ROZDZIAŁ II

ELEMENTY KLASYCZNEJ MECHANIKI STATYSTYCZNEJ

Metody statystyczne można stosować do układów termodynamicznych (ciał makroskopowych) składających się z ogromnej liczby pojedynczych obiektów lub podukładów (np. mikroukłady: atomy, molekuły, jony, makromolekuły). Najprostszym układem termodynamicznym jest gaz doskonały, w którym atomy lub molekuły znajdują się w stanie ciągłego i bezładnego ruchu. Między dwoma kolejnymi zderzeniami sprężystymi (bez straty energii) molekuła porusza się prostoliniowo, przebywając pewną średnią odległość, zwaną *średnią drogą swobodną* $\bar{\lambda}$. Poszczególne molekuły gazu doskonałego są od siebie niezależne, czyli siły ich wzajemnego oddziaływania są tak nieznaczne, że można je pominąć w rozważaniach (nie bierzemy tutaj pod uwagę znacznych na ogół sił w chwili zderzenia, które działają w ciągu bardzo krótkiego czasu). Właśnie dla gazów opracowane zostały po raz pierwszy przez Maxwella i Boltzmanna metody statystyczne, stanowiące podstawę kinetycznej teorii gazów.

Metody statystyczne stosujemy do wyjaśnienia makroskopowych własności ciał z punktu widzenia ich budowy mikroskopowej. Makroskopowe wielkości fizyczne są przy tym średnimi wartościami wielkości charakteryzujących odpowiednie procesy mikroskopowe zachodzące w całym układzie termodynamicznym. Na przykład ciśnienie gazu, jako wielkość termodynamiczna, jest wynikiem ogromnej liczby uderzeń poszczególnych molekuł gazu o ściany naczynia. Strukturalnych własności ciał makroskopowych nie możemy wyczerpująco opisać tylko samymi czysto mechanicznymi metodami, gdyż podlegają one prawidłowościom statystycznym. A więc w fizyce statystycznej zakłada się określony model mikroskopowy ciała, na podstawie którego metodami statystycznymi otrzymać możemy równanie stanu tego ciała albo opisać wszystkie jego własności makroskopowe.

Fizyka statystyczna dzieli się na statystykę stanów równowagi i stanów nierównowagi (w sensie termodynamicznym). W pierwszym przypadku statystyka operuje prawdopodobieństwami i średnimi niezależnymi od czasu, w drugim – prawdopodobieństwami i średnimi zależnymi od czasu.

Fizykę statystyczną dzielimy również na klasyczną i kwantową, zależnie od sposobu traktowania wybranego modelu materii.

My będziemy głównie operowali metodami statystyki klasycznej stanów równowagi, chociaż również będziemy korzystali z wyników klasycznej statystyki stanów nierównowagi, czyli kinetyki statystycznej.

1. ROZKŁAD MAXWELLA-BOLTZMANNA

Z ogólnej liczby N molekuł zawartych w gazie o objętości V rozpatrzmy pewną liczbę dN molekuł, znajdujących się w elemencie objętości dV i których prędkości zawarte są w przedziale między v i $v+dv$. W wyniku dostatecznie długiego procesu ciągłych zderzeń między licznymi molekułami ustala się równowaga termodynamiczna, w przypadku której rozkład liczby molekuł określony jest prawem Maxwella-Boltzmanna:

$$dN_{M-B}=AN\exp\left(-\frac{E+U}{kT}\right)4\pi v^2 dv\,dV, \tag{1}$$

gdzie A jest pewną stałą. Tutaj E jest energią kinetyczną, która w przypadku jednej molekuły o masie m, poruszającej się z bezwzględną prędkością v, jest $E=\frac{mv^2}{2}$. Energia potencjalna U w zewnętrznym polu sił dla molekuły znajdującej się np. w polu ciężkości na wysokości h jest równa mgh, gdzie g jest przyspieszeniem ziemskim.

Jeśli energie E i U są niezależne od siebie, to rozkład Maxwella-Boltzmanna (1) można traktować jako iloczyn dwóch rozkładów, z których jeden zależy od prędkości molekuł, zaś drugi od ich położenia w przestrzeni. Pierwszy rozkład molekuł, według bezwzględnych wartości prędkości, nazywamy *rozkładem Maxwella* (1860):

$$dN_M=A_M N\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)4\pi v^2 dv, \tag{1a}$$

gdzie

$$A_M=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Drugi rozkład opisuje zachowanie się molekuł w polu sił zewnętrznych i nazywamy go *rozkładem Boltzmanna*:

$$dN_B=A_B N\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)dV. \tag{1b}$$

Rozkład Maxwella (1a) określa liczbę molekuł, których prędkości bezwzględne v leżą w danych granicach prędkości dv, niezależnie od kierunku prędkości w przestrzeni. Dla wektora prędkości $\boldsymbol{v}$ molekuły w przestrzeni kartezjańskiej liczba molekuł, których składowe prędkości v_x leżą w przedziale (v_x, v_x+dv_x), składowe v_y w przedziale (v_y, v_y+dv_y), składowe v_z w przedziale (v_z, v_z+dv_z), wynosi:

$$dN_M=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}N\exp\left[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}\right]dv_x\,dv_y\,dv_z. \tag{2}$$

Widzimy, że rozkład Maxwella (2) możemy również zapisać w postaci iloczynu trzech niezależnych czynników:

$$dN_M = Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z, \tag{2a}$$

gdzie $(i=x, y, z)$

$$f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) \tag{2b}$$

nazywamy *funkcjami rozkładu względem składowych prędkości* molekuły.

Podobnie możemy rozkład Boltzmanna (1b) zapisać w przestrzeni kartezjańskiej:

$$dN_B = A_B N \exp\left[-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right] dx\,dy\,dz. \tag{3}$$

Niech $\rho = N/V$ oznacza gęstość liczby molekuł gazu, wtedy na podstawie rozkładu Maxwella-Boltzmanna gęstość liczby molekuł na wysokości h wyraża się wzorem Boltzmanna

$$\rho_h = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \tag{4}$$

gdzie ρ_0 jest gęstością liczby molekuł na wysokości $h=0$.

Wzór Boltzmanna (4) określa prawo rozkładu gęstości liczby molekuł gazu w zależności od wysokości, przy czym gęstość maleje wraz z wysokością.

2. ROZKŁAD KANONICZNY GIBBSA

Elementy fizyki statystycznej przedstawimy na podstawie o metody Gibbsa (1902), jako jedynej metody ogólnej i konsekwentnej. Metoda Gibbsa powstała w fizyce teoretycznej jako logiczne uogólnienie prac Clausiusa, Maxwella, Boltzmanna i wielu innych badaczy zajmujących się fenomenologiczną i atomistyczną teorią ciepła i innych procesów statystycznych.

Stan dowolnego układu materialnego, składającego się z N mikroukładów (atomów, molekuł, makromolekuł etc.) o s stopniach swobody, można opisać metodami mechaniki klasycznej Hamiltona, zadając *sN współrzędnych uogólnionych* q_i, $i=1, 2, \ldots, sN$, i *sN pędów uogólnionych* p_i, $i=1, 2, \ldots, sN$, czyli zadając $2sN$ zmiennych niezależnych, zwanych *zmiennymi kanonicznymi*. Przez $S=sN$ rozumiemy liczbę stopni swobody całego układu.

Ruch układu o S stopniach swobody opisany jest równaniami kanonicznymi Hamiltona (jest to układ $2S$ równań różniczkowych pierwszego rzędu):

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i=1, 2, \ldots, S, \tag{5}$$

gdzie H jest funkcją Hamiltona. W przypadku układu zachowawczego, kiedy (zasada

zachowania energii mechanicznej)

$$\frac{dH}{dt}=0, \quad H=H(q_1, \ldots, q_S;\ p_1, \ldots, p_S)=\text{const},$$

funkcja Hamiltona nie zależy explicite od czasu i określa całkowitą energię mechaniczną układu, a więc energie kinetyczną E_K oraz potencjalną U. W ogólnym przypadku możemy napisać:

$$H=E_K+U_F+U_N, \tag{6}$$

gdzie E_K – całkowita energia kinetyczna układu:

$$E_K=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{S}\frac{p_i^2}{m_i}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{S}m_i\left(\frac{dq_i}{dt}\right)^2, \tag{6a}$$

U_F – całkowita energia potencjalna układu w obecności sił zewnętrznych (np. pola grawitacyjnego, elektrycznego lub magnetycznego),

U_N – całkowita energia potencjalna wzajemnego oddziaływania N mikroukładów.

Znając początkowy stan układu, a więc zbiór wartości q_i oraz p_i dla $t=0$, możemy, całkując równanie Hamiltona (5), określić stan układu w dowolnej chwili t, to jest zbiór wartości $q_i(t)$ oraz $p_i(t)$ (jest to wyraz klasycznej zasady przyczynowości).

Przestrzeń $2S$-wymiarową nazywamy *przestrzenią fazową* lub *przestrzenią* Γ (przestrzeń fazowa jest przestrzenią pomyślaną, urojoną, a nie przestrzenią rzeczywistą). Współrzędnymi tej przestrzeni są współrzędne kanoniczne:

$$\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_S,$$

przy czym $q_i=\Gamma_i$ oraz $p_i=\Gamma_{i+S}$, $i=1, 2, \ldots, S$.

Punkt w przestrzeni fazowej reprezentuje stan całego układu w danej chwili. Z biegiem czasu punkt fazowy przemieszcza się w przestrzeni fazowej, tworząc *tor fazowy*. Tor ten przedstawia oczywiście ruch wszystkich punktów (mikroukładów). W mechanice rozpatruje się tylko takie hamiltoniany, dla których rozwiązania równań Hamiltona są jednoznaczne, tj. każdy początkowy punkt fazowy określa jedyny tor fazowy. Zatem tory fazowe nie przecinają się.

Przestrzeń fazowa $2S$-wymiarowa może być podzielona na komórki elementarne o objętości γ^S, gdzie γ ma wymiar działania ([działanie]=[energia]·[czas]). W klasycznym opisie układu objętość komórki elementarnej jest nieskończenie mała, w odróżnieniu od opisu kwantowego, w którym ma ona określoną skończoną wartość h^S (h jest stałą Plancka). Element objętości przestrzeni fazowej można przedstawić następująco:

$$d\Gamma \equiv dq_1 \ldots dq_S\, dp_1 \ldots dp_S = d\Gamma_1 \ldots d\Gamma_S.$$

Jeśli przez Γ_0 oznaczymy objętość fazową w chwili początkowej $t=0$, zaś przez Γ_t w chwili t, wtedy na mocy twierdzenia Liouville'a o zachowaniu objętości fazowej mamy $\Gamma_0=\Gamma_t$.

Zachowanie się układów składających się z olbrzymiej liczby mikroukładów określają *prawidłowości statystyczne* odmienne od praw, którym podlega każdy z mikroukładów wchodzących w skład układu makroskopowego. Różne stany układu mogą się utworzyć

z tym lub innym prawdopodobieństwem. Jeśli stan układu zmienia się w sposób ciągły, to elementarne prawdopodobieństwo znalezienia się układu w przedziale od Γ do $\Gamma+d\Gamma$ jest równe:

$$dP(\Gamma, t)=f(\Gamma, t)d\Gamma, \tag{7}$$

gdzie $f(\Gamma, t)$ jest *fazową gęstością prawdopodobieństwa* lub *funkcją rozkładu statystycznego* (albo po prostu rozkładem statystycznym).

Znając fazową gęstość prawdopodobieństwa, można obliczyć całkowite prawdopodobieństwo P ujawnienia (znalezienia) układu w pewnym obszarze G przestrzeni fazowej:

$$P=\int_G dP(\Gamma, t)=\int_G f(\Gamma, t)d\Gamma, \tag{7a}$$

którego wartość może się zawierać w przedziale:

$$0\leqslant P\leqslant 1. \tag{7b}$$

Jeśli obszar G zawiera całą przestrzeń fazową Γ (zajmowaną przez wszystkie możliwe punkty fazowe), to prawdopodobieństwo P przemienia się w pewność, tzn. jest równe jedności. Stąd otrzymujemy *warunek normowania prawdopodobieństw* dla ciągłej zmiany stanu:

$$\int_\Gamma dP(\Gamma, t)=\int_\Gamma f(\Gamma, t)d\Gamma=1, \tag{7c}$$

gdzie całkowanie rozciąga się na cały obszar zmienności współrzędnych kanonicznych Γ.

Podobnie jak każde prawdopodobieństwo a priori, fazową gęstość prawdopodobieństwa dla ustalonej chwili wybiera się tak, aby odpowiadała ona warunkom makroskopowym (np. zgodnym ze sposobem wydzielenia układu z otoczenia, pewnym warunkom symetrii). Wybór taki nie jest na ogół jednoznaczny i dlatego właściwość wyboru potwierdza się ostatecznie przez porównanie wyników teorii statystycznej z doświadczeniem.

Dla układu znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej (układ izotermiczny) fazowa gęstość prawdopodobieństwa nie powinna zależeć od czasu w sposób jawny, czyli mamy:

$$\frac{\partial f(\Gamma, t)}{\partial t}=0. \tag{7d}$$

Według Gibbsa w tym przypadku fazowa gęstość prawdopodobieństwa może być wyrażona następująco:

$$f(\Gamma)=A\exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}, \tag{8}$$

gdzie k — stała Boltzmanna, oraz T — temperatura układu w skali bezwzględnej. Stałą A możemy określić z warunku normowania prawdopodobieństwa (7c); mamy:

$$\int_\Gamma f(\Gamma)d\Gamma=A\int_\Gamma \exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}d\Gamma=1,$$

zatem

$$A=\frac{1}{\int_\Gamma \exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}d\Gamma}. \tag{8a}$$

Podstawiając tę stałą do (8), otrzymujemy funkcję rozkładu w postaci unormowanej;

$$f(\Gamma)=\frac{\exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}}{\int\limits_{\Gamma}\exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}d\Gamma}. \tag{8b}$$

Funkcję rozkładu w postaci (8) nazywamy *rozkładem kanonicznym Gibbsa*. Łatwo zauważyć, że w szczególnych przypadkach rozkład kanoniczny Gibbsa (8) redukuje się do rozkładu Maxwella-Boltzmanna (1).

Wielkość

$$Z=\int\limits_{\Gamma}\exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}d\Gamma \tag{9}$$

nazywamy *całką statystyczną* lub *całką stanu*.

3. ŚREDNIOWANIE STATYSTYCZNE

Niech Q oznacza pewną wielkość fizyczną, np. polaryzację elektryczną, energię. Jeżeli $Q(\Gamma)$ jest dowolną funkcją ciągłych zmiennych kanonicznych Γ, to *średnią statystyczną* wartość Q określamy następująco:

$$\langle Q\rangle=\int\limits_{\Gamma}Q(\Gamma)dP(\Gamma)=\int\limits_{\Gamma}Q(\Gamma)f(\Gamma)d\Gamma. \tag{10}$$

Jeśli funkcja rozkładu prawdopodobieństwa jest unormowana (8b), to możemy średniowanie statystyczne (10) napisać w postaci wyraźnej:

$$\langle Q\rangle=\frac{\int\limits_{\Gamma}Q(\Gamma)\exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}d\Gamma}{\int\limits_{\Gamma}\exp\left\{-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right\}d\Gamma}. \tag{11}$$

Jest to podstawowy wzór (lub przepis) pozwalający obliczać średnią statystyczną wartość wielkości Q, jeśli znamy całkowitą energię badanego układu, czyli hamiltonian $H(\Gamma)$.

W wielu konkretnych przypadkach wielkość Q nie zależy explicite od pędów uogólnionych, a tylko od współrzędnych uogólnionych. Wtedy wygodnie jest posługiwać się tzw. *przestrzenią konfiguracyjną* K (rzeczywistą), w której każdemu punktowi tej przestrzeni odpowiada zbiór zmiennych konfiguracyjnych $\tau=(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega})$, przy czym $\boldsymbol{r}$ określają położenie, zaś $\boldsymbol{\Omega}$ orientację mikroukładu. W tym przypadku zamiast elementu $d\Gamma$ mamy element przestrzeni konfiguracyjnej

$$d\tau=dV\,d\Omega. \tag{12}$$

Na przykład we współrzędnych sferycznych: r, ϑ, φ:

$$\infty>r\geqslant 0,\quad 0\leqslant\vartheta\leqslant\pi,\quad 0\leqslant\varphi\leqslant 2\pi,$$

mamy:

$$d\tau = r^2 dr\, d\Omega, \tag{12a}$$

gdzie

$$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \tag{12b}$$

jest elementarnym kątem bryłowym.

Jeśli stosujemy kąty Eulera: ϑ, φ, ψ:

$$0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi, \quad 0 \leqslant \psi \leqslant 2\pi,$$

to

$$d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi. \tag{12c}$$

A więc w przestrzeni konfiguracyjnej mamy $Q = Q(\tau)$ oraz $H = E_K + U(\tau)$, zatem definicję (11) możemy uprościć do postaci

$$\langle Q \rangle = \frac{\int Q(\tau) \exp\left\{-\frac{U(\tau)}{kT}\right\} d\tau}{\int \exp\left\{-\frac{U(\tau)}{kT}\right\} d\tau}, \tag{13}$$

gdzie $U(\tau)$ oznacza całkowitą energię potencjalną układu:

$$U(\tau) = U_F + U_N.$$

Bardzo często trzeba rozważać sytuację, kiedy układ nie jest poddany działaniu pola zewnętrznego ($U_F = 0$) oraz nie występują w nim wzajemne oddziaływania mikroukładów ($U_N = 0$). W tym przypadku ruch mikroukładów jest zupełnie chaotyczny i wszelkie orientacje mikroukładów są jednakowo prawdopodobne, a średnia statystyczna (13) redukuje się do postaci:

$$\langle Q \rangle_\tau = \bar{Q} = \frac{\int Q(\tau)\, d\tau}{\int d\tau}. \tag{13a}$$

Jeśli w szczególności wielkość Q zależy tylko od orientacji mikroukładów Ω, to średniowanie statystyczne sprowadza się do całkowania po wszystkich możliwych orientacjach mikroukładów:

$$\langle Q \rangle_\Omega = \frac{1}{\Omega} \int Q(\Omega)\, d\Omega, \tag{13b}$$

gdzie $\Omega = \int d\Omega$ (całka ta rozciąga się na wszystkie kąty). Na przykład w przypadku współrzędnych biegunowych, kiedy mamy (12b),

$$\Omega = \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi,$$

zaś w przypadku kątów Eulera

$$\Omega = \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi = 8\pi^2.$$

Definicje (13a) lub (13b) określają *średniowanie z jednakowym prawdopodobieństwem*, zwane nieraz *średniowaniem izotropowym* (orientacje są jednakowo prawdopodobne we wszystkich kierunkach przestrzeni).

4. STATYSTYCZNY RACHUNEK ZABURZEŃ

Wróćmy do definicji (13) średniowania statystycznego w przestrzeni konfiguracyjnej K. Otóż w większości przypadków energia potencjalna układu, wywołana siłami zewnętrznymi, jest mniejsza od energii potencjalnej wzajemnego oddziaływania mikroukładów w układzie, czyli mamy $U_F < U_N$. Oznacza to, że energia U_F jest małym zaburzeniem całkowitej energii potencjalnej układu. Równocześnie mamy $U_F \ll kT$, zatem możemy w czynniku statystycznym:

$$\exp\left\{-\frac{U(\tau)}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{U_F}{kT}\right\}\exp\left\{-\frac{U_N}{kT}\right\} \tag{14}$$

pierwszy czynnik z energią U_F rozwinąć na szereg potęgowy według $U_F/kT \ll 1$, czyli

$$\exp\left\{-\frac{U_F}{kT}\right\} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{U_F}{kT}\right)^n \simeq 1 - \frac{U_F}{kT} + \frac{1}{2}\frac{U_F^2}{k^2T^2} - \frac{1}{6}\frac{U_F^3}{k^3T^3} + \ldots \tag{14a}$$

Wobec tego możemy wyrażenie (13) napisać w postaci:

$$\langle Q\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{1}{kT}\right)^n\langle QU_F^n\rangle_0}{\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{1}{kT}\right)^n\langle U_F^n\rangle_0}, \tag{13c}$$

gdzie teraz

$$\langle Q\rangle_0 = \frac{\int Q(\tau)\exp\left\{-\frac{U_N}{kT}\right\}d\tau}{\int \exp\left\{-\frac{U_N}{kT}\right\}d\tau} \tag{15}$$

oznacza średnią statystyczną wartość obliczoną w nieobecności zewnętrznych sił, kiedy $U_F = 0$. Innymi słowy jest to średnia statystyczna wartość układu niezaburzonego czynnikami zewnętrznymi i charakteryzuje naturalne własności układu oraz jego stukturę.

Pamiętając, że z założenia $U_F/kT \ll 1$, możemy wyrażenie (13c) przepisać z wystarczającą dokładnością w postaci:

$$\langle Q\rangle = \frac{\langle Q\rangle_0 - \frac{1}{kT}\langle QU_F\rangle_0 + \frac{1}{2k^2T^2}\langle QU_F^2\rangle_0 - \frac{1}{6k^3T^3}\langle QU_F^3\rangle_0 + \ldots}{1 - \frac{1}{kT}\langle U_F\rangle_0 + \frac{1}{2k^2T^2}\langle U_F^2\rangle_0 - \frac{1}{6k^3T^3}\langle U_F^3\rangle_0 + \ldots}. \tag{13d}$$

Mamy tutaj problem dzielenia dwóch szeregów, który na podstawie znanego rozwinięcia odwrotności dwumianu Newtona:

$$\frac{1}{1 \mp X} = 1 \pm X + X^2 \pm X^3 + X^4 \pm \ldots, \quad |X| < 1,$$

możemy zamienić na łatwiejszy problem mnożenia dwóch szeregów. W ten sposób mo-

żemy (13d) przedstawić w postaci szeregu:

$$\langle Q\rangle=\langle Q\rangle^{(0)}+\langle Q\rangle^{(1)}+\langle Q\rangle^{(2)}+\langle Q\rangle^{(3)}+\ldots, \tag{16}$$

w którym pierwszy wyraz $\langle Q\rangle^{(0)}=\langle Q\rangle_0$ zgodnie z definicją (15) określa zerowe przybliżenie w nieobecności zaburzenia, zaś następne wyrazy określają zaburzenia kolejnych rzędów, a więc pierwszego przybliżenia:

$$\langle Q\rangle^{(1)}=-\frac{1}{kT}(\langle QU_F\rangle_0-\langle Q\rangle_0\langle U_F\rangle_0), \tag{16a}$$

drugiego przybliżenia:

$$\langle Q\rangle^{(2)}=\frac{1}{2k^2T^2}\{\langle QU_F^2\rangle_0-\langle Q\rangle_0\langle U_F^2\rangle_0-2(\langle QU_F\rangle_0-\langle Q\rangle_0\langle U_F\rangle_0)\langle U_F\rangle_0\}, \tag{16b}$$

trzeciego przybliżenia:

$$\langle Q\rangle^{(3)}=-\frac{1}{6k^3T^3}\{\langle QU_F^3\rangle_0-\langle Q\rangle_0\langle U_F^3\rangle_0-3(\langle QU_F^2\rangle_0\langle U_F\rangle_0+\langle QU_F\rangle_0\langle U_F^2\rangle_0)+$$

$$+6(\langle QU_F\rangle_0\langle U_F\rangle_0+\langle Q\rangle_0\langle U_F^2\rangle_0-\langle Q\rangle_0\langle U_F\rangle_0^2)\langle U_F\rangle_0\}. \tag{16c}$$

A więc, jak widzimy, rozwinięcie (16) jest wyrazem statystycznego rachunku zaburzeń.

Niekiedy postępujemy nieco inaczej, co zresztą w końcu prowadzi do tego samego rezultatu. Mianowicie piszemy definicję (13) w następującej postaci:

$$\langle Q\rangle=\int Q(\tau)f(\tau)d\tau, \tag{17}$$

gdzie

$$f(\tau)=\frac{\exp\left\{-\frac{U(\tau)}{kT}\right\}}{\int\exp\left\{-\frac{U(\tau)}{kT}\right\}d\tau} \tag{18}$$

jest funkcją rozkładu statystycznego w przestrzeni konfiguracyjnej K.

Przy takim sformułowaniu problemu statystycznego rozwijamy najpierw na szereg funkcję rozkładu (18), otrzymując w rezultacie:

$$f(\tau)=f_0+f_1+f_2+f_3+\ldots, \tag{19}$$

gdzie

$$f_0=f(\tau)_{U_F=0}=\frac{\exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right)}{\int\exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right)d\tau} \tag{19a}$$

określa funkcję rozkładu statystycznego zerowego przybliżenia, to znaczy dla układu niezaburzonego. Następne wyrazy określają zaburzone funkcje rozkładu kolejnych rzę-

dów: pierwszego, drugiego, trzeciego etc.:

$$f_1 = -\frac{f_0}{kT}(U_F - \langle U_F \rangle_0), \tag{19b}$$

$$f_2 = \frac{f_0}{2k^2T^2}\{U_F^2 - \langle U_F^2 \rangle_0 - 2(U_F - \langle U_F \rangle_0)\langle U_F \rangle_0\}, \tag{19c}$$

$$f_3 = -\frac{f_0}{6k^3T^3}\{U_F^3 - \langle U_F^3 \rangle_0 - 3(U_F^2\langle U_F \rangle_0 + U_F\langle U_F^2 \rangle_0) +$$

$$+6(U_F\langle U_F \rangle_0 + \langle U_F^2 \rangle_0 - \langle U_F \rangle_0^2)\langle U_F \rangle_0\}. \tag{19d}$$

Oczywiście definicja (17) wraz z rozwinięciem (19) daje poprzedni rezultat (16), przy czym teraz mamy w zerowym przybliżeniu:

$$\langle Q \rangle^{(0)} \equiv \langle Q \rangle_0 = \int Q(\tau) f_0(\tau)\, d\tau, \tag{20}$$

co wobec (19a) jest identyczne z (15).

5. ŚREDNIOWANIE IZOTROPOWE

5.1. Średniowanie funkcji trygonometrycznych

Wróćmy znowu do definicji (13b) średniowania izotropowego po wszystkich możliwych orientacjach. Niekiedy wielkości $Q(\boldsymbol{\Omega})$ są funkcjami trygonometrycznymi. Na przykład, jeśli $Q(\vartheta) = \cos^n \vartheta$, to

$$\langle \cos^n \vartheta \rangle_\Omega = \overline{\cos^n \vartheta} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^n \vartheta \sin \vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \cos^n \vartheta \sin \vartheta\, d\vartheta. \tag{21}$$

Podstawmy $t = \cos \vartheta$, wtedy $dt = -\sin \vartheta\, d\vartheta$ oraz

$$\overline{\cos^n \vartheta} = -\frac{1}{2}\int_1^{-1} t^n dt = \frac{1+(-1)^n}{2(n+1)}.$$

A więc mamy stąd

$$\overline{\cos^n \vartheta} = \begin{cases} \dfrac{1}{2k+1} & \text{dla } n = 2k \text{ (parzyste potęgi)}, \\ 0 & \text{dla } n = 2k+1 \text{ (nieparzyste potęgi)}, \end{cases} \tag{22}$$

gdzie $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Podobnie w przypadku, gdy $Q(\varphi) = \cos^n \varphi$, otrzymujemy:

$$\overline{\cos^n \varphi} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} \cos^n \varphi\, d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^n \varphi\, d\varphi. \tag{23}$$

Całkując przez części znajdujemy:

$$\overline{\cos^n \varphi} = \overline{\sin^n \varphi} = \begin{cases} \dfrac{(2k-1)!}{2^k \cdot k!} & \text{dla } n=2k, \\ 0 & \text{dla } n=2k+1, \end{cases} \tag{24}$$

przy czym $(2k-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \cdot (2k-1)$.

Wzory (22) i (24) są bardzo użyteczne przy obliczeniach stosowanych w molekularnej optyce. Na podstawie tych wzorów otrzymujemy:

k	$2k$	$\overline{\cos^{2k} \vartheta}$	$\overline{\sin^{2k} \vartheta}$	$\overline{\cos^{2k} \varphi} = \overline{\sin^{2k} \varphi}$
1	2	1/3	2/3	1/2
2	4	1/5	8/15	3/8
3	6	1/7	16/35	5/16
4	8	1/9	128/315	35/128
5	10	1/11	256/693	63/256

Niektóre złożone zagadnienia wymagają średniowania iloczynów cosinusów kierunkowych, np.

$$\overline{c_{i\alpha} c_{j\beta}}, \quad \overline{c_{i\alpha} c_{j\beta} c_{k\gamma}}, \quad \overline{c_{i\alpha} c_{j\beta} c_{k\gamma} c_{l\delta}} .$$

Średniowanie tych iloczynów dla poszczególnych składowych wzdłuż osi układu współrzędnych jest bardzo uciążliwe. Na przykład, przy całkowaniu iloczynu $\overline{c_{i\alpha} c_{j\beta}}$ należałoby zasadniczo całkować poszczególne składowe dla $i, j = x, y, z$, oraz $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, których w ogólności jest 81, przy czym w wyniku uśredniania tylko 9 składników jest różnych od zera, a mianowicie:

$$\overline{c_{x1}^2} = \overline{c_{x2}^2} = \overline{c_{x3}^2} = \overline{c_{y1}^2} = \overline{c_{y2}^2} = \overline{c_{y3}^2} = \overline{c_{z1}^2} = \overline{c_{z2}^2} = \overline{c_{z3}^2} = \tfrac{1}{3} .$$

Można to sprawdzić, całkując bezpośrednio cosinusy kierunkowe wyrażone przez kąty Eulera. Mamy:

$$c_{z1} = \sin \varphi \sin \vartheta, \qquad c_{z2} = \cos \varphi \sin \vartheta, \qquad c_{z3} = \cos \vartheta .$$

Zatem

$$\overline{c_{z1}^2} = \overline{\sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta} = \overline{\sin^2 \varphi}\,\overline{\sin^2 \vartheta} = \tfrac{1}{2} \cdot \tfrac{2}{3} = \tfrac{1}{3} \text{ etc.}$$

5.2. Średniowanie wektorów jednostkowych

Przejdźmy najpierw do średniowania izotropowego wektorów jednostkowych, których rzuty na osie układu współrzędnych są, jak wiemy, cosinusami kątów zawartych między wektorami a poszczególnymi osiami układu współrzędnych.

Niech więc dany będzie dowolny wektor jednostkowy $\boldsymbol{a}$, którego składowe na osie układu $oxyz$ są a_i. Chcemy uśrednić iloczyn diadyczny dwu wektorów jednostkowych, czyli $a_i a_j$. Formalnie iloczyn $a_i a_j$ należy traktować jak pewien symetryczny tensor drugiej rangi, który w wyniku uśrednienia z jednakowym prawdopodobieństwem musi być

tensorem izotropowym drugiej rangi. Z poprzednich wykładów rachunku tensorowego wiemy, że tensorem izotropowym drugiej rangi jest tensor jednostkowy Kroneckera δ_{ij}. A zatem operacja średniowania izotropowego iloczynu $a_i a_j$ musi dać wynik proporcjonalny do tensora jednostkowego δ_{ij}. Piszemy więc

$$\langle a_i a_j \rangle_\Omega = \overline{a_i a_j} = p\delta_{ij}, \tag{25}$$

gdzie p jest pewnym współczynnikiem proporcjonalności, którego wartość należy wyznaczyć. Jego wartość znajdujemy bardzo prosto w sposób następujący. Działamy po obu stronach (25) tensorem jednostkowym δ_{ij} (czyli dokonujemy kontrakcji względem wskaźników i oraz j), wtedy po lewej stronie otrzymamy:

$$\overline{a_i a_j \delta_{ij}} = \overline{a_i a_i} = \overline{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{a}} = 1, \tag{25a}$$

zaś po prawej stronie:

$$p\delta_{ij}\delta_{ij} = p\delta_{ii} = 3p. \tag{25b}$$

Po przyrównaniu obu stron znajdujemy:

$$1 = 3p, \quad \text{czyli} \quad p = \tfrac{1}{3}. \tag{25c}$$

Podstawiając ten wynik do (25) otrzymujemy:

$$\langle a_i a_j \rangle_\Omega = \overline{a_i a_j} = \tfrac{1}{3}\delta_{ij}, \tag{26}$$

czyli

$$\overline{a_x^2} = \overline{a_y^2} = \overline{a_z^2} = \tfrac{1}{3}, \quad \text{zaś} \quad \overline{a_x a_y} = \ldots = \overline{a_z a_x} = 0. \tag{26a}$$

W przypadku iloczynu składowych dwóch różnych wektorów jednostkowych a i b otrzymujemy w analogiczny sposób:

$$\overline{a_i b_j} = \overline{b_i a_j} = \tfrac{1}{3}(\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b})\delta_{ij}. \tag{27}$$

Przejdźmy teraz do nieco trudniejszego (ale często spotykanego) zadania uśrednienia izotropowego iloczynu $a_i a_j a_k a_l$, który formalnie jest pewnym tensorem czwartej rangi. W wyniku uśrednienia tensor ten musi mieć charakter tensora izotropowego czwartej rangi, a zatem rezultat powinien być liniową kombinacją iloczynów tensorów jednostkowych Kroneckera δ_{ij} i δ_{kl}. W ogólnym przypadku możemy mieć trzy możliwe kombinacje związane z permutacją wskaźników i, j, k, l, a mianowicie możemy napisać:

$$\overline{a_i a_j a_k a_l} = X\delta_{ij}\delta_{kl} + Y\delta_{ik}\delta_{jl} + Z\delta_{il}\delta_{kj}. \tag{28}$$

Dokonując teraz, tak jak poprzednio, po obu stronach kontrakcji względem par poszczególnych wskaźników, otrzymamy 3 równania, z których możemy wyznaczyć wartości współczynników X, Y, Z. A zatem, działając po lewej stronie (28) tensorem $\delta_{ij}\,\delta_{kl}$, otrzymujemy:

$$\overline{a_i a_j a_k a_l}\,\delta_{ij}\delta_{kl} = \overline{a_i a_i a_k a_k} = (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{a})^2 = 1,$$

natomiast prawa strona daje:

$$(X\delta_{ij}\delta_{kl} + Y\delta_{ik}\delta_{jl} + Z\delta_{il}\delta_{kj})\,\delta_{ij}\delta_{kl} = X\delta_{ii}\delta_{kk} + Y\delta_{ii} + Z\delta_{ii} = 9X + 3Y + 3Z.$$

Działając podobnie po obu stronach (28) kolejno przez $\delta_{ik}\delta_{il}$ oraz $\delta_{il}\delta_{kj}$, otrzymujemy dwa dalsze równania liniowe o trzech niewiadomych. W ten sposób problem uśrednienia sprowadziliśmy do zagadnienia algebraicznego rozwiązania układu trzech równań liniowych o trzech niewiadomych:

$$\left.\begin{aligned} 1&=9X+3Y+3Z\\ 1&=3X+9Y+3Z\\ 1&=3X+3Y+9Z \end{aligned}\right\}.$$

Rozwiązanie daje $X=Y=Z=\frac{1}{15}$, wobec czego możemy (28) zapisać w postaci:

$$\overline{a_i a_j a_k a_l}=\tfrac{1}{15}(\delta_{ij}\delta_{kl}+\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{kj}). \tag{29}$$

Stąd otrzymujemy w szczególności:

$$\left.\begin{aligned} \overline{a_i^4}=\overline{a_x^4}=\overline{a_y^4}=\overline{a_z^4}&=\tfrac{1}{5},\\ \overline{a_x^2 a_y^2}=\overline{a_x^2 a_z^2}=\overline{a_y^2 a_z^2}&=\tfrac{1}{15},\\ \overline{a_x a_y^3}=\overline{a_x a_y^2 a_z}&=\ldots=0. \end{aligned}\right\} \tag{29a}$$

W podobny sposób możemy uśrednić iloczyn czterech różnych wektorów jednostkowych $a_i b_j c_k d_l$, to znaczy napisać analogicznie do wyrażenia (28):

$$\overline{a_i b_j c_k d_l}=X\,\delta_{ij}\delta_{kl}+Y\,\delta_{ik}\delta_{jl}+Z\,\delta_{il}\delta_{kj}. \tag{30}$$

Przeprowadzając po obu stronach tego równania kontrakcje względem odpowiednich par wskaźników, otrzymujemy 3 równania liniowe z 3 niewiadomymi:

$$(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d})=9X+3Y+3Z,$$

$$(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d})=3X+9Y+3Z,$$

$$(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})=3X+3Y+9Z.$$

Teraz rozwiązanie daje 3 różne współczynniki:

$$\left.\begin{aligned} X&=\tfrac{1}{30}\{4(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})\},\\ Y&=\tfrac{1}{30}\{4(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d})\},\\ Z&=\tfrac{1}{30}\{4(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d})\}. \end{aligned}\right\} \tag{30a}$$

Podstawiając te wartości do (30), otrzymamy ogólny wzór na średnią izotropową wartość iloczynu czterech różnych wektorów jednostkowych. Jeśli w szczególności będziemy mieli $\boldsymbol{a}\neq\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}=\boldsymbol{d}$, to $\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d}=\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d}=1$, a zatem wobec (30a):

$$X=Y=Z=\tfrac{1}{15}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}),$$

czyli

$$\overline{a_i b_j b_k b_l}=\tfrac{1}{15}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\delta_{ij}\delta_{kl}+\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{kj}). \tag{30b}$$

Jeśli natomiast będziemy mieli $\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}$ oraz $\boldsymbol{c}=\boldsymbol{d}$, to stałe (30a) redukują się do postaci:

$$X=\tfrac{1}{15}\{2-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2\},$$

$$Y=Z=\tfrac{1}{30}\{3(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2-1\},$$

zatem możemy wyrażenie (30) zapisać w postaci:

$$\overline{a_i a_j c_k c_l}=\tfrac{1}{30}\{2[2-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2]\delta_{ij}\delta_{kl}+[3(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2-1](\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{kj})\}. \tag{30c}$$

W szczególności wyrażenie to daje następujące średnie iloczyny różne od zera:

$$\begin{gathered}\overline{a_x^2 c_x^2}=\overline{a_y^2 c_y^2}=\overline{a_z^2 c_z^2}=\tfrac{1}{15}\{2(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2+1\},\\ \overline{a_x^2 c_y^2}=\overline{a_y^2 c_z^2}=\overline{a_z^2 c_x^2}=\overline{a_x^2 c_z^2}=\overline{a_z^2 c_y^2}=\overline{a_y^2 c_x^2}=\tfrac{1}{15}[2-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2],\\ \overline{a_x a_y c_x c_y}=\overline{a_y a_z c_y c_z}=\ldots=\tfrac{1}{30}[3(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})^2-1].\end{gathered} \tag{30d}$$

5.3. Średniowanie cosinusów kierunkowych

Teraz możemy przystąpić do średniowania cosinusów kierunkowych w ogólnej postaci. Weźmy najpierw pod uwagę iloczyn $c_{i\alpha}c_{j\beta}$, który formalnie jest tensorem czwartej rangi (drugiej rangi względem wskaźników i, j układu laboratoryjnego i drugiej rangi względem wskaźników α, β układu molekularnego). Podobnie jak poprzednio postulujemy, że w wyniku uśrednienia izotropowego otrzymamy:

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}}=p_{\alpha\beta}\delta_{ij}. \tag{31}$$

Dokonując kontrakcji względem pary wskaźników i oraz j otrzymujemy po lewej stronie:

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}}\,\delta_{ij}=\overline{c_{i\alpha}c_{i\beta}}=\delta_{\alpha\beta},$$

natomiast po prawej stronie otrzymujemy:

$$(p_{\alpha\beta}\delta_{ij})\delta_{ij}=p_{\alpha\beta}\delta_{ii}=3p_{\alpha\beta}.$$

Z porównania obu stron, $\delta_{\alpha\beta}=3p_{\alpha\beta}$, znajdujemy $p_{\alpha\beta}=\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$, co po podstawieniu do (31) daje ostatecznie ogólny wynik:

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}}=\tfrac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}. \tag{32}$$

Weźmy teraz pod uwagę potrójny iloczyn cosinusów kierunkowych $c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}$, który jest pewnym tensorem trzeciej rangi względem wskaźników i, j, k oraz trzeciej rangi względem wskaźników α, β, γ. W istocie rzeczy jest on pewnym pseudotensorem, który w wyniku uśrednienia izotropowego musi być proporcjonalny do pseudotensora jednostkowego trzeciej rangi ε_{ijk}, zwanego tensorem Levi-Civity. A więc możemy napisać:

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}}=q_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{ijk}. \tag{33}$$

Dokonując kontrakcji po prawej stronie (tzn. działając tensorem ε_{ijk}), mamy:

$$q_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk}=6q_{\alpha\beta\gamma}. \tag{33a}$$

Postępując analogicznie po lewej stronie, otrzymujemy:

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}}\,\varepsilon_{ijk}=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\,. \tag{33b}$$

Z porównania obu stron mamy:

$$q_{\alpha\beta\gamma}=\tfrac{1}{6}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\,,$$

zatem możemy (33) przepisać w ostatecznej formie:

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}}=\tfrac{1}{6}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\varepsilon_{ijk}\,. \tag{34}$$

Z tego ogólnego wyrażenia wynika (przy uwzględnieniu podanych poprzednio w rozdziale I własności tensorów antysymetrycznych $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ i ε_{ijk}), że różne od zera (równocześnie musi być $i\neq j\neq k$ oraz $\alpha\neq\beta\neq\gamma$) są tylko składowe typu:

$$\overline{c_{x1}c_{y2}c_{z3}}=\overline{c_{x2}c_{y3}c_{z1}}=\overline{c_{x3}c_{y1}c_{z2}}=-\overline{c_{x1}c_{y3}c_{z2}}=-\overline{c_{x2}c_{y1}c_{z3}}=-\overline{c_{x3}c_{y2}c_{z1}}=\tfrac{1}{6}\,. \tag{34a}$$

Wreszcie tą samą metodą otrzymujemy następujące ogólne wyrażenie uśrednione izotropowo (Kielich 1961):

$$\overline{c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{l\delta}}=X_{\alpha\beta\gamma\delta}\delta_{ij}\delta_{kl}+Y_{\alpha\beta\gamma\delta}\delta_{ik}\delta_{jl}+Z_{\alpha\beta\gamma\delta}\delta_{il}\delta_{jk}\,, \tag{35}$$

gdzie oznaczyliśmy

$$X_{\alpha\beta\gamma\delta}=\tfrac{1}{30}\{4\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\delta}-\delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\delta}-\delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\gamma}\}\,,$$

$$Y_{\alpha\beta\gamma\delta}=\tfrac{1}{30}\{-\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\delta}+4\delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\delta}-\delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\gamma}\}\,,$$

$$Z_{\alpha\beta\gamma\delta}=\tfrac{1}{30}\{-\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\delta}-\delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\delta}+4\delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\gamma}\}\,.$$

W zapisie macierzowym wyrażenie (35) przyjmuje postać:

$$\overline{c_{i\alpha}\,c_{j\beta}\,c_{k\gamma}\,c_{l\delta}}=\tfrac{1}{30}\begin{bmatrix}\delta_{ij}\,\delta_{kl}\\ \delta_{ik}\,\delta_{jl}\\ \delta_{il}\,\delta_{jk}\end{bmatrix}^T\begin{bmatrix}4 & -1 & -1\\ -1 & 4 & -1\\ -1 & -1 & 4\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\delta}\\ \delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\delta}\\ \delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\gamma}\end{bmatrix}. \tag{35a}$$

Wyprowadzone wyrażenia (32), (34) i (35) są zupełnie ogólne i pozwalają na dokonanie izotropowego uśrednienia dowolnych tensorów 2, 3 i 4 rangi. W analogiczny sposób możemy rozwiązać problem uśrednienia tensorów 5 i 6 rangi. I tak mamy ogólne wyrażenie pozwalające uśrednić tensory piątej rangi (Kielich 1968, Boyle 1971):

$$\overline{c_{i\alpha}\,c_{j\beta}\,c_{k\gamma}\,c_{l\delta}\,c_{m\varepsilon}}=\tfrac{1}{30}\begin{bmatrix}\delta_{ij}\,\varepsilon_{klm}\\ \delta_{ik}\,\varepsilon_{lmi}\\ \delta_{il}\,\varepsilon_{mjk}\\ \delta_{jk}\,\varepsilon_{lmi}\\ \delta_{jl}\,\varepsilon_{mik}\\ \delta_{lk}\,\varepsilon_{mij}\end{bmatrix}^T\begin{bmatrix}3 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0\\ 1 & 3 & 1 & 1 & 0 & -1\\ -1 & 1 & 3 & 0 & 1 & -1\\ 1 & 1 & 0 & 3 & 1 & 1\\ -1 & 0 & 1 & 1 & 3 & 1\\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\delta_{\alpha\beta}\,\varepsilon_{\gamma\delta\varepsilon}\\ \delta_{\alpha\gamma}\,\varepsilon_{\delta\varepsilon\beta}\\ \delta_{\alpha\delta}\,\varepsilon_{\varepsilon\beta\gamma}\\ \delta_{\beta\gamma}\,\varepsilon_{\delta\varepsilon\alpha}\\ \delta_{\beta\delta}\,\varepsilon_{\varepsilon\alpha\gamma}\\ \delta_{\gamma\delta}\,\varepsilon_{\varepsilon\alpha\beta}\end{bmatrix}. \tag{36}$$

Tensory szóstej rangi możemy uśrednić izotropowo za pomocą następującego wyrażenia (Kielich 1961, Healy 1974):

$$
\overline{c_{i\alpha}\, c_{j\beta}\, c_{k\gamma}\, c_{l\delta}\, c_{m\varepsilon}\, c_{n\eta}} = \frac{1}{210}
\begin{bmatrix} \delta_{ij}\,\delta_{kl}\,\delta_{mn} \\ \delta_{ij}\,\delta_{km}\,\delta_{ln} \\ \delta_{ij}\,\delta_{kn}\,\delta_{lm} \\ \delta_{ik}\,\delta_{jl}\,\delta_{mn} \\ \delta_{ik}\,\delta_{jm}\,\delta_{ln} \\ \delta_{ik}\,\delta_{jn}\,\delta_{lm} \\ \delta_{il}\,\delta_{jk}\,\delta_{mn} \\ \delta_{il}\,\delta_{jm}\,\delta_{kn} \\ \delta_{il}\,\delta_{jn}\,\delta_{km} \\ \delta_{im}\,\delta_{jk}\,\delta_{ln} \\ \delta_{im}\,\delta_{jl}\,\delta_{kn} \\ \delta_{im}\,\delta_{jn}\,\delta_{kl} \\ \delta_{in}\,\delta_{jk}\,\delta_{lm} \\ \delta_{in}\,\delta_{jl}\,\delta_{km} \\ \delta_{in}\,\delta_{jm}\,\delta_{kl} \end{bmatrix}^{T}
\begin{bmatrix}
16 & -5 & -5 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 \\
-5 & 16 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 \\
-5 & -5 & 16 & 2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 \\
-5 & 2 & 2 & 16 & -5 & -5 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 \\
2 & -5 & 2 & -5 & 16 & -5 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 & 2 & 2 & -5 \\
2 & 2 & -5 & -5 & -5 & 16 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 & -5 & 2 & 2 \\
-5 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & 16 & -5 & -5 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 \\
2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 & -5 & 16 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 \\
2 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 & -5 & -5 & 16 & 2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 \\
2 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 & 16 & -5 & -5 & -5 & 2 & 2 \\
2 & 2 & -5 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 16 & -5 & 2 & -5 & 2 \\
-5 & 2 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 & -5 & -5 & 16 & 2 & 2 & -5 \\
2 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & 16 & -5 & -5 \\
2 & -5 & 2 & -5 & 2 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 & -5 & 2 & -5 & 16 & -5 \\
-5 & 2 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & -5 & 2 & 2 & 2 & -5 & -5 & -5 & 16
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix} \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\delta}\,\delta_{\varepsilon\eta} \\ \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\varepsilon}\,\delta_{\delta\eta} \\ \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\eta}\,\delta_{\delta\varepsilon} \\ \delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\delta}\,\delta_{\varepsilon\eta} \\ \delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\varepsilon}\,\delta_{\delta\eta} \\ \delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\eta}\,\delta_{\delta\varepsilon} \\ \delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\gamma}\,\delta_{\varepsilon\eta} \\ \delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\varepsilon}\,\delta_{\gamma\eta} \\ \delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\eta}\,\delta_{\gamma\varepsilon} \\ \delta_{\alpha\varepsilon}\,\delta_{\beta\gamma}\,\delta_{\delta\eta} \\ \delta_{\alpha\varepsilon}\,\delta_{\beta\delta}\,\delta_{\gamma\eta} \\ \delta_{\alpha\varepsilon}\,\delta_{\beta\eta}\,\delta_{\gamma\delta} \\ \delta_{\alpha\eta}\,\delta_{\beta\gamma}\,\delta_{\delta\varepsilon} \\ \delta_{\alpha\eta}\,\delta_{\beta\delta}\,\delta_{\gamma\varepsilon} \\ \delta_{\alpha\eta}\,\delta_{\beta\varepsilon}\,\delta_{\gamma\delta} \end{bmatrix}
\tag{37}
$$

Z postaci wyrażenia (36) widoczne jest, że problem izotropowego uśrednienia 5-krotnego iloczynu cosinusów kierunkowych sprowadza się do znalezienia jednoznacznego rozwiązania układu 10 równań liniowych. Podobnie widzimy, że uśrednienie (37) wymaga rozwiązania układu 15 równań liniowych o 15 niewiadomych. Jest to pracochłonny problem, ale został rozwiązany ogólnie również dla iloczynów wyższych rzędów (Kielich 1961, 1970, Kozierowski 1970).

6. FUNKCJE KORELACJI MOLEKULARNYCH

Wróćmy jeszcze raz do definicji średniowania statystycznego (15) w nieobecności zaburzenia i wprowadźmy zamiast τ oznaczenie τ_N, przez co będziemy rozumieli zespół zmiennych konfiguracyjnych wszystkich N mikroukładów. A więc mamy:

$$\langle Q\rangle_0 = \frac{\int\limits_{(N)}\!\!\cdots\!\int Q(\tau_N)\exp\left\{-\frac{U(\tau_N)}{kT}\right\}d\tau_N}{\int\limits_{(N)}\!\!\cdots\!\int \exp\left\{-\frac{U(\tau_N)}{kT}\right\}d\tau_N}, \tag{38}$$

gdzie całkowanie rozciąga się na wszystkie konfiguracje N mikroukładów.

Wybierzmy teraz spośród wszystkich N molekuł układu pewną grupę $n<N$ molekuł, wtedy możemy definicję (38) przepisać w postaci:

$$\langle Q\rangle_0 = \int\limits_{(n)}\!\!\cdots\!\int Q(\tau_N)P^{(n)}(\tau_n)\,d\tau_n, \tag{38a}$$

gdzie całkowanie obejmuje konfiguracje n molekuł, zaś

$$P^{(n)}(\tau_n) = \frac{\int\limits_{(N-n)}\!\!\cdots\!\int \exp\left\{-\frac{U(\tau_N)}{kT}\right\}d\tau_{N-n}}{\int\limits_{(N)}\!\!\cdots\!\int \exp\left\{-\frac{U(\tau_N)}{kT}\right\}d\tau_N} \tag{39}$$

oznacza prawdopodobieństwo znalezienia się wybranej grupy n molekuł w konfiguracji τ_n bez względu na konfigurację pozostałych $N-n$ molekuł.

Oczywiście prawdopodobieństwo (39) spełnia warunek normalizacyjny:

$$\int\limits_{(n)}\!\!\cdots\!\int P^{(n)}(\tau_n)\,d\tau_n = 1. \tag{39a}$$

W przypadku chaotycznego rozkładu molekuł (co zachodzi, gdy wzajemne odległości między molekułami $r\to\infty$ lub temperatura $T\to\infty$, gaz doskonały) prawdopodobieństwo (39) redukuje się w granicy do wartości

$$P^{(n)}_{\text{chaot}} = \lim_{r\to\infty} P^{(n)}(\tau_n) = \lim_{T\to\infty} P^{(n)}(\tau_n) = \frac{1}{V^n}, \tag{39b}$$

gdzie $V=\int d\tau$ określa objętość przestrzeni konfiguracyjnej.

W wielu problemach fizyki statystyczno-molekularnej wygodnie jest posługiwać się konfiguracyjnymi funkcjami korelacyjnymi, które dla grupy n molekuł definiujemy następująco:

$$g^{(n)}(\tau_n)=\frac{N!}{\rho^n(N-n)!}P^{(n)}(\tau_n). \tag{40}$$

Warto tutaj podkreślić, że wielkość

$$\rho^n g^{(n)}(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n)\, d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_n$$

jest prawdopodobieństwem znalezienia się molekuły pierwszej w elemencie objętości $d\tau_1$ w konfiguracji τ_1, molekuły drugiej w elemencie $d\tau_2$ w konfiguracji $\tau_2, \ldots$, dowolnej n-tej molekuły w elemencie $d\tau_n$ w konfiguracji τ_n. Mamy więc N możliwości znalezienia się jednej molekuły w elemencie objętości $d\tau_1$, $N-1$ możliwości znalezienia się drugiej molekuły w $d\tau_2, \ldots$ i $N-n+1$ możliwości znalezienia się ostatniej molekuły w elemencie $d\tau_n$. Całkowita liczba możliwych rozkładów molekuł jest:

$$N(N-1)\ldots(N-n+1)=\frac{N!}{(N-n)!}.$$

Jeśli rozkład molekuł jest zupełnie chaotyczny z prawdopodobieństwem (39b), to funkcje korelacyjne (40) redukują się do postaci:

$$g^{(n)}(\tau_n)=\frac{N!}{N^n(N-n)!}=1+0\left(\frac{1}{N}\right), \tag{40a}$$

czyli

$$\begin{gathered} g^{(1)}(\tau_1)=1, \quad g^{(2)}(\tau_1, \tau_2)=1-\frac{1}{N}, \\ g^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3)=1-\frac{3}{N}+\frac{2}{N^2}, \text{ etc.} \end{gathered} \tag{40b}$$

Z ogólnej definicji (40) otrzymujemy kolejno dla $n=1, 2, 3, \ldots$ wyrażenia na ordinarną, binarną, trinarną etc. konfiguracyjną funkcję korelacji:

$$\left.\begin{aligned} &\rho g^{(1)}(\tau_1)=NP^{(1)}(\tau_1), \\ &\rho^2 g^{(2)}(\tau_1, \tau_2)=N(N-1)P^{(2)}(\tau_1, \tau_2), \\ &\rho^3 g^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3)=N(N-1)(N-2)P^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3), \ldots \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Spośród tych funkcji największe znaczenie w wielu zagadnieniach przedstawia funkcja binarnego rozkładu $g^{(2)}(\tau_1, \tau_2)$, która w przypadku gazów rzeczywistych lub cieczy zależy tylko od wzajemnej konfiguracji τ_{12} dwóch molekuł, czyli $g^{(2)}(\tau_1, \tau_2) \to g^{(2)}(\tau_{12})$. W kryształach $g^{(2)}$ zależy ogólnie zarówno od $\boldsymbol{r}_1$, jak i $\boldsymbol{r}_2$ nawet wtedy, gdy $r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ jest duże.

Jak mówiliśmy poprzednio, zmienne konfiguracyjne τ_n tworzą w ogólności zbiór zmiennych położenia molekuły $\boldsymbol{r}_n$ oraz jej orientacji Ω_n. Jeśli w danym układzie (ośrodku) rozkład molekuł nie zależy od ich wzajemnej konfiguracji (co ma właściwie miejsce tylko

w przypadku atomów i prawie kulistych molekuł), to, całkując obustronnie wyrażenie (40) po wszystkich możliwych orientacjach molekuł, otrzymujemy znane funkcje korelacji radialnych (Kirkwood 1935, De Boer 1949):

$$g^{(n)}(\boldsymbol{r}_n)=\frac{N!}{\rho^n(N-n)!}P^{(n)}(\boldsymbol{r}_n), \tag{42}$$

gdzie

$$g^{(n)}(\boldsymbol{r}_n)=\int_{(n)}\dots\int g^{(n)}(\boldsymbol{r}_n,\Omega_n)\,d\Omega_n. \tag{42a}$$

W szczególności w przypadku płynów binarna funkcja radialnych korelacji, wobec (42a), ma postać:

$$g(r_{12})=\int\int g^{(2)}(\boldsymbol{r}_1,\Omega_1;\boldsymbol{r}_2,\Omega_2)\,d\Omega_1\,d\Omega_2, \tag{42b}$$

którą w przypadku małych gęstości można rozłożyć na szereg według potęg ρ, a mianowicie

$$g(r_{12})=\exp\left\{-\frac{U(r_{12})}{kT}\right\}\{1+\rho\int f_{13}f_{23}\,d\boldsymbol{r}_3+0(\rho)\}. \tag{43}$$

Tutaj $U(r_{12})$ jest energią potencjalną wzajemnego oddziaływania molekuły 1 z molekułą 2, zaś funkcje

$$f_{13}=\exp\left\{-\frac{U(r_{13})}{kT}\right\}-1,\quad f_{23}=\exp\left\{-\frac{U(r_{23})}{kT}\right\}-1$$

zawierają energie potencjalne $U(r_{13})$ i $U(r_{23})$ wzajemnego oddziaływania molekuły 3 z molekułami 1 oraz 2 odpowiednio.

Dla bardzo małych gęstości możemy na podstawie (43) napisać w wystarczającym przybliżeniu

$$g(r_{12})=\exp\left\{-\frac{U(r_{12})}{kT}\right\}. \tag{43a}$$

W stałej temperaturze układu, gdy $r_{12}\to 0$ (gdy odległość między molekułami maleje, siły odpychania van der Waalsa rosną: $U(r_{12})\to\infty$), funkcja radialnego rozkładu $g(r_{12})$ zmierza do zera dla nieprzenikliwych atomów lub prostych molekuł. W przypadkach, gdy $r_{12}\to\infty$, przy $T=\text{constans}$, lub gdy $T\to\infty$, molekuły układu są zupełnie niezależne (gazy i pary bardzo rozrzedzone, $U_{12}\to 0$), funkcja $g(r_{12})\to 1$. Wymienione graniczne własności funkcji radialnego rozkładu zapisujemy następująco:

$$g(r_{12})=\begin{cases}0 \text{ dla } r_{12}\to 0,\ T=\text{constans},\\ 1 \text{ dla } r_{12}\to\infty,\ T=\text{constans},\\ 1 \text{ dla } T\to\infty.\end{cases} \tag{43b}$$

Zernike i Prins (1927) oraz Debye i Menke (1930) pokazali, że funkcję radialnego rozkładu g można określić eksperymentalnie za pomocą badań rozproszenia promieni X w cieczach lub gazach rzeczywistych. W dalszych wykładach pokażemy, że informacje o funkcji korelacji $g^{(2)}(\tau_{12})$ można otrzymać również z badań eksperymentalnych innych zjawisk, a szczególnie nieliniowych zjawisk optycznych.

Zjawiska nieliniowe dają nam ponadto cenne informacje o funkcjach korelacji wyższych rzędów, $g^{(3)}$, $g^{(4)}$ etc. W mechanice statystycznej do trinarnej funkcji $g^{(3)}$ stosuje się zasada superpozycji Kirkwooda (1935, 1939):

$$g^{(3)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3) = g^{(2)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) g^{(2)}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3) g^{(2)}(\boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_1). \tag{43c}$$

7. FLUKTUACJE STATYSTYCZNE

Dotychczasowe nasze rozważania dotyczyły układów znajdujących się w stanach równowagi termodynamicznej. Na ogół w każdym układzie V mają miejsce nieuporządkowane, przypadkowe odchylenia od stanu równowagi, które nazywamy fluktuacjami termodynamicznymi. Nawet wtedy, kiedy fluktuacje są nieznaczne, mogą wywoływać szereg zjawisk badanych doświadczalnie. Na przykład, jak pokazał Smoluchowski (1908), lokalne wahania gęstości gazów lub cieczy wywołują rozproszenie światła w ciałach optycznie przezroczystych. Zwiększenie czułości przyrządów pomiarowych jest również ograniczone występowaniem rozmaitych fluktuacji. Wszelkie zjawiska fluktuacyjne (spowodowane ruchami cieplnymi lub innymi przyczynami) mogą być objaśnione w ramach statystycznej teorii klasycznej bądź kwantowej.

Niech Q będzie pewną wielkością fizyczną charakteryzującą cały układ termodynamiczny lub jakąś jego część. *Fluktuacją* wielkości Q nazywa się odchylenie jej chwilowej wartości od wartości średniej $\langle Q \rangle$:

$$\Delta Q = Q - \langle Q \rangle. \tag{44}$$

Każda wielkość fizyczna, będąca średnią działania niewielkiej liczby mikroukładów, podlega fluktuacjom termodynamicznym.

Ponieważ średnia wartość fluktuacji znika, $\langle \Delta Q \rangle = \langle Q \rangle - \langle Q \rangle = 0$, przeto miarą fluktuacji jest wartość średnia kwadratu fluktuacji:

$$\langle (\Delta Q)^2 \rangle = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle, \tag{45}$$

która jest na ogół różna od zera. Mamy bowiem z definicji:

$$\langle (\Delta Q)^2 \rangle = \langle Q^2 - 2Q\langle Q \rangle + \langle Q \rangle^2 \rangle = \langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 \geqslant 0. \tag{45a}$$

Należy tutaj pamiętać, że zgodnie z definicją średniowania statystycznego $\langle Q^2 \rangle \neq \langle Q \rangle^2$, czyli średnia z kwadratu różni się od kwadratu średniej wielkości.

Jeśli do rozwinięcia średniej statystycznej zaburzonej (16) wprowadzimy definicję fluktuacji (44) i (45), otrzymamy z dokładnością do trzeciego przybliżenia:

$$\langle Q \rangle = \langle Q \rangle_0 = \frac{1}{kT} \langle \Delta Q \Delta U_F \rangle_0 + \frac{1}{2k^2T^2} \langle \Delta Q (\Delta U_F)^2 \rangle_0 -$$

$$- \frac{1}{6k^3T^3} (\langle \Delta Q (\Delta U_F)^3 \rangle_0 - 3 \langle \Delta Q \Delta U_F \rangle_0 \langle (\Delta U_F)^2 \rangle_0) + \ldots \tag{46}$$

A więc widzimy, że kolejne przybliżenia do średniej statystycznej zaburzonej wyrażają się przez kolejne potęgi fluktuacji energii potencjalnej zaburzenia $(\Delta U_F)^n$.

LITERATURA DO ROZDZIAŁU II

Boyle, L. L., Int. J. Quantum Chem., 1970, **4**, 413.

Boyle, L. L., Mathews, P. S. C., Int. J. Quantum Chem., 1971, **5**, 381.

Cole, G. H. A. *The Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids*, Pergamon Press, Oxford 1967.

Debye, P., Menke, M., Phys. Z., 1930, **31**, 797.

De Boer, J., Rep. Progr. Phys., 1949, **12**, 305.

Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*, Univ. Press, Oxford 1946.

Healy, W. P., J. Phys., B, 1974, **7B**, 1633; 1975, **8A**, L87.

Hill, T. L., *Statistical Mechanics*, Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., New York 1956.

Hirschfelder, J. O., Curtis, Ch. F., Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Willey and Sons, Inc., New York 1954.

Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1961, **20**, 433; 1967, **31**, 929; Prace Komisji Mat. Przyr. PTPN, 1962, **11**, 65; 1964, **11**, 51; Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Poznań, 1968/69, **B21**, 35, 47.

Kielich, S., Kozierowski, M., Optics Comm., 1972, **4**, 395.

Kozierowski, M., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Poznań, 1970/71, **B22**, 5.

Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 300; 1939, **7**, 919.

Landau, L., Lifszic, E. *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1959.

Leontowicz, M. A. *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1957.

Łopuszański, J., Pawlikowski, A. *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1969.

Reif, F. *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1971.

Smoluchowski, M., Ann. Phys., 1908, **25**, 205; Rozpr. Akad. Krak., 1908, **47**, 179; Prace Matematyczno-Fizyczne, 1914, **25**, 187.

Stecki, J. *Termodynamika statystyczna*, PWN, Warszawa 1971.

Terlecki, J. P. *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa 1968.

Zernike, F., Prins, J. A., Z. Phys., 1927, **41**, 184.

Zubariew, D. N. *Termodynamika statystyczna*, PWN, Warszawa 1974.