостояний системы A , которое пропорционально числу способов распределения M систем статистического ансамбля по различным состояниям, характеризующимся энергиями E_i , можно представить в виде:

$$\Gamma_A(M) \sim \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots}$$

Тогда энтропия системы A есть

$$S_A = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \ln \Gamma_A(M) = -\sum_i f_i \ln f_i.$$

В состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы C должна иметь максимальное значение. Принимая, что термостат B находится в состоянии термодинамического равновесия, а система A составляет малую часть системы C , т.е. $\Gamma_B \gg \Gamma_A$, задачу нахождения максимума энтропии S_C можно свести к нахождению максимума S_A при условии, что внутренняя энергия E системы A определяется как среднее по функции распределения f_i , которая нормирована на единицу.

$$E = \sum_i E_i f_i \quad \sum_i f_i = 1$$

Записываем соответствующее вариационное уравнение

$$\delta \left[-\sum_i f_i \ln f_i - \beta \left(\sum_i E_i f_i - E \right) - \alpha \left(\sum_i f_i - 1 \right) \right] = 0,$$

решение которого приводит к следующему выражению для равновесной функции распределения канонического ансамбля Гиббса:

$$f_i \equiv f(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{\alpha+1}$$

где Z называется статистической суммой канонического ансамбля Гиббса.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

3.1. Условия равновесия фаз. Фазовые диаграммы.

Опыт показывает, что одно и то же однородное вещество в зависимости от внешних условий может находиться в различных состояниях, т.е. иметь разные макроскопические свойства (например: плотность, вязкость, проводимость и т.д.), и наоборот, при заданных внешних условиях в тепловом равновесии вещество может существовать не как однородное тело, а распадаться на две или более соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных макроскопических состояниях. Такие состояния называются фазовыми состояниями вещества. С точки зрения термодинамики фазой называется всякая однородная система, макроскопические свойства которой во всех точках одинаковы. Примерами таких состояний могут быть агрегатные состояния вещества – газообразное, жидкое, твердое, однородные состояния, отличающиеся химическим составом, различные аморфные и кристаллические модификации твердого тела. Понятие фазового состояния намного шире, чем понятие агрегатного состояния вещества. Можно сказать, что фазовое состояние – это понятие, основанное на различии в характере структурной организации вещества на молекулярном уровне. Например, полиморфные кристаллические модификации определенного вещества являются различными фазовыми состояниями, которые отличаются характером взаимного расположения атомов и молекул. Строго говоря, понятие агрегатного состояния не является точно определенным. Можно сказать, что агрегатное – газовое, жидкое и твердое состояния вещества в первую очередь различаются характером теплового движения атомов и молекул.

Максимальное число одновременно сосуществующих фазовых состояний вещества определяется **правилом фаз Гиббса**. Равновесное состояние термодинамической системы задается соответствующими значениями полного набора макроскопических параметров, в том числе внешних параметров, внутренних параметров и температуры. Однако не все параметры, характеризующие равновесное состояние, являются независимыми. Число независимых параметров, однозначно определяющих состояние термодинамической системы, называют числом термодинамических степеней свободы. В наиболее общем виде число термодинамических степеней свободы f определяется правилом Гиббса

$$f = k + m - n + 1 \quad (2.4)$$

где k – число независимых компонентов (т.е. независимых химических соединений), n – число сосуществующих в системе фаз, m – число независимых внешних параметров. Например, для однородной (т.е. однофазной и однокомпонентной) системы число степеней свободы равно двум. Остальные параметры выражаются через эти два с помощью уравнений состояния.

Условия равновесного существования многофазной системы (без учета особенностей, связанных со свойствами поверхности раздела фаз) сводятся к постоянству интенсивных параметров по всей рассматриваемой системе. Эти условия легко выводятся из принципа максимума энтропии для изолированной равновесной системы. Например, из требования максимальности энтропии двухфазной системы $S = S_1 + S_2 = \max$ (то есть вариация $\delta S = 0$), при неизменном состоянии всех частей системы, вытекает условие равенства нулю производной

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = 0,$$

где N_1 и N_2 числа частиц в первой и второй фазах соответственно. При условии постоянства полного числа частиц $N_1 + N_2 = N = \text{const}$, т.е.

$$\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = -1,$$

получаем:

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}$$

Из основного термодинамического уравнения

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

представленного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

следует, что при постоянных E и V

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}.$$

Таким образом, условие равновесия фаз сводится к уравнению

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

и так как в равновесии $T_1 = T_2$, окончательно получаем

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (3.1)$$

Следовательно, две фазы могут находиться в равновесии только при таких значениях температуры и давления, которые удовлетворяют уравнению (3.1). При изменении давления меняется температура сосуществования фаз. Эту зависимость $P = P(T)$ можно изобразить графически на диаграмме фазовых состояний.

На рис. 3.1 показан пример такой диаграммы, изображенной в координатах P, T . Кривая 1, определяемая равенством химических потенциалов жидкой и газообразной фаз, разделяет на фазовой диаграмме области существования жидкой и газообразной фаз. Аналогично кривые 2 и 3 соответствуют равновесию жидкость-твердая фаза и газ-твердая фаза. Общая точка всех трех линий равновесия называется тройной точкой. В этой точке одновременно могут существовать все три фазы.

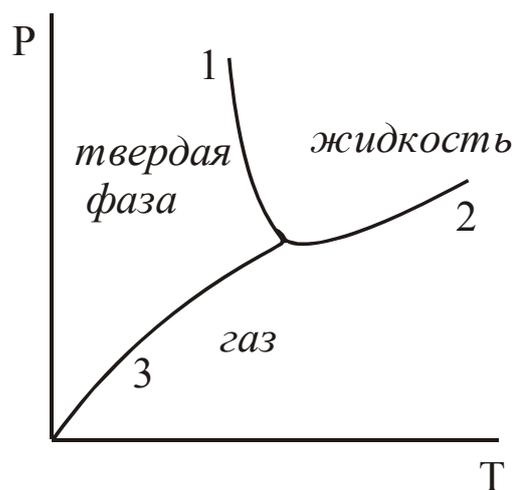


Рис. 3.1.

Так как три фазы вещества могут одновременно находиться в равновесии только при определенном значении температуры, то тройные точки являются удобным стандартом для

температурной шкалы. Для их воспроизведения не нужно заботиться о поддержании определенного давления, как это требуется, например, при выборе в качестве стандартной точки температуры плавления льда.

В настоящее время в качестве стандарта для определения абсолютной температурной шкалы выбрана тройная точка воды, равная 273,16 К.

Фазовую диаграмму можно изобразить и в других координатах - T, V или P, V , где V - объем занимаемый определенным количеством вещества. На таких диаграммах состояния, в которых сосуществуют две фазы, в отличие от P, T -диаграмм, заполняют целую область плоскости. Это связано с тем, что двухфазные равновесные системы всегда имеют одинаковые температуры и давления, в то время как удельные объемы этих фаз различаются. На рис.2 показан пример T, V -диаграммы газ-жидкость. Заштрихованная область соответствует двухфазным состояниям, когда одновременно сосуществуют жидкая и газообразная фазы. Например, точка C на рис.3.2 является состоянием, в котором объемы газообразной и жидкой фаз $V_g + V_l = V$ соотносятся в соответствии с так называемым правилом рычага

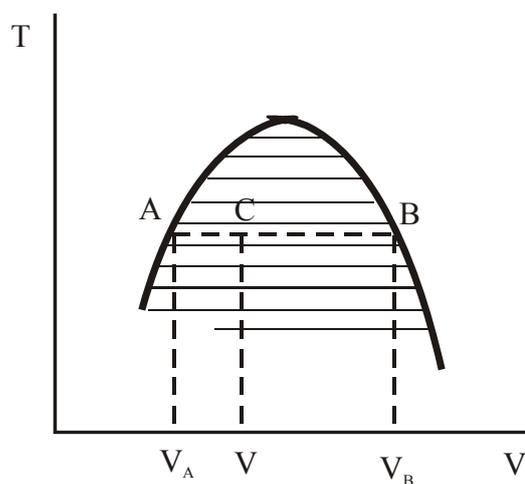


Рис. 3.2.

$$\frac{V_g}{V} = \frac{AC}{AB} \quad \frac{V_l}{V} = \frac{BC}{AB}.$$

Аналогичным образом выглядит фазовая диаграмма в координатах P, V .

3.2. Уравнение Клайперона-Клаузиуса.

Весьма затруднительно найти универсальное аналитическое выражение для кривой фазового равновесия, так как зачастую нет аналитических зависимостей для химических потенциалов фаз, но достаточно просто получить дифференциальное уравнение для кривой фазового равновесия.

Дифференцируя уравнение (3.1), получим соотношение

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T dP,$$

из которого следует

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T} \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) имеет смысл, если разность соответствующих производных не равна нулю, то есть

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = v_2 - v_1 \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = s_2 - s_1,$$

где $v_{1,2}$ и $s_{1,2}$ - удельные объемы и энтропии соответствующих фаз. Принимая во внимание, что $s_2 - s_1 = q/T$, где q - удельная теплота фазового перехода, получаем дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия, которое называется уравнением Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q(T)}{T(v_2 - v_1)} \quad (3.3)$$

Фазовые превращения, при которых первые производные термодинамического потенциала терпят разрыв, называются фазовыми переходами первого рода. Иногда их еще называют прерывными фазовыми переходами, в отличие от непрерывных фазовых переходов (или фазовых переходов 2-го рода), при которых первые производные непрерывны.

Кривая фазового равновесия, определяемая уравнением (3.1), называется бинодалью, или линией насыщения. В пространстве (μ, P, T) бинодаль образуется пересечением поверхностей $\mu_1(P, T)$ и $\mu_2(P, T)$. На рис. 3 показан след этих поверхностей на плоскости $P = const$ и $T = const$ на примере фазового перехода газ-жидкость.

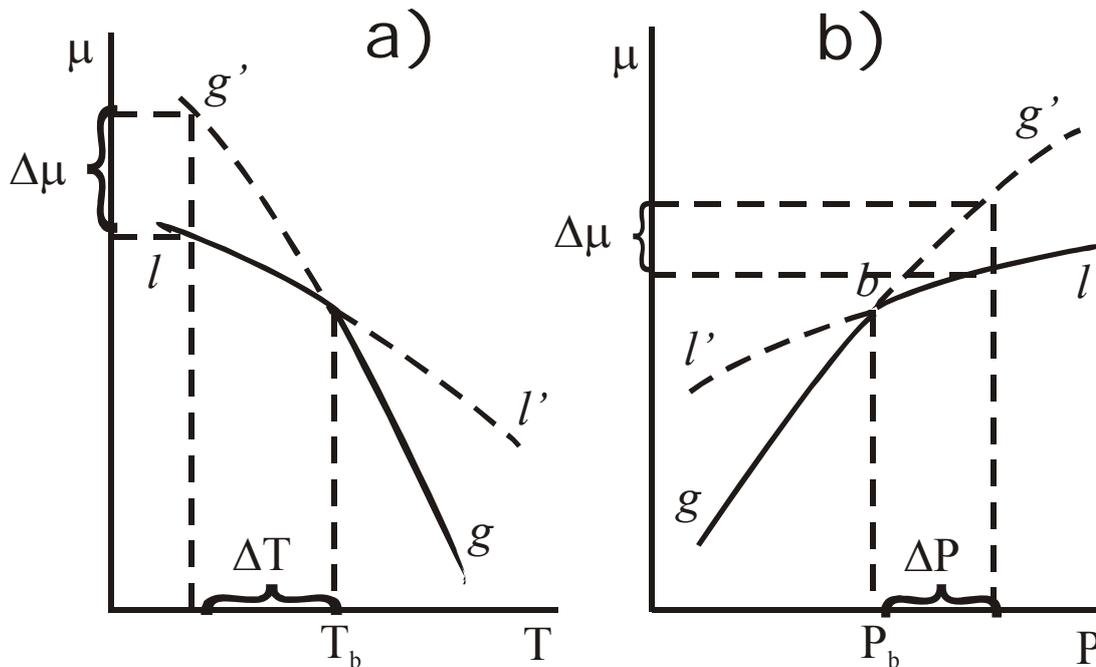


Рис. 3.3.

При переходе через бинадаль химический потенциал не претерпевает никаких особенностей, т.е. точка b - след бинадали на соответствующей плоскости - не является особой точкой функций $\mu_l(P,T)$ и $\mu_g(P,T)$. Это означает, что исходное фазовое состояние может существовать и при переходе через бинадаль, но оно уже не будет являться термодинамически стабильным. Например, при $T < T_b$ на рис. 3.3а или при $P > P_b$ на рис.3.3б $\mu_g > \mu_l$ и, следовательно, газообразная фаза становится неустойчивой по сравнению с жидкой фазой, но тем не менее может существовать как метастабильная. Причину существования метастабильных фаз мы будем обсуждать далее. Здесь же заметим, что такие фазы являются устойчивыми только по отношению к малым изменениям параметров системы, т.е. в данном случае это значит, что метастабильное фазовое состояние устойчиво только к небольшим гетерофазным флуктуациям. Характерный размер гетерофазных флуктуаций определяется степенью отклонения температуры и давления системы от значений задаваемых бинадалью и в конечном счете соответствующей разность химических потенциалов (рис.3.3).

3.3. Термодинамическая устойчивость однофазного состояния вещества.

Возникает вопрос, насколько далеко можно продвинуться в область метастабильных состояний. Рассмотрим теорию устойчивости фазы относительно непрерывно изменяющихся термодинамических параметров. Эта теория сформулирована Гиббсом на основе основного термодинамического неравенства, которое здесь мы представим в виде

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V \geq 0 \quad (3.4)$$

где Δ - означает конечную разность. Выберем за независимые переменные энтропию и объем и обозначим их виртуальные изменения через δS и δV .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V (\delta S)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \delta S - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S (\delta V)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \delta S \delta V > 0 \quad (3.5)$$

Выразим частные производные в (3.5) через соответствующие частые производные от внутренней энергии E . Получим следующее выражение

$$E_{SS} (\delta S)^2 + E_{SV} \delta V \delta S + E_{VV} (\delta V)^2 + E_{VS} \delta S \delta V > 0,$$

которое является квадратичной формой относительно переменных δS и δV .

$$E_{SS} (\delta S)^2 + 2E_{SV} \delta V \delta S + E_{VV} (\delta V)^2 > 0 \quad (3.6)$$

Как известно, необходимым и достаточным условием положительной определенности вещественной квадратичной формы является выполнение следующих неравенств:

$$E_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (3.7)$$

$$E_{SS} E_{VV} - E_{SV}^2 > 0 \quad (3.8)$$

из которых также следует и положительная определенность E_{VV} :

$$E_{VV} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S > 0. \quad (3.9)$$

Неравенство (3.8) эквивалентно

$$\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

и поскольку согласно (3.7) теплоемкость при постоянном объеме $C_v > 0$, это равносильно условию:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (3.10)$$

Выражение $D = E_{SS}E_{VV} - E_{SV}^2$ называется адиабатическим детерминантом устойчивости, а уравнение

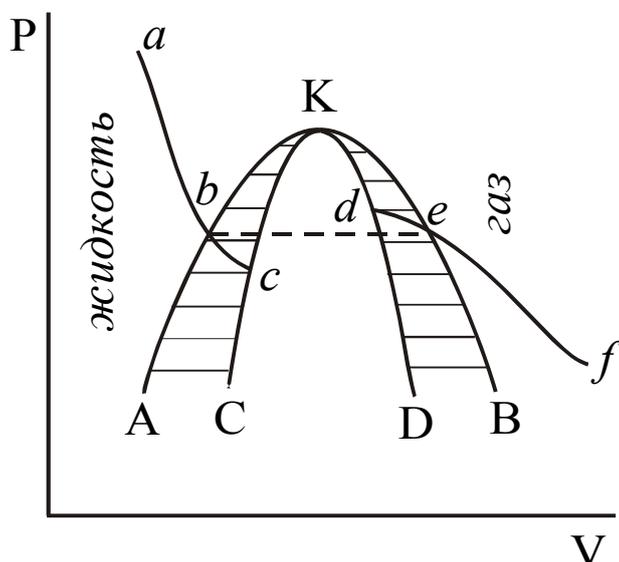
$$E_{SS}S_{VV} - E_{SV}^2 = 0 \quad (3.11)$$

равносильное уравнению:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.12)$$

определяет линию абсолютной неустойчивости фазы, которая называется спинопалью. Таким образом, область метастабильных состояний ограничивается спинопалью.

Рассмотрим классическую фазовую диаграмму пар-жидкость в координатах P - V (Рис. 3.4).



Кривая насыщения – бинодаль AKB ограничивает область двухфазных состояний пар-жидкость. Слева от бинодали область жидкой фазы, справа – газовой фазы. Рассмотрим изотерму $abcdef$. Участок abc относится к жидкой фазе, причем все точки участка ab представляют последовательность термодинамически равновесных состояний, в которых строго выполняется неравенство (3.10). На участке bc жидкая фаза становится метастабильной, но неравенство (3.10) также

Рис. 3.4.

выполняется за исключением точки c , в которой изотермическая сжимаемость обращается в нуль. Аналогично для газовой изотермы fed неравенство (3.10) выполняется как для участка fe (термодинамически равновесные состояния) так и для участка ed - метастабильный пересыщенный пар, за исключением точки d . Таким образом, линия CKD которая называется спинопалью, ограничивает область, где вещество не может существовать как однофазное ни при каких условиях. Заштрихованные на рис.3.4 области соответствуют однофазным метастабильным состояниям (слева – перегретой жидкости, справа – переохлажденному пару). Интересно отметить, что участок изотермы bc может даже пересечь ось абсцисс, т.е. перегретая жидкость может иметь отрицательное давление.

В точках b и e различаются не только удельные объемы жидкости V_l и газа V_g , но и значения сжимаемости:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_b \neq \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_e \quad (3.13)$$

По мере увеличения температуры изотермы пересекают бинодаль все ближе и ближе к точке K - так называемой критической точке. Понятие о критической точке было введено Д.И.Менделеевым в 1860 году, как о состоянии, в котором исчезает различие между жидкой и газообразной фазами. Действительно, по мере приближения к критической точке уменьшается разница между удельными объемами жидкости и газа и, по-видимому, должны сближаться значения изотермической сжимаемости. Можно показать, что в критической точке выполняется условие:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.14)$$

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T) \quad (3.15)$$

Разлагая правую часть равенства по степеням δV и деля почленно на δV , получим уравнение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \frac{\delta V}{2} + \dots = 0 \quad (3.16),$$

переходя в котором к пределу $\delta V \rightarrow 0$, приходим к равенству (3.14). Отсюда также следует и другой важный вывод о том, что бинадаль АКВ и спинодаль СКД имеют единственную общую точку K . Критическая точка фазового перехода пар-жидкость является особой точкой в математическом отношении для термодинамических потенциалов вещества, в частности, в этой точке равна нулю не только изотермическая сжимаемость, но и вторая производная.

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (3.17)$$

Последнее означает, что точка K является точкой перегиба критической изотермы.

3.4. Фазовый переход 2-го рода. Теория Эренфеста.

Критическая точка перехода пар-жидкость представляет пример непрерывного фазового перехода (или, по классификации П.Эренфеста, фазового перехода 2-го рода), при котором первые производные от термодинамического потенциала непрерывны, а скачком меняются вторые производные.

Вторые производные термодинамических потенциалов являются так называемыми термодинамическими коэффициентами. Среди них наиболее важными представляются следующие.

Коэффициент теплового расширения

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_P \right]^{-1} \quad (3.18)$$

Коэффициент изотермического сжатия

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \quad (3.19)$$

Коэффициент адиабатического сжатия

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_T \quad (3.20)$$

Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_V \quad (3.21)$$

Теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (3.22)$$

Дифференциальное уравнение для линии фазового превращения 2-го рода, которое связывает скачки термодинамических коэффициентов с соответствующей производной давления по температуре, можно получить, дифференцируя соотношения, определяющие равенство первых производных химического потенциала двух фаз, которые отражают тот факт, что энтропия и объем не изменяются при непрерывном фазовом переходе.

$$S_1 = S_2 \quad V_1 = V_2 \quad (3.23)$$

Получим следующую систему линейных уравнений относительно дифференциалов dP и dT :

$$\begin{cases} \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_T dP + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = 0 \\ \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = 0 \end{cases} \quad (3.24)$$

Используя формулы (3.18) – (3.22) можно выразить частные производные в уравнениях (3.24) через соответствующие термодинамические коэффициенты. Получим

$$\begin{cases} -V \Delta \alpha_P dP + \frac{\Delta C_P}{T} dT = 0 \\ -V \Delta K_T dP + V \Delta \alpha_P dT = 0 \end{cases} \quad (3.25)$$

Однородная система линейных уравнений (3.25) имеет ненулевое решение при условии равенства нулю определителя системы:

$$(\Delta \alpha_P)^2 - \frac{1}{TV} \Delta C_P \Delta K_T = 0 \quad (3.26)$$

Таким образом, скачки вторых производных не являются независимыми, а связаны между собой соотношением (3.26). Решение системы уравнений (3.25) при условии (3.26) имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_P}{TV (\Delta \alpha_P)^2} \quad (3.27)$$

Формулы (3.26) и (3.27) называются уравнениями Эренфеста.

В отличие от кривой фазового равновесия Клайперона-Клаудиуса, это уравнение определяет линию фазового перехода, т.к. при фазовых переходах 2-го рода не существует метастабильных состояний. Новая фаза появляется сразу во всем объеме вещества и, соответственно, не существует межфазной поверхности раздела и поверхностной энергии.

Интересно, что предположения о возможности метастабильных фазовых состояний при фазовых переходах 2-го рода приводит к выводу о том, что фазовые переходы 2-го рода вообще не возможны. Действительно, в точке непрерывного фазового перехода точка пересечения μ_1 и μ_2 должна быть и точкой касания (общая касательная), но в случае простого касания $\mu_2 < \mu_1$, как при $T > T_0$, так и при $T < T_0$, т.е. перехода быть не может. Следовательно нужно, чтобы точка T_0 была точкой перегиба кривых $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$, что означает

$$\mu_1'(T_c) = \mu_2'(T_0) = 0$$

в этом случае разрывной функцией может быть только третья производная, что соответствует фазовому переходу 3-го рода.

Таким образом, теория Эренфеста дает связь между скачками соответствующих термодинамических коэффициентов (3.26) и определяет производную линии фазового превращения (3.27). Однако теоретические и экспериментальные исследования показали, что теория Эренфеста обладает ограниченной областью применимости. Оказалось, что, как правило, соответствующие термодинамические коэффициенты в точке перехода испытывают не скачок, а расходятся (т.е. стремятся к бесконечности).

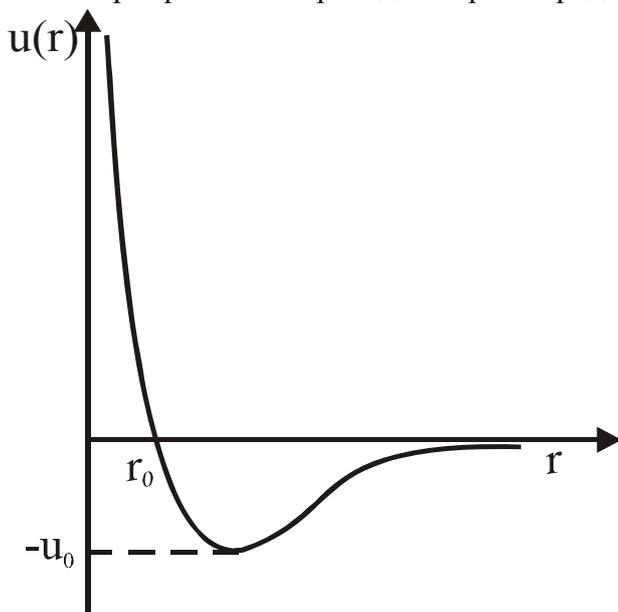
МЕТОД СРЕДНЕГО ПОЛЯ В ТЕОРИИ РАВНОВЕСНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

4.1. Трудности микроскопической теории фазовых переходов

Основная задача статистической теории фазовых переходов состоит в том, что, предполагая межмолекулярное взаимодействие известным, на основе статистической механики дать объяснение тому факту, что при строго определенных условиях происходит скачкообразное изменение свойств системы и образование новой фазы.

В предыдущей лекции было показано, что феноменологическая теория фазовых переходов не представляет особых трудностей. В то же время построение математически строгой микроскопической теории фазовых переходов оказывается весьма нетривиальной задачей, относящейся к одной из самых трудных проблем современной физики. Статистическую сумму N взаимодействующих частиц нельзя вычислить в общем виде. Разработаны различные приближенные подходы, которые в принципе позволяют свести задачу к последовательному нахождению членов степенного ряда по некоторому малому параметру. Например, для неидеальных газов таким степенным рядом является вариальное разложение по плотности, в котором в качестве малого параметра выступает величина ρv_0 , где ρ - плотность газа, а v_0 - характерный объем молекулы, соответствующий размеру области действия сил отталкивания межмолекулярного потенциала взаимодействия (рис.4.1). Возможно также построение термодинамической теории возмущений, в которой малым параметром является отношение характерной энергии взаимодействия к температуре. Основная трудность при построении микроскопической теории фазовых переходов состоит в отсутствии явного малого параметра.

При фазовых переходах первого рода точка фазового перехода не является особой точкой



термодинамических потенциалов каждой из фаз. Это означает, что точка фазового перехода является просто точкой пересечения термодинамических потенциалов двух разных фаз, и,

Рис. 4.1.

таким образом, каждая из фаз может существовать как метастабильная по обе стороны от точки перехода. Возникновение новой фазы происходит локально, путем появления в исходной фазе вещества гетерофазных флуктуаций, ограниченных поверхностью раздела фаз, что влечет к появлению избыточной поверхностной энергии.

При фазовых переходах второго рода появление нового свойства вещества происходит сразу во всем объеме, и это, очевидно, должно быть связано с некоторой особой точкой

термодинамического потенциала. Поскольку мгновенное скачкообразное изменение свойств макроскопического объема невозможно, то вблизи точки фазового перехода второго рода должны флуктуационно возникать протяженные области, несущие "новое" свойство, но это не связано с появлением какой-либо границы раздела фаз. С приближением к точке фазового перехода увеличивается радиус корреляции флуктуаций, связанных с появлением нового свойства.

4.2. Неидеальные газы и проблема конденсации

Полная энергия газа N взаимодействующих бесструктурных частиц (атомов) представляется в виде суммы кинетической и потенциальной энергий

$$E(p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_N) \right] \quad (4.1)$$

где q_i и p_i - координаты и импульсы частиц. Статистический интеграл

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta E(p, q)] dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \quad (4.2)$$

разбивается на произведение интеграла по импульсам и интеграла по координатам, и его обычно представляют в виде

$$Z_N = \frac{Z_N^0 Q_N}{V^N} \quad (4.3)$$

где V - объем, занимаемый газом, Z_N^0 - статистический интеграл идеального газа

$$\begin{aligned} Z_N^0 &= \frac{V_N}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right] dp_1 \dots dp_N = \\ &= \frac{V_N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N \end{aligned} \quad (4.4)$$

Q_N называется конфигурационным интегралом:

$$Q_N = \int \dots \int \exp[-\beta U(q_1, \dots, q_N)] dq_1 dq_2 \dots dq_N \quad (4.5)$$

Далее, записав выражение для свободной энергии газа в виде

$$F = -T \ln Z_N = F_0 - T \ln \left(\frac{Q_N}{V^N} \right), \quad (4.6)$$

где F_0 - свободная энергия идеального газа, можно найти уравнение состояния:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial V} \quad (4.7)$$

Таким образом, в конфигурационном интеграле, определяемом выражением (4.5), содержится вся информация о многочастичной системе, в том числе и фазовый переход, который в принципе должен получиться из формулы (4.5) математически без привлечения какой-либо эмпирической информации или известных физических фактов.

Далее везде будем предполагать, что потенциальную энергию многочастичной системы можно представить в виде суммы парных потенциалов:

$$U(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i < j} u(q_i - q_j) \equiv \sum_{i < j} u_{ij} \quad (4.8)$$

В соответствии с этим конфигурационный интеграл представляется в виде:

$$Q_N = \int \dots \int \exp \left(-\beta \sum_{i < j} u_{ij} \right) dq_1 \dots dq_N \quad (4.9)$$

Исходя из самых общих соображений (в частности, считая, что потенциал межмолекулярного взаимодействия имеет вид, качественно изображенный на рис.4.1), трудно предположить, что термодинамические функции, определяемые как логарифм конфигурационного интеграла (4.9), могут иметь при конечном значении N какие-либо особенности (например, иметь точки разрыва, испытывать скачки). Возможно, что только в термодинамическом пределе при $N \rightarrow \infty$ могут возникнуть особые точки.

*) Λ_T - длина волны де Бройля частицы, имеющей среднюю тепловую скорость. Записанное в таком виде выражение для статсуммы идеального газа раскрывает его физический смысл, состоящий в том, что Z_N^0 есть число микросостояний, соответствующих средней энергии идеального газа

Как уже упоминалось выше, вычисление конфигурационного интеграла в общем виде невозможно. Тем не менее были разработаны эффективные методы анализа структуры конфигурационного интеграла. Еще в 1927 году Урселл в своей диссертации показал, как с помощью группового разложения можно сделать микроскопический вывод уравнения Ван-дер-Ваальса. Через 10 лет после этого Майер, Кан, Уленбек и другие значительно обобщили теорию Урселла.

Для начала попробуем вывести рекуррентное соотношение между конфигурационными интегралами Q_{N+1} и Q_N .

$$Q_{N+1} = \int \dots \int \left(\exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N u(q_{N+1} - q_i) \right] dq_{N+1} \right) e^{-\beta U(q_1, \dots, q_N)} dq_1 \dots dq_N \quad (4.10)$$

Интегрирование по q_{N+1} при фиксированных значениях q_i ($i=1 \div N$) дает величину, очень мало отличающуюся от V , т.к. потенциал $u(q_{N+1} - q_i)$ отличен от нуля на расстояниях много меньших характерного размера системы. Поэтому в первом приближении можно записать

$$Q_{N+1} \approx V Q_N \quad (4.11)$$

Такое рекуррентное соотношение приведет к уравнению состояния идеального газа, т.к. в этом случае, подставляя $Q_N = V^N$ в (4.7) получим $PV=NT$. Для получения более точной оценки Q_{N+1} на основе (4.10) приведем следующие рассуждения. Мысленно разобьем пространство, занимаемое газом на элементарные ячейки, характерный размер которых Δq порядка размера частицы газа, $\Delta q \sim r_0$. Конфигурационный интеграл приближенно можно представить в виде суммы по всем возможным конфигурациям взаимного расположения частиц газа. Конфигурация в этом понимании есть способ размещения частиц газа по элементарным ячейкам. Таким образом, Q_N представляется в виде суммы больцмановских множителей,

$$Q_N \approx \sum_k \exp(-\beta U_k) \quad (4.12)$$

где U_k – полная энергия взаимодействия частиц газа в данной конфигурации. В случае достаточно разреженного газа сумму (4.12) можно разбить на группы. К первой группе отнесем все конфигурации, для которых $U_k \approx 0$, т.е. это конфигурации, в которых частицы газа можно считать невзаимодействующими. Чем меньше плотность газа, тем больше таких конфигураций. Учет в сумме (4.12) только таких конфигураций соответствует представлению конфигурационного интеграла в виде (4.11). Ко второй группе конфигураций отнесем такие, в которых одновременно взаимодействуют только две частицы и т.д. Такой подход к вычислению Q_N путем разбиения суммы (4.12) на группы составляет основу группового разложения Дж.Майера. Вернемся к формуле (4.10), т.е. к нахождению рекуррентного соотношения между Q_{N+1} и Q_N . Добавление одной частицы к газу, состоящему из N частиц, приводит к появлению большого числа новых конфигураций. Будем учитывать только такие конфигурации, в которых $(N+1)$ -ая частица взаимодействует только с какой-нибудь одной i -ой частицей, при этом i -ая частица не взаимодействует ни с какой другой. Это означает, что мы принимаем во внимание только конфигурации второй группы. Тогда формулу (4.10) можно представить в виде:

$$Q_{N+1} \approx \frac{Q_N}{V_N} \int dq_{N+1} \left[\int \exp[-\beta u(q_{N+1} - q)] dq \right]^N \quad (4.13)$$

Внутренний интеграл можно преобразовать следующим образом:

$$\int \exp[-\beta u(q_{N+1} - q)] dq = V - \int [1 - e^{-\beta u(q_{N+1} - q)}] \equiv V - 2B$$

где

$$B \equiv B(T) = \frac{1}{2} \int [1 - e^{-\beta u(q_{N+1} - q)}] dq \quad (4.14)$$

Таким образом, получаем искомое рекуррентное соотношение

$$Q_N = V^N \left(1 - \frac{2B}{V} \right)^{\frac{N(N-1)}{2}} Q_1, \quad Q_1 = V \quad (4.15)$$

из которого имеем

$$Q_N = V^N \left(1 - \frac{2B}{V}\right)^{\frac{N(N-1)}{2}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} V^N e^{-\frac{N^2 B}{V}} \quad (4.16)$$

Подставляя (4.16) в (4.7), получим

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NT}{V} \left[1 + \frac{NB}{V}\right] \quad (4.17)$$

$B=B(T)$ называется вторым вириальным коэффициентом, а выражение (4.17) представляет первые два члена разложения давления в степенной ряд по плотности

$$P = \frac{NT}{V} \left[1 + \frac{NB}{V} + \frac{N^2 C}{V^2} + \dots\right], \quad (4.18)$$

которое называется вириальным разложением. Первый член этого ряда соответствует идеальному газу, второй получается при учете только парных взаимодействий, соответственно следующие члены получаются при учете тройных взаимодействий и т.д. Как уже указывалось выше, малым параметром этого разложения является отношение Nv_0/V , $v_0 \approx r_0^3$ – характерный объем одной частицы газа.

Для нахождения вириальных коэффициентов Дж.Майером был разработан метод группового разложения, и предложена специальная диаграммная техника. Интересно отметить, что Дж.Майером ввел диаграммный метод в статистическую механику задолго до того как Р.Фейнман развил хорошо известный сейчас графический метод представления решений нелинейных уравнений квантовой теории поля – фейнмановские диаграммы.

В свое время считали, что вириальное разложение должно в принципе описывать критические явления и фазовые переходы. Однако практически это оказалось неосуществимым.

Дело в том, что при больших плотностях, когда $\frac{Nv_0}{V} \leq 1$, групповое разложение Дж.Майера становится неэффективным, так как нарушается иерархия членов ряда. Если при малых плотностях наибольший вклад дают первые члены, то при больших плотностях наоборот большую роль начинают играть члены высоких порядков.

В 1952 году Янг и Ли предложили совершенно иной формальный подход к проблеме статистического описания фазового перехода. Статистическую сумму большого канонического ансамбля Гиббса, т.е. ансамбля с переменным числом частиц N

$$Z(T, V, \mu) = \sum_N Z_N(T, V) e^{\beta \mu N} \equiv \sum_{N=0}^n Z_N x^N \quad (4.19)$$

можно рассматривать как полином от величины $x \equiv \exp(\beta \mu) > 0$ с действительными положительно определенными коэффициентами Z_N . Такой полином при конечном значении n имеет ровно n попарно комплексно-сопряженных нулей x_k и x_k^* , ни один из которых не лежит на действительной оси. В соответствии с этим (4.19) можно записать как

$$Z(T, V, \mu) = \prod_{k=1}^n (x - x_k) \quad (4.20)$$

Таким образом, как уже отмечалось выше, при конечном числе частиц фазовый переход невозможен. Как было показано Янгом и Ли, при положительных действительных значениях x существует конечный предел

$$f(T, \mu) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \left(\sum_{N=0}^{\infty} Z_N x^N \right) \right] \quad (4.21),$$

который является непрерывной функцией переменной x . Далее Янг и Ли предположили, что нули статсуммы (4.20), расположенные в комплексной плоскости симметрично относительно действительной оси, в термодинамическом пределе при $T < T_c$ могут сходиться к некоторой точке $x_c = x_c(T)$, находящейся на действительной оси. Тогда производная

$$\rho = \frac{\partial f}{\partial \mu}$$

будет иметь разрыв непрерывности. Это означает скачкообразное изменение плотности и соответствует фазовому переходу I-го рода. Если при $T > T_c$ нули статсуммы наоборот отходят от действительной оси, то T_c будет критической точкой перехода газ-жидкость.

Таким образом, теория Янга и Ли сводит проблему микроскопической теории фазовых переходов к анализу нулей большой статсуммы в комплексном пространстве, что с математической точки зрения тоже является непростой задачей. Показательными являются те случаи, когда тем или иным методом удается получить аналитическое выражение для статсуммы, и тогда, действительно, анализ нулей статсуммы на комплексной плоскости показывает, что предположение Янга и Ли о их сходимости к точке фазового перехода подтверждается. Это можно продемонстрировать на примере модели Изинга, которая будет рассмотрена в лекции 5.

4.3. Газ Ван-дер-Ваальса и критическая точка пар-жидкость.

Статистическая механика фазовых переходов берет начало с основополагающих работ Вейсса и Ван-дер-Ваальса. Для получения формулы Ван-дер-Ваальса поступим следующим образом. Принимая во внимание характерный вид потенциала взаимодействия (рис. 4.1), представим второй вириальный коэффициент (формула (4.14)) в виде

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2 dr + \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2 dr + 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr +$$

$$+ \frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |u(r)| r^2 dr = \frac{16\pi r_0^3}{3} - \frac{2a}{T} = b - \frac{a}{T}$$
(4.22)

и после подстановки (4.22) в (4.17) получим

$$P = \frac{NT}{(V - Nb)} - \frac{N^2 a}{V^2}$$
(4.23)

или

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V} \right) (V - Nb) = NT$$
(4.24)

Самое главное, что предсказывает теория Ван-дер-Ваальса - это существование критической точки пар-жидкость, т.е. существование такой изотермы газа Ван-дер-Ваальса, на которой есть точка перегиба

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0$$

Параметры критической точки

$$T_{кр} = \frac{8a}{27b} \quad v_{кр} = 36b \quad P_{кр} = \frac{a}{27b^2}$$
(4.25)

Если записать уравнение Ван-дер-Ваальса через приведенные величины

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}} \quad p = \frac{P}{P_{кр}} \quad v = \frac{V}{V_{кр}},$$

то получим уравнение

$$\left(p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8\tau$$
(4.26)

которое является математической формой закона соответственных состояний. Суть этого закона состоит в том, что для любого газа вид уравнения состояния определяется формулой (4.26), если

объем, температуру и давление газа измерять в единицах критических значений его объема, температуры и давления, то есть уравнение состояния в форме (4.26) является универсальным для всех веществ. Более того, эту универсальность можно распространить на все явления, связанные с уравнением состояния. Например, можно таким же образом найти универсальную зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Введем приведенную плотность $\rho = l/v$ и величину $\varepsilon = \tau - 1$ и перепишем (4.26) в виде

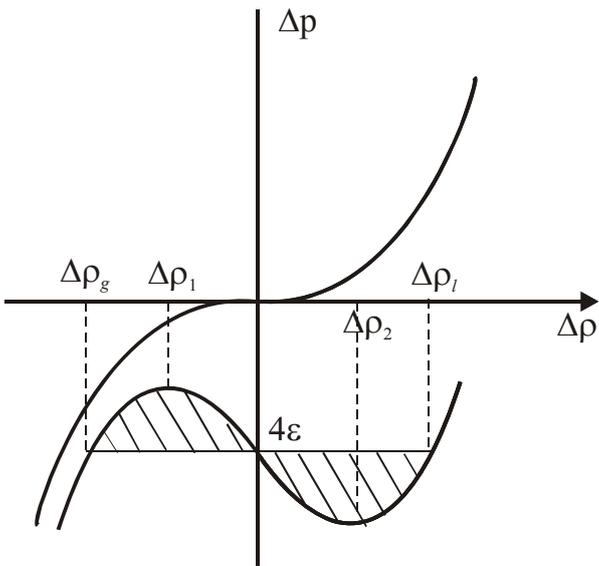
$$p = \frac{8\rho\tau}{3-\rho} - 3\rho^2 \tag{4.27}$$

Сделаем разложение в ряд вблизи критической точки

$$\Delta p = 4\varepsilon + 6\varepsilon\Delta\rho + 3(\Delta\rho)^3/2 \tag{4.28}$$

Соответствующие выражения для производных давления по плотности при постоянной температуре будут иметь следующий вид

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(\Delta p)}{\partial(\Delta\rho)} \right]_{\varepsilon} &= 6\varepsilon + \frac{9(\Delta\rho)^2}{2} \\ \left[\frac{\partial^2(\Delta p)}{\partial^2(\Delta\rho)} \right]_{\varepsilon} &= 9\Delta\rho \\ \left[\frac{\partial^3(\Delta p)}{\partial^3(\Delta\rho)} \right]_{\varepsilon} &= 9 > 0 \end{aligned} \tag{4.29}$$



На рис. 4.2 показаны графики изотерм, определяемых уравнением (4.27). При $\varepsilon < 0$ область $\Delta\rho_1 < \Delta\rho < \Delta\rho_2$ соответствует области абсолютной термодинамической неустойчивости вещества (см. лекцию 3). Значения $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$ определяются из условия равенства нулю первой производной (4.29):

$$\Delta\rho_2 = -\Delta\rho_1 = (-4\varepsilon/3)^{1/2} \tag{4.30}$$

Значения плотностей жидкой и паровой фаз $\Delta\rho_g$ и $\Delta\rho_l$ находятся из правила Максвелла (равенства площадей двух заштрихованных участков на рис.4.2).

Рис.4.2.

Для равновесного перехода газ-жидкость волнообразное изменение изотермы на участке $\Delta\rho_g < \Delta\rho < \Delta\rho_l$ нужно заменить горизонтальным отрезком.

Это следует из равенства химических потенциалов жидкой и газообразной фаз на этом участке изотермы. Нетрудно показать, что $\Delta\rho_g = -\Delta\rho_l$ и уравнение для их определения будет

$$4\varepsilon + \Delta\rho_l^2 = 0 \tag{4.31}$$

таким образом

$$\Delta\rho_l = -\Delta\rho_g = (-4\varepsilon)^{1/2} \tag{4.32}$$

Следовательно, вблизи критической точки при $\varepsilon < 0$ разность плотностей жидкой и газообразной фаз зависит от температуры по закону:

$$\Delta\rho \equiv \rho_g - \rho_l = 4\sqrt{-\varepsilon} \approx (-\varepsilon)^{0.5} \tag{4.33}$$

Из (4.29) можно найти поведение изотермической сжимаемости вблизи критической точки

$$K_T \sim \left[\frac{\partial(\Delta p)}{\partial(\Delta\rho)} \right]_{\varepsilon}^{-1} = \left[6\varepsilon + \frac{9}{2}(\Delta\rho)^2 \right]^{-1} \sim |\varepsilon|^{-1}, \tag{4.34}$$

то есть слева и справа от критической точки изотермическая сжимаемость стремится к бесконечности по степенному закону с показателем степени равным -1. Нетрудно также найти

изменение теплоемкости вблизи критической точки (смотри задачу 4.1). Теория Ван-дер-Ваальса предсказывает конечный скачок величины C_V .

4.4. Магнитные фазовые переходы. Теория Кюри-Вейсса.

Рассмотрим магнитный фазовый переход. Заметим, что детальное рассмотрение магнитных явлений требует применение методов квантовой механики, что не входит в задачу данного курса. Поэтому мы будем использовать упрощенный формальный подход, ставя при этом задачу рассмотреть основные закономерности упорядочения многочастичных систем на примере магнитного фазового перехода. Как будет показано в следующей лекции, этот математический формализм можно использовать и для других физических явлений.

Обозначим через \mathbf{H} - напряженность магнитного поля^{*}, \mathbf{M} - намагниченность. В упрощенном виде микроструктуру магнитного кристалла можно представить как совокупность атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, каждый атом обладает спином σ и связанным с ним магнитным моментом μ

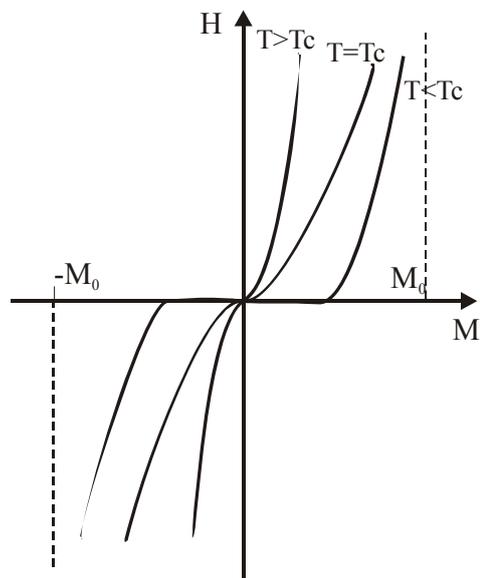
$$\mu = g\mu_B\sigma \quad (4.35)$$

где g - фактор Ланде, $\mu_B = eh/2mc$ - магнетон Бора. Как следует из квантово-механического рассмотрения, проекция магнитного момента на выделенное направление внешнего магнитного поля может принимать $2\sigma+1$ дискретных значения, так что скалярное произведение $(\mu\mathbf{H})$ - суть энергия взаимодействия магнитного момента с внешним магнитным полем, также принимает ряд дискретных значений $(\mu\mathbf{H})=m_i\mathbf{H}$, где m_i - магнитное квантовое число, которое изменяется в пределах:

$$m_i = -\sigma, -\sigma+1, \dots, 0, \dots, \sigma-1, \sigma.$$

В дальнейшем для упрощения выкладок мы будем рассматривать магнитную систему как совокупность N спинов, каждый из которых может принимать только два значения $\sigma_i = \pm 1$. Суммарный магнитный момент системы

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (4.36)$$



Уравнение состояния магнитного кристалла связывает суммарный магнитный момент \mathbf{M} (или, что тоже самое, намагниченность с величиной внешнего магнитного поля и температурой

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H}, T) \quad (4.37)$$

Магнитные моменты атомов взаимодействуют между собой посредством обменных сил, зависящих как от расстояния так и от взаимной ориентации спинов. Внешнее магнитное поле определяет преимущественную ориентацию спинов по направлению поля.

На рис.4.3 представлены типичные изотермы магнитного кристалла. При достаточно высоких температурах они имеют S-образный вид и проходят через начало координат. Для парамагнитных веществ такая форма изотермы сохраняется вплоть до температуры абсолютного нуля. Для ферромагнитных веществ имеется такая

Рис. 4.3.

температура $T=T_c$, называемая температурой Кюри, при которой

$$\partial\mathbf{H}/\partial\mathbf{M} = 0$$

* Будем выделять букву \mathbf{H} жирным шрифтом при обозначении магнитного поля, чтобы отличать от H , обозначающего гамильтониан.

$$\partial^2 \mathbf{H} / \partial \mathbf{M}^2 = 0 \quad (4.38)$$

При $T < T_c$ в нулевом магнитном поле существует отличная от нуля спонтанная намагниченность, которая возникает за счет взаимодействия магнитных моментов атомов друг с другом. Можно сказать, что прослеживается довольно четкая аналогия между уравнением состояния ферромагнетика и фазовым переходом газ-жидкость, если давление сопоставить с внешним магнитным полем, а намагниченность с объемом газа. Ниже критической температуры изотермы и в том и другом случае имеют горизонтальный участок. Однако в отличие от фазового перехода газ-жидкость только две крайние точки изотермы $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H}, T)$ отвечают реальным физическим состояниям, так как в случае магнитной системы мы не имеем двух сосуществующих фаз.

Перейдем к рассмотрению теории молекулярного поля, предложенной П. Вейссом в 1907 году для описания температурной зависимости спонтанной намагниченности ферромагнетиков. Для упрощения дальнейших формул будем полагать коэффициент пропорциональности между спином и магнитным моментом равным единице, величину магнитного момента системы измерять в единицах M_0 , т.е. максимального магнитного момента системы, соответствующего случаю, когда все спины ориентированы строго по полю. Вместо M вводим намагниченность в расчете на один спин $m = M/M_0$. Внешнее магнитное поле также будем далее обозначать некоторой безразмерной величиной h .

Сначала рассмотрим систему N невзаимодействующих между собой спинов. Гамильтониан системы представим в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \sigma_i h \quad (4.39)$$

Статистическая сумма системы представляется в виде произведения статсумм отдельных невзаимодействующих атомов

$$Z_N = Z_1^N \quad (4.40)$$

где

$$Z_1 = e^{\beta h} + e^{-\beta h} = 2ch(\beta h) \quad (4.41)$$

статсумма одного спина во внешнем магнитном поле.

Термодинамический потенциал в расчете на один спин

$$f(T, H) = -\frac{T}{N} \ln(Z_N) = -T \ln(Z_1) = -T \ln[2ch(\beta h)] \quad (4.42)$$

Уравнение состояния (4.37) находится обычным образом

$$m(T, h) = -\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_T = th(\beta h) \quad (4.43)$$

Для того, чтобы учесть взаимодействие спинов между собой Вейсс ввел молекулярное поле h_m , считая, что на каждый отдельный спин кроме внешнего поля h действует еще молекулярное поле h_m , создаваемое магнитными моментами всех остальных атомов. Далее следует вполне естественное предположение, о том, что молекулярное поле h_m пропорционально средней намагниченности. Таким образом, для учета взаимодействия спинов вводится молекулярное поле $h_m = \lambda m$. Коэффициент пропорциональности λ называется параметром молекулярного поля. Подставляя в уравнение (4.43) вместо внешнего магнитного поля h сумму внешнего и внутреннего полей

$$h + h_m = h + \lambda m$$

получим нелинейное уравнение для нахождения самосогласованного значения намагниченности:

$$m = th[\beta(h + \lambda m)] \quad (4.44)$$

В частности, если $h = 0$, получим

$$m = th(\beta\lambda m) \quad (4.45)$$

Это нелинейное уравнение кроме тривиального решения $m=0$ имеет еще одно ненулевое решение при условии

$$\beta\lambda > 1 \quad (4.46)$$

Следовательно существует такое критическое значение температуры $T=T_c=\lambda$, ниже которого всегда существует ненулевое решение уравнения (4.45), т.е. возможна спонтанная намагниченность.

Рассмотрим поведение системы спинов вблизи точки Кюри в рамках теории молекулярного поля.

Введем приведенную температуру $r = T/T_c$ и перепишем уравнение (4.44) в виде

$$m = th\left(\beta h + \frac{m}{\tau}\right) \quad (4.47)$$

Тогда в точке Кюри $\tau=1$ в окрестности точек $m=0$ и $h=0$ получим в результате разложения в ряд формулы (4.47) следующее выражение для критической изотермы:

$$h \approx m^3 \quad (4.48)$$

В нулевом поле $h=0$ зависимость намагниченности от температуры будет иметь вид

$$m = th(m/t) \approx m/t - 1/3(m^3/t^3)$$

Отсюда следует

$$m^2 \approx -3\tau^2 \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) = -3\tau^2 \varepsilon \quad (4.49)$$

где $\varepsilon = (T-T_c)/T_c$. Таким образом при приближении к точке фазового перехода

$$m \sim (-\varepsilon)^{1/2} \quad (4.50).$$

Средняя удельная намагниченность m является мерой упорядоченности системы спинов. Выше температуры Кюри ($T > T_c$) $m=0$, что соответствует полной разупорядоченности системы спинов, ниже точки Кюри $m \neq 0$ и монотонно увеличивается с понижением температуры. В теории фазовых переходов 2-го рода вводится понятие параметра порядка. Для магнитного фазового перехода параметром порядка является величина m . Для критической точки газ-жидкость параметром порядка может служить разность плотностей жидкой и газообразной фаз. Выше критической температуры разность плотностей равна нулю, а ниже критической точки – отлична от нуля.

4.5. Критические индексы.

В теории фазовых переходов вводят так называемые критические индексы - совокупность показателей степенных зависимостей, которыми описывается поведение физических величин характеризующих систему вблизи точки фазового перехода. Эти показатели обозначают начальными буквами греческого алфавита. Так например, показатель степенной зависимости изменения намагниченности (параметр порядка) при приближении ($T < T_c$) к точке фазового перехода обозначают β . Следовательно, в теории Вейсса $\beta = 0,5$. Аналогично для фазового перехода газ-жидкость в соответствии с рассмотренной выше теорией Ван-дер-Ваальса критический индекс параметра порядка β также равен 0,5 (см. формулу 4.33). В таблице 4.1 приведены основные критические индексы и их определение. Например, показатели α и α' описывают поведение теплоемкости при постоянном объеме соответственно выше и ниже температуры фазового перехода. Показатель δ определяет поведение критической изотермы и т.д.

Таблица 4.1. Определение критических индексов.

Показатель	Критическая точка пар-жидкость		Магнитный переход	
	Определение	Название	Определение	Название
			е	

α'	$C_V \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$ $\varepsilon < 0$	Теплоемкость при постоянном объеме $V = V_C$	$C_H \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$ $\varepsilon < 0$	Теплоемкость в постоянном магнитном поле
α	$C_V \sim \varepsilon^{-\alpha}$ $\varepsilon > 0$		$C_H \sim \varepsilon^{-\alpha}$ $\varepsilon > 0$	
β	$\rho_l \rho_g \sim (-\varepsilon)^\beta$	Разность плотностей жидкости и газа (параметр порядка)	$M \sim (-\varepsilon)^\beta$	Намагниченность в нулевом магнитном поле
γ'	$\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ $\varepsilon < 0$	Изотермическая сжимаемость	$\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ $\varepsilon < 0$	Изотермическая восприимчивость в нулевом магнитном поле
γ	$\chi_T \sim (\varepsilon)^{-\gamma}$ $\varepsilon > 0$		$\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$ $\varepsilon > 0$	
σ	$P - P_C \sim (\rho_l - \rho_g)^\delta$	Критическая изотерма	$H \sim (M)^\delta$	Критическая изотерма
ν'	$\xi \sim (-\varepsilon)^{-\nu'}$ $\varepsilon < 0$	Корреляционная длина	$\xi \sim (-\varepsilon)^{-\nu'}$ $\varepsilon < 0$	Корреляционная длина
ν	$\xi \sim \varepsilon^{-\nu}$ $\varepsilon > 0$		$\xi \sim \varepsilon^{-\nu}$ $\varepsilon > 0$	
η	$G(r) \sim (r)^{-(d-2+\eta)}$	Парная корреляционная функция плотность-плотность	$G(r) \sim (r)^{-(d-2+\eta)}$	Спин-спиновая корреляционная функция

Таким образом для модели Вейсса мы нашли, что показатель $\beta = 1/2$ и показатель критической изотермы $\delta = 3$. Нетрудно получить и значение других критических показателей. Например, получим значения показателей γ и γ' , определяющих поведение магнитной восприимчивости.

$$\chi_T \sim \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T \quad (4.51)$$

Для этого разложим уравнение (4.47) в ряд по малым величинам m и h , продифференцируем полученную формулу по h , затем положим $h=0$ и найдем, что

$$\chi_T \sim \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{\varepsilon + 3m^2} \quad (4.52)$$

Учитывая, что при $T > T_C$, $m=0$, получим $\chi_T \sim \varepsilon^{-1}$, то есть $\gamma = 1$, а при $T < T_C$ нужно воспользоваться формулой (4.50) и подставить ее в выражение (4.52) вместо m^2 , получим $\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-1}$, т.е. $\gamma' = 1$.

Нетрудно также получить выражения для теплоемкости C_h , которая так же, как и C_V для критической точки газ-жидкость испытывает скачок при переходе через точку фазового перехода (см. решение задачи 4.2). Это означает, что критические показатели α и α' равны нулю. Отметим, что нулевое значение степени зависимости – это не только разрыв непрерывности аналитической функции, но и логарифмическая расходимость.

Можно сделать интересный вывод, что соответствующие критические показатели моделей Вейсса и Ван-дер-Ваальса одинаковы, хотя эти модели имеют дело с совершенно разными явлениями. Как оказывается, это связано с тем, что обе эти модели относятся к одному и тому же классу моделей фазовых переходов, т.е. моделей среднего поля, которые учитывают взаимодействие через среднее молекулярное поле. Интересно, что формулу Ван-дер-Ваальса можно получить, если описывать взаимодействие между молекулами с помощью эффективного потенциала, имеющего постоянное значение – u_0 независимо от расстояния между

взаимодействующими молекулами (рис. 4.4), за исключением области $r < r_0$, где потенциал обращается в бесконечность. Это означает наличие твердой сферы.

Конфигурационный интеграл (4.9) представим в виде

$$Q_N = \int \dots \int e^{-\beta u(q)} dq_1 \dots dq_N = \left[\int e^{-\beta u(r)} dr \right]^N \quad (4.53)$$

Это можно сделать потому, что потенциал не зависит от расстояния между молекулами. Для учета твердой сферы разобьем интегрирование на две области и получим

$$Q_N = \left[V_{ex} e^{-\infty} + (V - V_{ex}) e^{-\beta u_0} \right]^N = (V - V_{ex})^N e^{-\beta u_0 N} \quad (4.54)$$

где $V_{ex} = bN$ – объем, приходящийся на твердые сферы частиц, который нужно исключить из конфигурационного интеграла. Далее находим свободную энергию и давление:

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = NT \frac{\partial}{\partial V} [\ln(V - V_{ex}) - \beta u_0] \quad (4.55)$$

Теперь, считая что $u_0 = -aN/V$ и проводя дифференцирование, получим

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}, \quad (4.56)$$

т.е. в точности формулу Ван-дер-Ваальса.

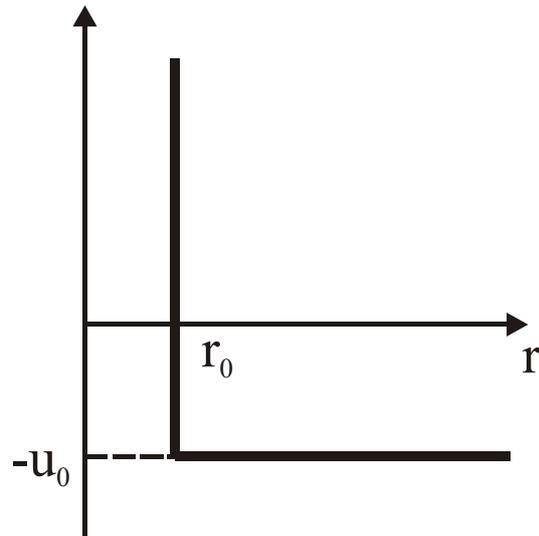


Рис. 4.4.

В 1963 году. Кац, Уленбек и Хеммер дали более точную формулировку теории Ван-дер-Ваальса, рассматривая межмолекулярный потенциал взаимодействия как предельный случай потенциала с бесконечным радиусом действия.

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\zeta e^{-\zeta r} & r > r_0 \end{cases} \quad (4.57)$$

В пределе при $\zeta \rightarrow 0$ потенциал становится бесконечно протяженным и бесконечно малым, а модель совпадает в основном с теорией Ван-дер-Ваальса, при этом на изотермах при $T < T_c$ не возникает неустойчивых областей.

Аналогично для магнитной системы можно показать, что теория среднего поля эквивалентна такому рассмотрению, при котором каждый спин одинаково взаимодействует со всеми остальными (см. решение задачи 4.3).

4.6. Корреляционная функция вблизи критической точки. Теория Орнштейна-Цернике.

Рассмотрим поведение корреляционной функции вблизи критической точки и покажем, что аномальный ход изотермической сжимаемости связан с флуктуациями плотности. Двухчастичная корреляционная функция вводится следующим образом:

$$G(r, r') = \langle (\rho(r) - \langle \rho(r) \rangle) (\rho(r') - \langle \rho(r') \rangle) \rangle = \langle \rho(r) \rho(r') \rangle - \rho^2 \quad (4.58)$$

где $\rho(r)$ – локальная плотность в точке r , а угловые скобки означают усреднение по ансамблю Гиббса.

Нетрудно получить соотношение, связывающее сжимаемость с интегралом от корреляционной функции. Проинтегрируем формулу (4.58) по объему V . Правая часть дает в силу трансляционной инвариантности

$$\int G(r, r') dr dr' = \int G(r - r') dr dr' = V \int G(r) dr, \quad (4.59)$$

а левая

$$\int (\rho(r) - \langle \rho(r) \rangle) (\rho(r') - \langle \rho(r') \rangle) dr dr' = \langle (\Delta N)^2 \rangle, \quad (4.60)$$

где $N = \rho V$ – число частиц в объеме V , и, соответственно, ΔN – флуктуация числа частиц в объеме V . Воспользуемся известным соотношением, определяющим среднеквадратичную флуктуацию объема, который содержит заданное количество частиц.

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.61)$$

Деля обе части (4.61) на N^2 , получим выражение для удельной флуктуации объема на одну молекулу, которое, по-видимому, должно быть справедливо и для случая, когда флуктуирует объем при постоянном числе частиц, и когда флуктуирует число частиц в заданном объеме. Для последнего случая запишем

$$\Delta \left(\frac{V}{N} \right) = V \Delta \left(\frac{1}{N} \right) = - \frac{V}{N^2} \Delta N \quad (4.62)$$

и далее

$$\left\langle \left(\Delta \left(\frac{V}{N} \right) \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(- \frac{V}{N^2} \Delta N \right)^2 \right\rangle = - \frac{T}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.63)$$

отсюда следует

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = - \frac{TN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = VT \rho^2 K_T, \quad (4.64)$$

и принимая во внимание (4.59), получим

$$K_T = \frac{1}{\rho^2 T} \int G(r) dr \quad (4.65).$$

Таким образом, расходимость сжимаемости соответствует росту радиуса действия парной корреляционной функции.

Рассмотрим связь корреляционной функции $G(r)$ с интенсивностью рассеянного молекулами света, падающего на систему. Пусть k_0 – волновой вектор падающего света, а k_s – волновой вектор рассеянного на отдельной молекуле света. Изменение волнового вектора при упругом рассеянии определяется соотношениями:

$$\vec{q} \equiv k_s - k_0, \quad |\vec{k}_s| \approx |\vec{k}_0| \quad q = |\vec{q}| = 2k \sin \frac{\Theta}{2} \quad (4.66)$$

Суммарная интенсивность рассеянного света находится как результат усреднения квадрата модуля суммы амплитуд

$$I(q) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N a_j(q) \right|^2 \right\rangle, \quad (4.67)$$

где $a_j(q)$ – амплитуда рассеяния от частицы j .

Далее можно записать

$$a_j(q) = a_1(q) e^{-iq(r_j - r_1)} \quad (4.68)$$

и, подставляя (4.68) в (4.67), получим

$$I(q) = \left\langle \left| a_1(q) \sum_{j=1}^N e^{-iq(r_j - r_i)} \right|^2 \right\rangle = |a_1(q)|^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{-iqr_j} \right|^2 \right\rangle \quad (4.69)$$

Если корреляций между частицами нет, то усреднение даст

$$I_0(q) = N |a_1(q)|^2 \quad (4.70).$$

Теперь сделаем следующие выкладки:

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{-iqr_j} \right|^2 \right\rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-iq(r_i - r_j)} \right\rangle = \int dr \int dr' \left\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) e^{-iq(r - r')} \right\rangle = \\ &= \int dr \int dr' e^{-iq(r - r')} \left\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \right\rangle = \\ &= \int dr \int dr' e^{-iq(r - r')} \left[\left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(r' - r_j) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (4.71)$$

Здесь $\delta(r)$ – дельта-функция Дирака, с помощью которой функцию локальной плотности можно записывать следующим образом:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad (4.72)$$

Тогда последнее выражение (4.71) представляется в виде

$$\left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{-iqr_j} \right|^2 \right\rangle = \int dr \int dr' e^{-iq(r - r')} \langle \rho(r) \rho(r') \rangle \quad (4.73)$$

Далее формулу (4.69) переписываем следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{I(q)}{I_0(q)} &= \frac{1}{N} \int dr \int dr' e^{-iq(r - r')} \{ G(r - r') + \rho^2 \} = \\ &= \frac{V}{N} \int dr'' e^{-iqr''} G(r'') + \frac{V^2}{N} \rho^2 \delta(q) \end{aligned} \quad (4.74)$$

Здесь использовано одно из представлений δ - функции, а именно

$$\delta(q) = \int e^{-iqr} dr.$$

Часто второй член в формуле (4.74), который отвечает за рассеяние вперед, опускают и интенсивность рассеянного излучения представляют в виде:

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = \frac{1}{\rho} \int dr e^{-iqr} G(r) \equiv \frac{1}{\rho} S(q), \quad (4.75)$$

где вводят структурный фактор $S(q)$ как фурье-образ корреляционной функции плотность-плотность.

Представим корреляционную функцию в виде

$$G(r - r') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \right\rangle - \rho^2 \equiv \rho \delta(r - r') + \rho^2 \Gamma(r - r') \quad (4.76),$$

где первый член отвечает корреляции частицы с самой собой, а второй член – корреляции между различными частицами. Далее через фурье-образ

$$\Gamma(q) = \int \Gamma(r) e^{-iqr} dr \quad (4.77)$$

вводим прямую корреляционную функцию $C(r)$ и ее фурье-образ $C(q)$:

$$C(q) = \int C(r) e^{-iqr} dr \quad (4.76)$$

$$C(q) = \frac{\Gamma(q)}{1 + \rho\Gamma(q)} \quad (4.77)$$

Заметим, что фурье-образ $C(q)$ слабо зависит от температуры, т.к. при $T \gg T_c$ $\Gamma(q) \rightarrow 0$ и следовательно $\hat{C}(q) \sim \hat{\Gamma}(q)$, а при $T \rightarrow T_c$, когда $\Gamma(q=0) \rightarrow \infty$, $C(q=0) \sim \rho^{-1}$.

Можно считать, что $C(r)$ является некоторой функцией, радиус действия которой сравним с радиусом действия потенциала взаимодействия, и $\Gamma(r)$ становится дальнедействующей при $T \rightarrow T_c$ в результате распространения прямой корреляции.

Вычислим структурный фактор

$$S(q) = \rho + \rho^2 \Gamma(q) \quad (4.78)$$

Следуя Орнштейну и Цернике, разложим $C(q)$ в ряд Тейлора вблизи $q=0$:

$$C(q) = C(0) + \sum_{l=1}^{\infty} c_l q^l \quad (4.79)$$

$$c_l = \frac{1}{l!} \left\{ \frac{\partial^l}{\partial q^l} C(q=0) \right\} = \frac{1}{l!} \frac{\partial^l}{\partial q^l} \int C(r) e^{-iqr} dr$$

Можно показать, что $C(q)$ является четной функцией и поэтому $c_1=0$ и, ограничиваясь только членом c_2 , получим

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = \frac{1}{\rho} S(q) \approx \frac{R^{-2}}{\xi^{-2} + q^2} \quad (4.80)$$

где

$$R^2 = -\rho c_2 \sim \int r^2 C(r) dr \quad (4.81)$$

$$\xi^{-2} = \frac{1 - \rho C(0)}{R^2}$$

ξ - длина корреляции, R - дебаевская длина затухания. Сделав обратное преобразование Фурье, получим

$$G(r) \sim \frac{1}{R^2} \frac{e^{-r/\xi}}{r} \quad (4.82)$$

Можно получить эту формулу для трехмерного случая в следующем виде:

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2}} = \frac{1}{r} e^{-r/\xi} \quad (4.83)$$

Для двумерного случая при $d=2$ получаем:

$$G(r) \Big|_{T=T_c} \sim \ln r \quad (4.84),$$

что означает возрастание корреляций с увеличением расстояния в двумерной жидкости, что физического смысла не имеет.

Фишер модифицировал теорию Орнштейна-Цернике, введя индекс η таким образом, что

$$G(r) \Big|_{T=T_c} \sim r^{-(d-2+\eta)} \quad (4.85).$$

МОДЕЛЬ ИЗИНГА

5.1. Статсумма одномерной цепочки.

Итак, классические феноменологические теории фазовых переходов (Ван-дер-Ваальса и Кюри-Вейсса) соответствуют простой модели межчастичных взаимодействий, основанной на довольно неправдоподобном предположении, согласно которому каждая частица одинаково взаимодействует со всеми остальными частицами системы. Такая грубая модель приводит к значениям критических показателей, которые не зависят от размерности системы и не соответствуют многим экспериментальным данным. Например, экспериментальное значение для критических показателей для перехода пар- жидкость близко к величине 0,3 в то время как теория среднего поля предсказывает значение 0,5. Поэтому желательно рассмотреть более реальную модель межчастичных взаимодействий. Самой простой такой моделью является модель Изинга, для которой получены точные решения в одномерном и двумерном случаях. Рассмотрим решение модели Изинга для одномерной линейной цепочки взаимодействующих спинов. Гамильтониан одномерной цепочки из N спинов, каждый из которых взаимодействует только с двумя ближайшими соседними спинами, запишем в виде:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad \sigma_i = \pm 1 \quad (5.1)$$

Цель расчета - получить статсумму для такой цепочки.

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=-1}^{+1} \sum_{\sigma_2=-1}^{+1} \dots \sum_{\sigma_{N-1}=-1}^{+1} \exp(\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i \sigma_i \sigma_{i+1}), \quad (5.2)$$

где β – обратная температура.

Найдем рекуррентное соотношение, связывающее статсумму Z_N с статсуммой Z_{N+1} .

$$Z_{N+1} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \exp\left(\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i \sigma_i \sigma_{i+1}\right) \sum_{\sigma_{N+1}=-1}^{+1} \exp(\beta J_N \sigma_N \sigma_{N+1}) \quad (5.3)$$

Последнее суммирование по σ_{N+1} дает

$$\sum_{\sigma_{N+1}=-1}^{+1} \exp(\beta J_N \sigma_N \sigma_{N+1}) = 2 \operatorname{ch}(\beta J_N \sigma_N) \quad (5.4)$$

Принимая во внимание, что $\operatorname{ch}(x) = \operatorname{ch}(-x)$ и что $\sigma_N = \pm 1$, получаем

$$\operatorname{ch}(\beta J_N \sigma_N) = \operatorname{ch}(\beta J_N).$$

Следовательно

$$Z_{N+1} = Z_N 2 \operatorname{ch}(\beta J_N) \quad (5.5)$$

Отсюда следует

$$Z_{N+1} = Z_1 2^N \operatorname{ch}(\beta J_1) \operatorname{ch}(\beta J_2) \dots \operatorname{ch}(\beta J_N) \quad (5.6)$$

$Z_1 = 2$, т.к. это просто число состояний для одного изолированного спина. Итак, окончательно получаем

$$Z_N = 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \operatorname{ch}(\beta J_i) \quad (5.7)$$

В случае одинакового взаимодействия ($J_i = J$ для всех i)

$$Z_N = 2^N ch^{N-1}(\beta J) \quad (5.8)$$

5.2. Спин-спиновая корреляционная функция.

Вычислим двухспиновую корреляционную функцию

$$G(k, k+r) \equiv \langle \sigma_k \sigma_{k+r} \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_k \sigma_{k+r} \exp\left(\sum_{i=1}^{N-1} \beta J_i \sigma_i \sigma_{i+1}\right) \quad (5.9)$$

Здесь для краткости мы ввели символ $\sum_{\{\sigma\}}$, который означает суммирование по всем 2^N состояниям, т.е. соответствует N -кратной сумме по спинам σ_i в предыдущих формулах.

Сначала рассмотрим корреляцию соседних спинов

$$\begin{aligned} Z_N G(k, k+1) &= \sum_{\{\sigma\}} \sigma_k \sigma_{k+1} \exp\left(\sum_{i=1}^{N-1} \beta J_i \sigma_i \sigma_{i+1}\right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial J_k} \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(\sum_{i=1}^{N-1} \beta J_i \sigma_i \sigma_{i+1}\right) = \frac{\partial Z_N}{\partial J_k} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Аналогично можно получить и общую формулу

$$Z_N G(k, k+r) = \frac{\partial}{\partial J_k} \frac{\partial}{\partial J_{k+1}} \dots \frac{\partial}{\partial J_{k+r-1}} (Z_N) \quad (5.11)$$

В формулах (5.10) и (5.11) для упрощения выкладок положено $\beta = 1$, что не влияет на конечный результат. Дифференцируя (5.7), получим

$$\begin{aligned} G(k, k+1) &= th(\beta J_k) \\ G(k, k+r) &= th(\beta J_k) th(\beta J_{k+1}) \dots th(\beta J_{k+r-1}) \equiv \prod_{i=k}^{k+r-1} th(\beta J_i) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Для однородной цепочки

$$G(k, k+r) = \langle \sigma_k \sigma_{k+r} \rangle = [th(\beta J)]^r \quad (5.13)$$

Теперь будем искать температуру, при которой устанавливается дальний порядок. С точностью до постоянного множителя намагниченность M равна

$$M(T, H) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle \quad (5.14)$$

Можно показать, что

$$\varphi^2 \equiv \left(\frac{M}{M_0} \right)^2 = \lim_{r \rightarrow \infty} G(k, k+r) \quad (5.15)$$

где $M_0 \equiv M(T=0, H=0)$ – максимальное значение намагниченности для полностью упорядоченной системы спинов, а величину φ называют параметром порядка.

Из (5.12) и (5.13) видно, что при конечных значениях параметров β и J_i , каждый член произведения $th(\beta J_i) < 1$, и, следовательно, $\varphi = 0$ при всех конечных температурах. При $T=0$, $\beta J_i \rightarrow \infty$ и $\varphi \rightarrow 1$. Таким образом, при $T=0$ намагниченность скачком достигает значения $\varphi = 1$.

5.3. Флуктуационно-диссипативное соотношение.

Найдем магнитную восприимчивость в нулевом поле

$$\chi_T(T, H=0) \cong \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} \quad (5.16)$$

Для этого, казалось бы, нужно сначала найти намагниченность в ненулевом магнитном поле, т.е. вычислить статистическую сумму для модели Изинга во внешнем магнитном поле. Однако есть более простой путь, который состоит в том, чтобы воспользоваться флуктуационно-диссипативным соотношением:

$$\chi_T(T, H=0) = \beta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - M^2 \quad (5.17)$$

Для вывода этой формулы запишем намагниченность в соответствии с (5.14) как среднее по распределению Гиббса

$$M = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \sigma e^{-\beta H} \quad (5.18)$$

где гамильтониан системы представлен в виде суммы гамильтониана без поля H_0 и члена, описывающего взаимодействие спинов с внешним магнитным полем H .

$$H = H_0 - H \sigma \quad (5.19)$$

где $\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i$. Далее, выполнив дифференцирование в соответствии с (5.16), получим:

$$\begin{aligned} \chi_T &= \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{\partial}{\partial H} \left[\frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left(\sigma e^{-\beta H} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left(\sigma e^{-\beta H} \right) \frac{\partial Z}{\partial H} + \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left(\sigma \frac{\partial}{\partial H} e^{-\beta H} \right) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{\partial}{\partial H} e^{-\beta H} = \frac{\partial}{\partial H} e^{-\beta H_0 + \beta \sigma H} = \beta \sigma e^{-\beta H} \quad (5.21)$$

и что

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma\}} \left(\beta \sigma e^{-\beta H} \right), \quad (5.22)$$

далее подставляя (5.21) и (5.22) в (5.20), получим

$$\chi_T = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left(\beta \sigma^2 e^{-\beta H} \right) - \frac{\beta}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left(\sigma e^{-\beta H} \right) \sum_{\{\sigma\}} \left(\sigma e^{-\beta H} \right) = \quad (5.23)$$

$$= \beta \left\{ \langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2 \right\}$$

$$= \beta \left\langle (\sigma - \langle \sigma \rangle)^2 \right\rangle \quad (5.24)$$

Учитывая, что $\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i$ получим

$$\chi_T = \beta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - M^2 \quad (5.25)$$

5.4. Магнитная восприимчивость, теплоемкость и энтропия.

Для случая однородной цепочки

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = [th(\beta J)]^{|i-j|} = v^{|i-j|} \quad (5.26)$$

Подставляя (5.26) в (5.25) и произведя предварительное суммирование с учетом того, что при всех конечных значениях температуры $M=0$, получим

$$\chi_T(T, H=0) = \beta \left\{ N + 2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) v^k \right\} \quad (5.27)$$

Далее, используя формулы геометрической прогрессии

$$\sum_{k=0}^{N-1} v^k = \frac{1-v^N}{1-v} \sum_{k=0}^{N-1} k v^k = v \frac{\partial}{\partial v} \sum_{k=0}^{N-1} v^k \quad (5.28)$$

окончательно получим

$$\chi_T = \frac{\mu^2}{T} \left\{ N \left(1 + \frac{2v}{1-v} \right) - \frac{2v(1-v^N)}{(1-v)^2} \right\} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\mu^2 N}{T} e^{2J} \quad (5.29)$$

Таким образом в термодинамическом пределе при $N \rightarrow \infty$ восприимчивость имеет существенную особенность вблизи критической температуры $T_C = 0$ в нулевом магнитном поле

$$\chi_T \approx \frac{1}{T} e^{2J/T} \quad (5.30)$$

Рассмотрим поведение теплоемкости вблизи $T_C = 0$

$$C_H = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln(2^N ch^{N-1}(\beta J)) \right] \\ C_H = (N-1) [\beta J sch(\beta J)]^2 \quad (5.31)$$

Аналогично можно найти выражение для энтропии:

$$S = \frac{\partial(T \ln Z)}{\partial T} = \ln Z_N + T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} = \\ = N \ln 2 + (N-1) \ln [ch(\beta J) - (N-1) \beta J th(\beta J)] \quad (5.32)$$

При $T \rightarrow \infty$ $S \rightarrow N \ln 2$, а при $T \rightarrow 0$ получим

$$S \approx \ln 2 + (N-1) \ln \left(\frac{2ch(\beta J)}{e^{\beta J} th(\beta J)} \right) \approx \ln 2 + (N-1) \ln \left(\frac{e^{\beta J} + e^{-\beta J}}{e^{\beta J}} \right) = \ln 2 \quad (5.33)$$

5.5. Устойчивость упорядоченной одномерной системы.

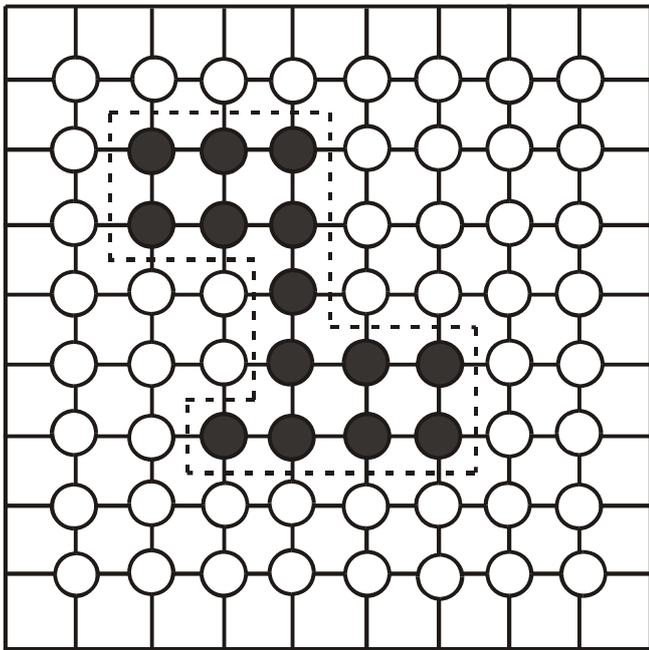
Таким образом, в одномерной модели Изинга фазовый переход не имеет место. Это довольно легко обосновать из самых общих соображений, основанных на том, что равновесное состояние термодинамической системы отвечает минимуму свободной энергии. Предположим, что при некоторой конечной температуре все спины имеют значение $\sigma_i = 1, i=1 \div N$. Термодинамическая неустойчивость этого состояния следует из того, что изменение свободной энергии при перевороте всех спинов, имеющих $i > k$ равно

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S \tag{5.34}$$

где ΔE – изменение энергии системы, а ΔS – изменение энтропии. Учитывая, что число способов, которыми можно сделать такое разупорядочение, равно N , и, следовательно, изменение энтропии равно $\ln N$, а изменение энергии равно $2J$ (т.е. не зависит от N), получаем

$$\Delta F = 2J - T \ln N \tag{5.35}$$

Для любого конечного значения J при достаточно больших значениях N изменение свободной энергии становится отрицательным. Следовательно, упорядоченное состояние одномерной цепочки Изинга является термодинамически неустойчивым, т.к. оно не соответствует минимуму свободной энергии.



Основываясь на подобного рода рассуждениях, можно показать, что для двумерной решетки Изинга должна существовать конечная температура, ниже которой упорядоченное состояние становится термодинамически устойчивым. Рассмотрим некоторый замкнутый контур, который ограничивает на плоской решетке область инвертированных спинов (рис. 1). Пусть длина этого контура L , то есть контур пересекает L связей обменного взаимодействия соседних спинов. Изменение энергии

Рис.5.1.

решетки при таком инвертировании спинов равно $2JL$, а изменение энтропии пропорционально логарифму числа способов выбора области с данной длиной границы. Так как при выборе границы в каждом узле двумерной решетки имеется три варианта выбора направления

движения, то число способов выбора данной области пропорционально 3^L . Следовательно, изменение свободной энергии решетки

$$\Delta F \sim L(2J - T \ln 3) \tag{5.36}$$

и $\Delta F > 0$ при условии:

$$T < \frac{2J}{\ln 3} \tag{5.37}$$

Ясно, что это очень грубая оценка температуры фазового перехода в двумерной решетке, и результат должен зависеть от конкретной структуры решетки, однако совершенно очевидна существенная роль размерности системы.

5.6. Метод матрицы переноса.

Точное решение для двумерной решетки Изинга было получено Онзагером в 1944 году. Исходным моментом вывода Онзагера является метод матрицы переноса, который мы продемонстрируем ниже на примере вывода статистической суммы для одномерной цепочки Изинга в магнитном поле. Полный вывод Онзагера весьма сложен, и в нашу задачу не входит его подробный разбор. Отметим лишь, что значительно более простое решение было дано Н.В.Вдовиченко в 1965 году. Значение критических индексов для двумерной модели Изинга будут обсуждаться в следующей лекции (см. таб. 6.1).

Рассмотрим одномерную замкнутую цепочку Изинговых спинов в постоянном внешнем магнитном поле. Замкнутая цепочка предполагает периодическое граничное условие $\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$. Гамильтониан системы

$$\frac{\epsilon}{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (5.38)$$

представим в виде

$$\frac{\epsilon}{H} = \sum_{i=1}^N u(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \quad (5.39)$$

где введено обозначение

$$u(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = -J \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{1}{2} H (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \quad (5.40)$$

Статсумму можно записать в виде

$$Z_N = \sum_{\{\sigma\}} \exp[-\beta u(\sigma_1, \sigma_2) - \beta u(\sigma_2, \sigma_3) - \dots - \beta u(\sigma_N, \sigma_1)] \quad (5.41)$$

или вводя функцию

$$f(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \exp[-\beta u(\sigma_i, \sigma_{i+1})] \quad (5.42),$$

получим

$$Z_N = \sum_{\{\sigma\}} f(\sigma_1, \sigma_2) f(\sigma_2, \sigma_3) \dots f(\sigma_N, \sigma_1) \quad (5.43)$$

Функцию (5.42) можно рассматривать как представление матрицы переноса размера 2×2 , элементы которой нумеруются значениями $+1$ и -1 переменных вектора состояния σ_i и σ_{i+1} :

$$f = \begin{vmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{vmatrix} \quad (5.44)$$

Тогда выражение для статсуммы (5.43) можно рассматривать как след N -кратного произведения матрицы f , который, как известно, равен сумме собственных значений матрицы f^N . Если λ_{\pm} - суть собственные значения матрицы f , то собственные значения матрицы f^N - это просто λ_{\pm}^N .

Решая характеристическое уравнение для матрицы (5.44), находим, что

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \operatorname{ch}(\beta H) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \operatorname{sh}^2(\beta H) + e^{-2\beta J}} \quad (5.45)$$

Статсумма

$$Z_N(T, H) = \lambda_+^N + \lambda_-^N \sim \lambda_+^N \text{ при } N \rightarrow \infty \quad (5.46)$$

В нулевом магнитном поле для замкнутой цепочки спинов получаем

$$Z_N = 2^N [ch^N(\beta J) + sh^N(\beta J)] \quad (5.47)$$

В термодинамическом пределе при $N \rightarrow \infty$ свободная энергия разомкнутой цепочки и замкнутой цепочки имеет одинаковый вид:

$$F(T, H = 0) = -T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{Z_N}{N} = -T \ln[2ch(\beta J)] \quad (5.48)$$

5.7. Решеточный газ.

Формализм модели Изинга можно использовать не только для анализа поведения магнитных систем, но, например, для исследования проблемы конденсации газ-жидкость или упорядочения бинарных сплавов. Рассмотрим модель, которая называется решеточным газом. Представим, что некоторый объем V , в рамках которого рассматривается фазовый переход газ-жидкость, разбит на элементарные ячейки объема v , приближенно равного значению обратной плотности жидкой фазы. Каждая i -ая ячейка может находиться в одном из двух состояний – занятом молекулой, тогда переменная s_i для этой ячейки равна 1, и свободном – в этом случае $s_i = 0$. Две молекулы в одной и той же ячейке находиться не могут. Далее дихотомическую переменную изинговского спина σ_i свяжем с переменной s_i следующим соотношением:

$$s_i = \frac{1}{2}(1 + \sigma_i) \quad (5.49)$$

Условие нормировки, которому должна удовлетворять переменная s_i , обеспечивает сохранение заданного числа молекул решеточного газа:

$$\sum_{i=1}^n s_i = N \quad (5.50)$$

где n – число элементарных ячеек, а N – число молекул решеточного газа.

Если две молекулы находятся в соседних ячейках, то потенциальная энергия их взаимодействия равна $-J$, во всех остальных случаях молекулы считаются невзаимодействующими. Таким образом, потенциал межмолекулярного взаимодействия удовлетворяет реальным физическим условиям, т.е. отталкивание на малых расстояниях, притяжение на средних межмолекулярных расстояниях и отсутствие взаимодействия на больших расстояниях. Потенциальную энергию решеточного газа можно представить в следующем виде:

$$U = -\frac{J}{2} \sum_{i,j=1}^n g_{ij} s_i s_j \quad (5.51),$$

где $g_{ij} = 1$, если ячейки i и j являются соседними, в противном случае $g_{ij} = 0$. Статсумма большого канонического распределения Гиббса, соответствующая газу взаимодействующих частиц, занимающему объем V при температуре T , есть

$$Z(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N^0 Q_N}{V_N} e^{\beta \mu N} \quad (5.52),$$

где μ – химический потенциал, Z_N^0 – статсумма идеального газа, Q_N – конфигурационный интеграл (см. формулы (4.4) и (4.5) предыдущей лекции). Выражение (5.52) можно свести к статсумме соответствующей модели Изинга подстановкой в Q_N потенциала (5.51) и заменой интегрирования по объему V суммированием по переменным s_i с учетом нормировки (5.50). Более детально

результаты применения такого подхода к описанию фазового перехода газ-жидкость представлены в решении задачи 5.3.

5.8. Упорядочение в бинарных системах

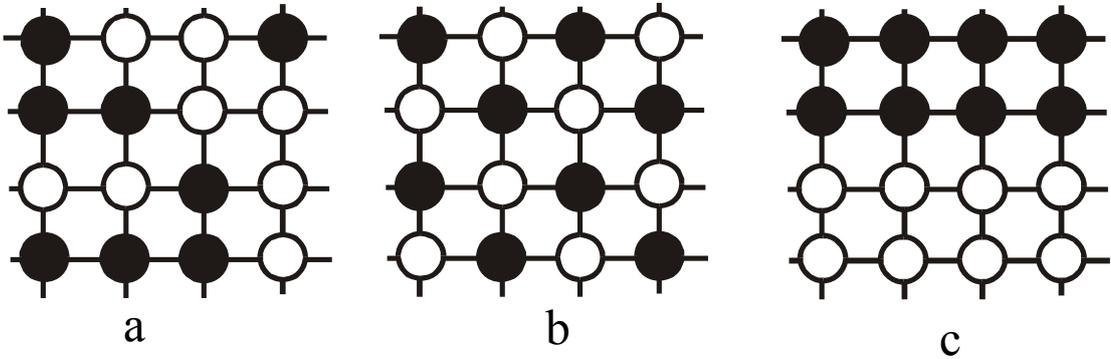


Рис. 5.2.

Еще одним примером применения модели Изинга является фазовый переход порядок-беспорядок в бинарных системах. Для жидких бинарных систем это фазовое расслоение смеси двух жидкостей, а для твердых – явление упорядочения бинарного сплава. Оба эти процесса можно рассмотреть с единой термодинамической точки зрения. Пусть каждый из N узлов решетки может быть занят молекулой A или молекулой B (рис.5.2). Если N_A - число молекул A в системе, то $N_B = N - N_A$ – число молекул B . Так же как и в случае решеточного газа предполагается, что взаимодействуют только молекулы, находящиеся в соседних узлах решетки. В зависимости от соотношения между потенциалами взаимодействия частиц разного типа u_{AB} и частиц одного типа u_{AA} и u_{BB} при достижении критической температуры будет наблюдаться либо фазовое расслоение (рис. 5.2с),

$$u_{AB} > \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}, \tag{5.53}$$

либо образование двух взаимопроникающих упорядоченных подрешеток частиц A и частиц B , при условии

$$u_{AB} < \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \tag{5.54}$$

Для сведения этой задачи к модели Изинга вводится новая переменная ε_i , которая может принимать два значения $\varepsilon_i \pm 1$ в зависимости от того, частица какого сорта находится в i -том узле решетки. Например,

$$\varepsilon_i = \begin{cases} +1, & \text{для частицы } A \\ -1, & \text{для частицы } B \end{cases} \tag{5.55}$$

Если потенциал взаимодействия двух соседних узлов решетки представить в виде

$$u_{ij} = a\varepsilon_i\varepsilon_j + b\left(\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2}\right) + c, \tag{5.56}$$

то

$$u_{AA}=a+b+c, \quad u_{BB}=a-b+c, \quad u_{AB}=-a+c \quad (5.57)$$

Выполнение одного из соотношений (5.53) и (5.54) определяется выбором параметров a , b , c . Из (5.57) следует

$$\frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} - u_{AB} = 2a \quad (5.58)$$

Дальнейшая подстановка потенциала (5.56) в соответствующую статсумму приводит задачу ее вычисления к модели Изинга. Конкретный пример такого расчета можно найти в задаче 5.4.

СКЕЙЛИНГОВАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

6.1. Метод среднего поля.

Несмотря на кажущуюся простоту модели Изинга, ее точное решение найдено только для одномерной и двухмерной решеток в нулевом магнитном поле. В остальных случаях приходится пользоваться приближенными методами, одним из которых является метод среднего поля, который мы рассматривали выше на примере газа Ван-дер-Ваальса и теории ферромагнетизма Кюри-Вейсса. Учет межчастичного взаимодействия путем введения молекулярного магнитного поля, пропорционального намагниченности ферромагнетика (или постоянного по всему объему отрицательного потенциального поля, пропорционального плотности газа Ван-дер-Ваальса), можно представить в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i \sigma_i h = - \sum_i \sigma_i \left(h + \frac{1}{2} J \varphi \right) \quad (6.1)$$

где h - приведенное магнитное поле, $\varphi = \langle \sigma \rangle$ - среднее значение спина, а $J \equiv \langle \sum J_{ij} \rangle$ - параметр теории молекулярного поля. Переход от точного выражения для гамильтониана к приближенному осуществляется заменой в гамильтониане σ_j его средним значением φ .

Из (6.1) следует, что распределение Гиббса системы спинов можно представить в виде произведения одночастичных распределений

$$P(\sigma_1 \dots \sigma_N) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{T}\right) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \exp\left[\left(h + \frac{J}{2} \varphi\right) \frac{\sigma_i}{T}\right] = \prod_{i=1}^N P(\sigma_i) \quad (6.2)$$

Нормированные одночастичные функции распределения можно представить в следующем виде

$$P(\sigma_i) = \frac{1+\phi}{2} \delta(\sigma_i - 1) + \frac{1-\phi}{2} \delta(\sigma_i + 1) \quad (6.3)$$

Подобная факторизация (6.2) означает, что среднее от произведения любых двух спиновых функций равно произведению средних этих функций. Другими словами, корреляционную двухспиновую функцию всегда можно представить в виде

$$G = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \quad (6.4)$$

В этом приближении энтропию рассматриваемой системы спинов в приближении теории среднего поля можно представить в виде

$$S = -\langle \ln(P[\sigma]) \rangle \approx -\langle \ln(P_i[\sigma_i]) \rangle \approx -\left[\frac{1+\phi}{2} \ln\left(\frac{1+\phi}{2}\right) + \frac{1-\phi}{2} \ln\left(\frac{1-\phi}{2}\right) \right] \quad (6.5)$$

Соответственно для свободной энергии получаем следующее выражение

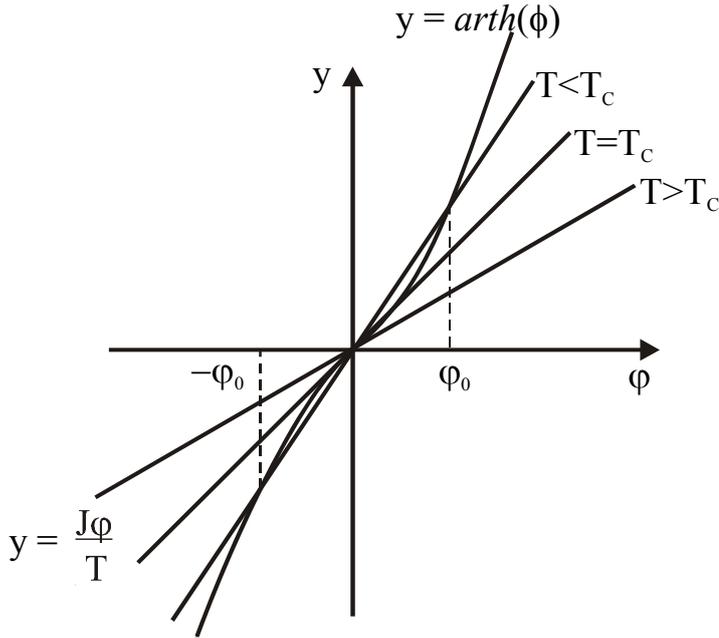
$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= \frac{E - TS}{N} = f(\phi) = -\frac{1}{2} J \phi^2 - h \phi + \\ &+ T \left[\frac{1+\phi}{2} \ln\left(\frac{1+\phi}{2}\right) + \frac{1-\phi}{2} \ln\left(\frac{1-\phi}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (6.6)$$

Из условия минимума свободной энергии

$$\frac{df(\phi)}{d\phi} = 0$$

получаем уравнение

$$-J\phi - h + T \operatorname{arth}(\phi) = 0, \quad (6.7)$$



которое ранее было получено в теории Кюри-Вейсса

$$\phi = th[\beta(J\phi + h)] \quad (6.8)$$

Так как вторым условием минимума свободной энергии является

$\partial^2 f / \partial^2 \phi > 0$, получаем уравнение

$$\frac{1}{1 - \phi^2} > \beta J \quad (6.9)$$

из которого следует, что отличное от нуля равновесное значение ϕ возможно при $T < T_C = J$

(рис.6.1).

Рис. 6.1.

6.2. Теория Ландау.

Вблизи T_C намагниченность $\phi(T)$ мала. В этом случае в уравнении (6.8) можно сделать разложение по степеням ϕ . В главном порядке по $\varepsilon = (T - T_C) / T_C$, $|\varepsilon| \ll 1$ находим

$$\phi(T) = \text{const} |\varepsilon|^{1/2} \quad (\varepsilon < 0) \quad (6.10)$$

Соответственно разложение свободной энергии (6.6), как функции малого параметра ϕ , имеет вид

$$F(\phi) = F_0 + V(a\phi^2/2 + b\phi^4/4 + \dots) \quad (6.11)$$

с которого обычно начинают изложение теории фазовых переходов Ландау, рассматривая неравновесную свободную энергию системы $F = F(\phi)$ как функцию параметра порядка ϕ и постулируется возможность разложения свободной энергии вблизи точки фазового перехода в ряд по степеням ϕ .

Равновесное значение ϕ_0 определяется условием

$$\frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} \cong a\phi + b\phi^3 = 0 \quad (6.12)$$

Для того, чтобы $\phi = 0$ при $T > T_C$ и ϕ было не равно 0 при $T < T_C$ достаточно предположить, что

$$a = \alpha\varepsilon, \quad \varepsilon = (T - T_C) / T_C, \quad \alpha > 0 \quad \alpha = 1 \quad b = \frac{1}{3}T \quad (6.13)$$

Разложение (6.11) предполагает инвариантность относительно изменения знака ϕ ($\phi \rightarrow -\phi$). Для систем, не обладающих таким свойством (например, критическая точка пар-жидкость),

$$F(V, T, \phi) = F_0(V, T) + V(a\phi^2/2 + c\phi^3 + b\phi^4/4 + \dots) \quad (6.14)$$

В критической точке $a=0$ и $c=0$, что означает, что критические точки такой системы являются изолированными точками плоскости (V, T)

Итак, из (6.12) получим

$$\phi = 0 \text{ при } T > T_C \quad (6.15)$$

$$\varphi = (|a|/b)^{1/2} \text{ при } T < T_c$$

т.е. критический показатель $\beta=0,5$.

Далее можно получить, подставляя (6.15) в (6.11), равновесное значение свободной энергии и любых других термодинамических функций. Например, теплоемкость системы имеет в точке фазового перехода скачок

$$\Delta C = -\alpha^2/2bT_c \quad (6.16)$$

Введем обобщенное внешнее поле h и добавим соответствующее слагаемое в (6.11), описывающее взаимодействие системы с полем

$$\Delta F = -Vh\varphi$$

Теперь уравнение (6.12) будет

$$a\varphi_0 + b\varphi_0^3 = h \quad (6.17)$$

Если h не равно 0, параметр порядка отличен от нуля при любых T . Определим восприимчивость

$$\chi_T = \frac{\partial \varphi_0}{\partial h} = \frac{1}{a + 3b\varphi_0^2} \underset{h \rightarrow 0}{=} \begin{cases} \frac{1}{\alpha\varepsilon}, & T > T_c \\ \frac{1}{2\alpha|\varepsilon|}, & T < T_c \end{cases} \quad (6.18)$$

Следовательно критический индекс $\gamma = \gamma' = 1$

6.3. Гамильтониан Гинзбурга-Ландау-Вильсона.

Теперь рассмотрим флуктуации параметра порядка. Для этого представим свободную энергию в виде функционала от функции $\varphi(x)$ - локального значения параметра порядка в точке x .

$$F\{\varphi\} = F_0 + \frac{1}{2} \int \left[a\varphi^2(x) + \frac{b}{2}\varphi^4 + g(\nabla\varphi)^2 - 2h(x)\varphi(x) \right] dx \quad (6.19)$$

(такая форма записи свободной энергии широко применяется в теории фазовых переходов и называется гамильтонианом Гинзбурга-Ландау-Вильсона). Равновесное значение поля $\varphi(x)$ определяется вариационным уравнением Эйлера

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi(r)} = -g\Delta\varphi + a\varphi + b\varphi^3 - h = 0 \quad (6.20)$$

Представим в приближении малых отклонений

$$\varphi(x) = \varphi_0 + \varphi_1(x) \quad (6.21)$$

Уравнение для $\varphi_1(x)$ в первом приближении линейно

$$-g\Delta\varphi_1 + (a + 3b\varphi_0^2)\varphi_1 = h(x) \quad (6.22)$$

Можно показать, что функция Грина для уравнения (6.22)

$$\tilde{G}(r) = \frac{1}{4\pi g r} e^{-x/\xi}, \quad \xi^2 = g\chi_T = \frac{g}{a + 3b\varphi_0^2} \quad (6.23)$$

совпадает с точностью до множителя $1/T$ с коррелятором

$$\tilde{G}(r) = \frac{1}{T} \langle \varphi(x)\varphi(0) \rangle = \frac{1}{T} G(x) \quad (6.24)$$

Величина ξ называется радиусом корреляции и, как следует из (6.23), вблизи точки фазового перехода растет пропорционально $\varepsilon^{-0,5}$, т.е. критический индекс $\nu = 0,5$.

Вычислим квадрат флуктуаций величины

$$\bar{\varphi}_1 = \frac{1}{V} \int \varphi_1(x) dx$$

среднего по заданному объему V отклонения параметра порядка от равновесного φ_0

$$\langle \bar{\varphi}_1^2 \rangle = \frac{1}{V^2} \int dx dx' \langle \varphi_1(x)\varphi_1(x') \rangle \approx \frac{T_C}{gV} \min(x^2, \xi^2) \rightarrow \frac{T_C}{V\xi} \chi_T \quad (6.25)$$

Теория Ландау справедлива до тех пор, пока флуктуации в объеме с линейными размерами порядка ξ малы по сравнению с характерной равновесной величиной

$$\varphi_0 = \sqrt{|a|/b}$$

т.е.

$$\frac{b^2 T_C^2}{\alpha g^3} \ll \varepsilon \quad (6.26)$$

Величину

$$Gi = \frac{b^2 T_C^2}{\alpha g^3} \quad (6.27)$$

называют числом Гинзбурга. Этот параметр является константой, характеризующей данное вещество, и, следовательно, вычислив Gi , можно определить, при каких значениях ε становятся существенными флуктуационные поправки. Известно, что сверхпроводники и некоторые сегнетоэлектрики относятся к веществам с малым значением Gi . Оценки показывают, что для сверхпроводников $Gi \sim 10^{-14}$. В настоящее время такие малые значения ε недоступны для эксперимента.

В пространстве размерности d условие малости флуктуации параметра порядка в объеме

$$\frac{T_C \chi_T}{V\xi} \ll \frac{|a|}{b} \quad (6.28)$$

приводит к неравенству

$$\varepsilon^{-\gamma} \ll \varepsilon^{2\beta-\nu d} \quad (6.29)$$

которое выполняется при

$$d > \frac{\gamma + 2\beta}{\nu} \quad (6.30)$$

Если подставить в (6.30) значения критических индексов для теории среднего поля, то получим, что теория Ландау справедлива в пространстве размерности $d > 4$.

Интересно отметить, что значения критических показателей, получаемых из классических моделей, не совпадают с расчетами точных моделей и отличаются от экспериментальных данных.

Кроме того, точные модели дают зависимость критического показателя от размерности пространства, причем эта зависимость не является тривиальной. Так, например, для модели Изинга переход от $d=2$ к $d=3$ β увеличивается от 0,125 до 0,313, а δ уменьшается от 15 до 5! Можно ли найти некоторый скрытый порядок в значениях критических показателей?

Табл. 6.1. Теоретические и экспериментальные значения критических показателей.

Крит. индекс	Классические теории среднего поля	Модель Изинга d=2		Экспериментальные данные				
				Критическая точка			Магнитный фазов. перех.	
				Ar	Xe	CO ₂	Fe	Ni
α	0 (скачок)	0 (логар.расх)	0,125	<0,4	-	-	$\leq 0,17$	0
α'	0 (скачок)	0 (логар.расх)	0,125	<0,25	$\leq 0,2$	<0,1	$\leq 0,13$	- 0,3
β	1/2	1/8	0,313	0,33	0,35	0,35	0,35	0,42
γ	1	7/4	1,250	0,6	1,26	1,26	1,33	1,35
γ'	1	7/4	1,250	1,1	-	-	-	-
δ	3	15	5	-	4,4	4,2	0,64	4,22
ν	1/2	1	0,638	-	-	-	-	-
ν'	1/2	1	-	-	-	-	-	-
η	0	1/4	0,041	-	-	-	0,07	-

6.4. Гипотеза скейлинга.

Решающим шагом в понимании критических явлений стали работы Паташинского, Покровского и Каданова, в которых была сформулирована гипотезы масштабной инвариантности или гипотеза скейлинга. Суть ее сводится к тому, что критические показатели должны быть нечувствительны к деталям поведения потенциала взаимодействия и определяются главным образом такими крупномасштабными свойствами, как размерность системы и симметрия гамильтониана. Вблизи критической точки единственный характерный масштаб в системе - радиус корреляции, значительно превосходит среднее расстояние между частицами. Несколько упрощая картину, можно сказать, что околоскритическое состояние - это "газ" капель, размер которых растет по мере приближения к критической точке.

Это означает, что на масштабах много больше корреляционной длины ξ флуктуации параметра порядка $\varphi(x)$ вокруг его равновесного значения φ_0 являются независимыми, так как их корреляционная функция экспоненциально спадает при $x > \xi$. На масштабах $x < \xi$ (в так называемой флуктуационной области) флуктуации параметра порядка оказываются сильно скореллированы.

Корреляционная функция

$$G(x) = \begin{cases} |x|^{d-2}, & x \ll \xi = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \\ \exp(-|x|/\xi), & x \gg \xi(\varepsilon) \end{cases} \quad (6.31)$$

в этой области спадает по медленному степенному закону.

Критические индексы, с помощью которых описывается поведение физической системы вблизи точки фазового перехода, также должны зависеть от "глобальных" параметров системы. Вычисление критических индексов в рамках скейлинговой теории фазовых переходов, основанной на гипотезе подобия (или, что то же самое, гипотезе масштабной инвариантности), сводится к следующему.

Во-первых, нет необходимости вычислять все критические индексы, так как они не являются независимыми величинами. Достаточно найти два критических индекса (обычно вычисляются ν и η), а остальные выражаются через эти два с помощью соотношений:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 - d\nu \\ \delta &= \frac{d+2-\eta}{d-2+\eta} \\ \gamma &= (2-\eta)\nu \\ 2\beta &= 2 - \gamma - \alpha \end{aligned} \tag{6.32}$$

В частности согласно рассмотренной выше теории Гинзбурга-Ландау $\nu=1/2$ и $\eta = 0$. С помощью соотношений (6.32) легко найти все остальные критические индексы: $\alpha=(d-4)/2$, $\delta = (d+2)/(d-2)$, $\gamma=1$, $\beta = (d-2)/4$, $\mu = 1/3$. Эти критические индексы полностью описывают критическое поведение изинговой системы с размерностью пространства $d \geq 4$.

Рассмотрим, как можно вывести соотношения (6.32).

Согласно определению теплоемкости

$$C = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \tag{6.33}$$

получаем

$$C = \frac{1}{V} \int dx' \left[\langle \phi^2(x)\phi^2(x') \rangle - \langle \phi^2(x) \rangle \langle \phi^2(x') \rangle \right] \approx \frac{1}{\xi^d} \langle \Phi \rangle^2 \tag{6.34}$$

где

$$\Phi = \int_{|x|<\xi} dx \phi^2(x) \tag{6.35}$$

Согласно (6.19) равновесная плотность энергии (на масштабах, больших ξ) пропорциональна $|\varepsilon| \Phi$. Таким образом, равновесное значение величины $\langle \Phi \rangle$ определяется из условия $|\varepsilon| \langle \Phi \rangle \sim T$ (в нашем случае $T \sim T_C = I$). Поэтому из (6.34) получаем

$$C \sim R \xi^{-d} |\varepsilon|^{-2} \sim |\varepsilon|^{d\nu-2} \tag{6.36}$$

С другой стороны, согласно определению критического индекса α : $C \sim |\varepsilon|^{-\alpha}$, и в результате мы приходим к первому из соотношений (6.32):

$$\alpha = 2 - d\nu \tag{6.37}$$

Используя определения восприимчивости критического индекса корреляционной функции η и критического индекса корреляционной длины ν , находим

$$\chi = \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial h} \Big|_{h=0} = \int dx \langle \langle \phi(0)\phi(x) \rangle \rangle \sim \xi^d \xi^{2-d-\eta} \sim |\varepsilon|^{-\nu(2-\eta)} \tag{6.38}$$

С другой стороны, $\chi \sim |\varepsilon|^{-\gamma}$, и, тем самым, мы приходим к к третьему из соотношений (6.32):

$$\gamma = (2 - \eta)\nu$$

Величину восприимчивости можно оценить и по-другому:

$$\chi \sim \xi^d \phi_0^2 \sim |\varepsilon|^{-d\nu+2\beta} \tag{6.39}$$

Отсюда находим $\gamma = d\nu - 2\beta$. Используя (6.37), приходим к последнему из соотношений (6.32).

В точке фазового перехода $\xi = \infty$, и поэтому, согласно скейлинговой теории, вблизи точки фазового перехода для масштабов $x < \xi$ характеристики системы должны быть эквивалентны свойствам всей системы при $T = T_c$. Таким образом, если в некоторой точке вблизи фазового перехода система описывается гамильтонианом

$$H = \int dx \left\{ \frac{1}{2} [\nabla \varphi(x)]^2 + \sum_{n=1} h_n \varphi^n(x) \right\} \quad (6.40)$$

где h_n - параметры, определяющие конкретную систему, (в частности, $h_1 \cong -h$ - описывает внешнее поле; $h_2 \cong \varepsilon$ - масса гамильтониана Гинзбурга-Ландау и т.д.), то для того, чтобы при изменении состояния системы (при приближении и удалении от точки фазового перехода), т.е. при изменении ξ , ее свойства для $x < \xi$ остались неизменными, необходимо, чтобы, гамильтониан (6.40) был инвариантен относительно масштабного преобразования $x \rightarrow \lambda x$ (где $\lambda > 1$). Для того, чтобы при таком преобразовании градиентный член гамильтониана ГЛВ не изменился,

$$\frac{1}{2} \int dx [\nabla \varphi(x)]^2 \rightarrow \frac{1}{2} \lambda^{d-2} \int dx [\nabla \varphi(\lambda x)]^2 \quad (6.41)$$

необходимо изменить масштаб самих флуктуирующих полей следующим образом:

$$\varphi(\lambda x) \rightarrow \lambda^{-\Delta_\phi} \varphi(x) \quad (6.42)$$

где

$$\Delta_\phi = \frac{d-2}{2} \quad (6.43)$$

Для того, чтобы в результате масштабного преобразования остались неизменными члены

$$h_n \int dx \varphi^n(x) \rightarrow \lambda^d \int dx \varphi^n(\lambda x) \quad (6.44)$$

необходимо переопределить параметры h_n следующим образом: $h_n \rightarrow \lambda^{-\Delta_n} h_n$

$$(6.45)$$

где

$$\Delta_n = \frac{1}{2}(2-n)d + n \quad (6.46)$$

Величины Δ_ϕ и Δ_n называются масштабными размерностями соответствующих параметров, (т.е. параметра порядка φ и параметров системы h_n). В частности масштабная размерность Δ_ϕ определяет критическое поведение корреляционной функции

$$G(x) = \langle \varphi(0)\varphi(x) \rangle \approx |x|^{-2\Delta_\phi} \quad (6.47)$$

Масштабная размерность $\Delta_2 = \Delta_\varepsilon = 2$ определяет перенормировку параметра ε

$$\varepsilon_\lambda = \lambda^{\Delta_\varepsilon} \varepsilon = \lambda^2 \varepsilon \quad (6.48)$$

Если начальное значение $\varepsilon \neq 0$, то в результате масштабного преобразования величина “эффективной массы” ε_λ растет и на масштабе

$$\lambda_c \equiv \xi = |\varepsilon|^{-1/\Delta_\varepsilon} \quad (6.49)$$

становится порядка 1, что указывает на то, что при $\lambda > \xi$ мы выходим из скейлинговой области. Более того, согласно (6.49) для критического индекса корреляционной длины, находим, что

$$\nu = 1/\Delta_\varepsilon \quad (6.50)$$

Гипотеза скейлинга позволяет получить соотношение, связывающее критические показатели с размерностью пространства (6.37). Из (6.30) следует, что значения критических индексов, которые предсказывают классические теории среднего поля, являются правильными при $d > 4$. Исходя из этого факта, Вильсон и др. развили формальную процедуру вычислений критических индексов, в которых d рассматривается как непрерывная переменная, а величина

$$\Delta = 4 - d \quad (6.51)$$

как параметр разложения. В итоге для ряда систем удалось вычислить значения критических показателей в различных порядках малости по Δ . Типичные результаты таковы

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{2} - \frac{3}{2(n+8)}\Delta + O(\Delta^2) \\ \gamma &= 1 + \frac{n+2}{2(n+8)}\Delta + O(\Delta^2) \end{aligned} \quad (6.52)$$

где n - число компонент параметра порядка.

Таблица 6.2.

Сравнение значений критических индексов, полученных численным моделированием и вычисленных в первом порядке разложения Вильсона.

Крит. индекс	Теория Ландау	Разложение Вильсона	Численный расчет
α	0	0,167	0,125±0,015
β	0,5	0,333	0,312±0,003
γ	1/2	1,167	1,250±0,003
δ	3	4	5,15±0,02
ν	0,5	0,583	0,642±0,003
η	0	0	0,055±0,010

Удивительно то, что соответствующие асимптотические ряды (6.52) в математическом смысле являются "плохими", т.е. они даже не являются сходящимися, но тем не менее результаты, даваемые первыми тремя порядками при $\Delta = 1$ (т.е. для $d = 3$), оказываются очень близкими к значениям, полученным численным моделированием.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Законы сохранения и уравнения баланса массы, энергии и энтропии. Соотношения взаимности Онзагера. Стационарные неравновесные состояния. Принцип Пригожина минимального производства энтропии.

Законы сохранения и уравнения баланса массы, энергии и энтропии.

Классическая равновесная термодинамика, как правило, имеет дело с закрытыми системами и обратимыми процессами, протекающими в них. Реальные термодинамические процессы в той или иной степени являются необратимыми или неравновесными. Первой отправной точкой перехода от термодинамики равновесных состояний к термодинамике неравновесных процессов является первое начало термодинамики, которое, являясь законом сохранения энергии для взаимопревращений тепловой и механической форм энергии, применимо как к равновесным так и к неравновесным процессам. Второй отправной точкой является второе начало термодинамики, сформулированное как принцип неубывания энтропии в изолированной системе для любых самопроизвольных процессов. Следующий шаг состоит в распространении термодинамических методов на открытые системы, обменивающиеся энергией и массой с окружением.

Рассмотрим процессы массо- и энергообмена в закрытых и открытых системах.

В закрытых многокомпонентных системах изменение масс или числа молекул отдельных компонент может быть вызвано только химическими реакциями, протекающими в системе.

Предположим в самом общем виде, что составляющие компоненты системы $A_1, A_2, \dots, A_\gamma$, где γ - число компонент системы, могут принимать участие в ρ независимых химических реакциях, уравнения которых имеют вид:

$$\begin{aligned} v_{11}A_1 + v_{21}A_2 + \dots + v_{\gamma 1}A_\gamma &= 0 \\ \dots \quad \dots \quad \dots & \\ v_{1\rho}A_1 + v_{2\rho}A_2 + \dots + v_{\gamma\rho}A_\gamma &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь v_{ij} – соответствующие стехиометрические коэффициенты, причем $v_{ij} < 0$ для тех компонент, которые вступают в химическую реакцию, и $v_{ij} > 0$ – для веществ, которые образуются в результате реакции. Такая форма записи стехиометрических уравнений химических реакций отличается от той, которая используется в химической литературе. Если M_i – молекулярные веса соответствующих компонент, то для каждой j -ой химической реакции в соответствии с законом сохранения массы выполняется условие:

$$\sum_{i=1}^{\gamma} v_{ij}M_i = 0 \quad (2)$$

Пусть u_j – скорость j -ой химической реакции, т.е. среднестатистическое число актов этой реакции в единицу времени. Нахождение скорости реакции есть задача химической кинетики. Например, в тех условиях, когда справедлив закон действующих масс, скорость реакции записывается в виде:

$$u_j = k_j \prod_{i=1}^{\gamma} [A_i]^{-v_{ij}\theta(v_{ij})} \quad (3)$$

где $[A_i]$ – концентрации соответствующих компонент, k_j – константа скорости соответствующей химической реакции, $\theta(x)$ – функция Хевисайда, которая определяется соотношением:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x > 0 \\ 0, & \text{если } x \leq 0 \end{cases}$$

Однако в принципе любая химическая реакция является обратимой. Степень обратимости определяется скоростью обратного процесса, которая, в свою очередь, определяется величиной константы скорости обратной реакции.

$$u_j^{(-1)} = k_j^{(-1)} \prod_{i=1}^{\gamma} [A_i]^{v_{ij}\theta(-v_{ij})} \quad (4)$$

Таким образом, если с учетом этого замечания под эффективной скоростью u_j j -ой химической реакции, отвечающей соответствующему стехиометрическому уравнению (1), понимать величину, равную разности скоростей прямой (3) и обратной реакции (4), то u_j может быть как положительной так и отрицательной величиной. В этом случае знак u_j будет указывать на направление протекания реакции.

Изменение массы i -го компонента в результате протекания химических реакций в системе за бесконечно малый промежуток времени dt равно

$$dm_i = \sum_{j=1}^{\rho} v_{ij} M_i u_j dt \quad (5)$$

Соответственно, полное изменение массы закрытой системы

$$dm = \sum_{i=1}^{\gamma} dm_i = \sum_{i=1}^{\gamma} \sum_{j=1}^{\rho} v_{ij} M_i u_j dt \quad (6)$$

Переставляя порядок суммирования и принимая во внимание формулу (2), получаем

$$dm = \sum_{j=1}^{\rho} u_j \sum_{i=1}^{\gamma} v_{ij} M_i dt \equiv 0 \quad (7)$$

т.е. вполне очевидный результат – закон сохранения массы в замкнутых системах. Уравнения (5-7) можно представить как уравнения для изменения числа частиц dN_i или числа молей dn_i соответствующих компонент. Например:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{\rho} v_{ij} u_j \quad (8)$$

Изменение массы в открытых системах складывается из внешнего притока массы и внутреннего

$$dm = d_e m + d_i m \quad (9)$$

и принимая во внимание (7), получаем:

$$dm = d_e m, \quad (10)$$

т.е. изменение массы в открытых системах равно массе, обмененной с внешней средой.

Изменение внутренней энергии системы также определяется потоком энергии из окружающей среды и ее изменением непосредственно внутри системы. Согласно первому началу термодинамики, для закрытой системы существуют две формы обмена энергии с окружением – теплообмен и механическая работа.

$$dE = dQ - PdV \quad (11)$$

Для многокомпонентной системы с переменным числом частиц уравнение (11) записывается в виде:

$$dE = dQ - PdV + \sum_{i=1}^{\gamma} \mu_i dn_i \quad (12)$$

где μ_i – химические потенциалы соответствующих компонент системы. Подставляя (10) в (12), получим

$$dE = dQ - PdV + \sum_{j=1}^{\rho} u_j \sum_{i=1}^{\gamma} \mu_i v_{ij} = dQ - PdV - \sum_{j=1}^{\rho} \alpha_j u_j \quad (13)$$

Величина

$$\alpha_j = - \sum_{i=1}^{\gamma} v_{ij} \mu_i \quad (14)$$

называется средством j -ой химической реакции.

В состоянии термодинамического равновесия $\alpha_j = 0$ и соответственно $u_j = 0$, при $\alpha_j > 0$ скорость j -ой химической реакции $u_j > 0$, а при $\alpha_j < 0$ реакция идет в обратном направлении, т.е. $u_j < 0$. Таким образом, химическое средство α_j с одной стороны является мерой неравновесности системы относительно протекания в ней химического процесса, а с другой стороны является движущей силой (термодинамической силой) j -ой химической реакции.

Химическое средство можно также записать через константу равновесия химической реакции

$$K_j = \prod_{i=1}^{\gamma} [A_i]^{v_{ij}} \equiv \frac{k_j}{k_j^{(-1)}}, \quad (15)$$

если принять во внимание, что для очень многих систем, определяемых как идеальные (например, идеальные газы, идеальные растворы и т.п.), химические потенциалы могут быть представлены в виде:

$$\mu = \psi_i(P, T) + T \ln N_i \quad (16)$$

Подставляя (16) в (14), получим

$$\alpha_j = T (\ln K_j - \sum_{i=1}^{\gamma} \nu_{ij} \ln[A_i]) \quad (17)$$

Для того, чтобы записать полное изменение внутренней энергии открытой системы, нужно в (13) добавить еще один член, определяющий массообмен с окружающей средой

$$\sum_{i=1}^{\gamma} \mu_i dn_i^{(e)} \quad (18)$$

Изменение энтропии в открытых системах

Согласно второму началу термодинамики, для равновесных процессов количество переданного тепла между закрытой системой и ее окружением определяется изменением энтропии

$$dQ = TdS \quad (19)$$

С другой стороны, постулируемая вторым началом термодинамики энтропия является функцией состояния, полный дифференциал которой равен

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{\gamma} \mu_i dn_i \quad (20)$$

Полное изменение энтропии открытой системы также можно представить в виде суммы двух составляющих:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (21)$$

потока энтропии за счет взаимодействия с окружающей средой и изменения энтропии внутри системы $d_i S$, которая равна нулю для обратимых процессов и больше нуля для необратимых процессов. Более того, если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то в процессе ее естественной*) эволюции возрастает энтропия не только всей системы в целом, но и энтропия каждой составляющей ее макроскопической части также возрастает. Другими словами, ситуация, когда уменьшение энтропии одной выделенной части изолированной системы происходит за счет возрастания другой ее части, физически неосуществима. В этом состоит так называемая “локальная формулировка” второго начала термодинамики, принадлежащая И.Пригожину. Таким образом, согласно этой формулировке второго начала, невозможно взаимно компенсирующее взаимодействие необратимых процессов, протекающих в разных макроскопических частях изолированной системы.

Итак, возрастание энтропии согласно второму началу термодинамики является наиболее общим критерием необратимости процессов.

*) Т.е. система предоставлена сама себе и не подвержена никаким внешним воздействиям.

