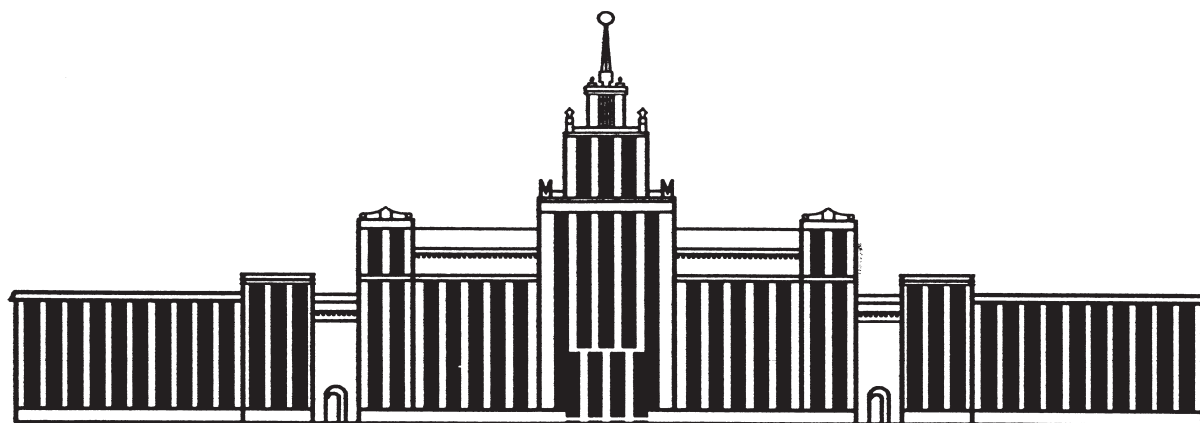

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

53(07)
В756

А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Челябинск
2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра физики наноразмерных систем

53(07)
В756

А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2019

УДК [530.1:519.24](075.8) + 53(075.8)
В756

*Одобрено
учебно-методической комиссией
института естественных и точных наук*

*Рецензенты:
Л.А. Песин, А.Е. Майер*

Воронцов, А.Г.
В756 Статистическая физика: учебное пособие / А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2019. – 160 с.

Пособие предназначено для первоначального знакомства с методами статистической физики. Основное внимание уделено систематизации материала и рассмотрению общих принципов и подходов, характерных для статистического рассмотрения макросистем. Несмотря на множество вариантов, возможных при решении конкретных задач, авторы придерживаются единой, наиболее универсальной методики рассмотрения макросистем, что, впрочем, дополняется демонстрацией других точек зрения на самые важные и методически сложные моменты дисциплины.

Пособие предназначено для бакалавров направления 03.03.01 «Прикладные математика и физика».

УДК [530.1:519.24](075.8) + 53(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2019

Оглавление

Введение	5
1. Основы термодинамики	
1.1. Подходы к изучению свойств веществ	7
1.2. Понятия термодинамики	8
1.3. Аксиомы термодинамики	12
1.4. Термодинамические тождества	15
1.5. Термодинамические потенциалы	16
1.6. Свойства термодинамических потенциалов	17
1.7. Преобразование термодинамических величин	19
1.8. Задания	22
2. Основы статистической физики	
2.1. Общие положения	25
2.2. Динамический и статистический подходы	26
2.3. Статистический метод	28
2.4. Статистическое описание макросистем	32
2.5. Теорема Лиувилля	39
2.6. Задания	42
3. Статистика уровней энергии изолированной системы	
3.1. Микроканонический ансамбль	52
3.2. Определение энтропии	54
3.3. Определение температуры	58
3.4. Определение химического потенциала	59
3.5. Нахождение давления	61
3.6. Термодинамическое тождество	63
3.7. Задания	65
4. Статистика уровней энергии равновесных систем	
4.1. Равновесные системы	72
4.2. Построение канонических ансамблей	72
4.3. Энтропия тела	74
4.4. Большой канонический ансамбль (T, V, μ)	75
4.5. Большой канонический ансамбль (способ 2)	76
4.6. Термодинамика (T, V, μ) ансамбля	79

4.7.	Канонический ансамбль (N, V, T)	81
4.8.	Изотермо-изобарический ансамбль (N, P, T)	83
4.9.	Задания	84
5. Статистика частиц, идеальные газы		
5.1.	Одночастичные и многочастичные состояния	97
5.2.	Принципы квантовой статистики	97
5.3.	Функция распределения Ферми–Дирака	98
5.4.	Функция распределения Бозе–Эйнштейна	99
5.5.	Функция распределения Больцмана	101
5.6.	Общее рассмотрение	101
5.7.	Квазиклассическое приближение	107
5.8.	Задания	110
6. Примеры идеальных газов		
6.1.	Газообразное состояние вещества	113
6.2.	Ферми-газ электронов в металлах	119
6.3.	Газ Бозе-частиц	129
6.4.	Тепловое излучение (газ фотонов)	131
6.5.	Колебания решетки кристалла (газ фононов)	138
6.6.	Задания	144
Приложение		
П.1.	Свойства вероятности	156
П.2.	Элементы комбинаторики (подсчет числа вариантов)	157
П.3.	Биномиальное распределение	158
П.4.	Математические формулы	159
Библиографический список		160

Введение

Курс «Статистическая физика» — завершающий этап общего курса теоретической физики, преподаваемого на физическом факультете. Это не случайно, т.к. для его освоения студенту уже необходимо обладать обширными знаниями из различных разделов физики и математики. Статистический подход является универсальным, он используется для классических, квантовых, релятивистских систем, охватывает механические, электрические, химические, тепловые явления. Это многообразие вызывает естественные трудности, как при изучении данного предмета, так и при подборе материала для составления курса.

В пособии мы ограничились обзором базовых методов в области математической статистики и статистической физики, овладение которыми, мы надеемся, позволит студентам перейти к самостоятельному накоплению информации по данной тематике. При этом подразумевается знакомство читателя с дифференциальным исчислением функций нескольких переменных, без которого невозможно полноценное применение методов термодинамики, необходимых в стат. физике.

При изложении теоретического материала основное внимание было уделено единой универсальной методике рассмотрения различных систем, а также иллюстрации наличия нескольких альтернативных путей решения большинства проблем статистической физики. Применение рассматриваемых методов при решении конкретных задач дано в конце каждой главы. Это позволило отделить универсальные подходы от конкретных ситуаций, которых, как уже упоминалось, существует великое множество.

Пособие состоит из введения, шести глав, приложения и списка литературы. В первой части пособия излагаются фундаментальные основы термодинамики, имеющей со статистической физикой единый объект исследования — макросистемы. Вторая часть посвящена общей методике применения статистики к классическим и квантовым физическим системам. В третьей части рассматривается принцип построения ансамбля для изолированной системы и иллюстрируется связь между статистической физикой и термодинамикой. В четвертой части рассматриваются вопросы построения статистических ансамблей и определения термодинамических свойств систем для различных внешних условий. Пятая и шестая части посвящены рассмотрению систем невзаимодействующих частиц. В

пятой главе даны основы квантовой статистики для таких систем, а в шестой — приведены примеры разнообразных систем и описаны их свойства.

Учебное пособие разработано в соответствии ФГОС ВО по направлению подготовки 03.03.01 «Прикладные математика и физика» (уровень бакалавриата). Цель представленного пособия — дать читателю основные представления методах статистической физики, а также подготовить студентов к решению ряда профессиональных задач, связанных со статистическим описанием свойств материалов.

1. Основы термодинамики

1.1. Подходы к изучению свойств веществ

Идеи существования мельчайших частиц, определяющих свойства веществ, были высказаны тысячи лет назад, однако атомная картина строения материи стала общепринятой лишь во второй половине XIX-го века. До этого изучение тепловых свойств веществ было основано на обобщении огромного объема экспериментальных данных, которое сформировалось в отдельную теорию — термодинамику (учение о движении теплоты). Она базируется на нескольких аксиомах (принципах), получивших название «начал». Начала термодинамики отражают два факта: закон сохранения энергии и принцип, по которому тепло (тепловая энергия) передается от горячего тела к холодному. Внутреннее строение веществ в термодинамике не рассматривается.

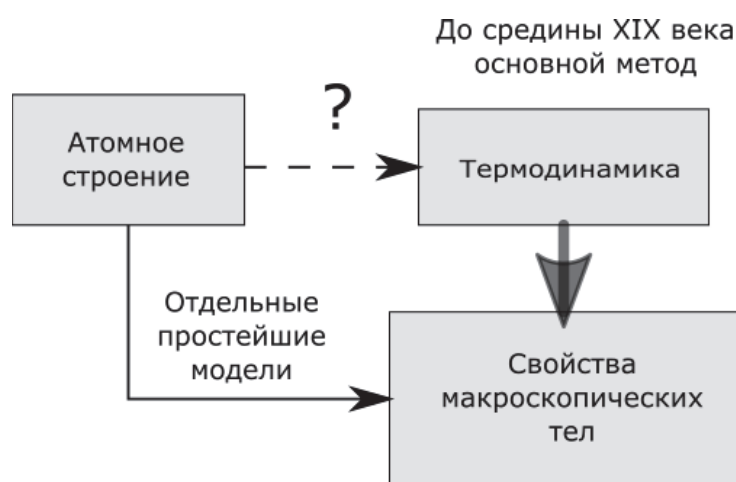


Рис. 1.1. Иллюстрация развития представлений о строении вещества

Параллельно с термодинамикой развивались представления о внутреннем строении материи. Атомическая гипотеза, согласно которой материальные тела состоят из химически неделимых частиц — атомов, была высказана еще в древней Греции, однако свое развитие она получила гораздо позже. Началом становления современной молекулярно-кинетической теории стала теория М.В. Ломоносова, в которой он прямо указывает, что

тепло — энергия движения мельчайших составных частиц материи. Простые модели внутреннего строения вещества, такие как модель идеального газа, оказались чрезвычайно полезны для качественного и полуквантитативного объяснения различных его свойств, однако систематического изучения связи между внутренним строением и свойствами веществ не было. Иллюстрация такого положения вещей приведена на рис. 1.1. Связь между внутренним строением веществ и термодинамикой стала понятна с развитием нового математического аппарата — статистики. Статистическая физика (СФ) — мост над пропастью между микроскопическим миром атомов, электронов, фотонов и макромиром термодинамики, свойствами реальных материалов.

Развитие статистической физики не уменьшило значения термодинамики. Термодинамика по-прежнему является совершенной теорией, описывающей свойства макроскопических тел, однако ее роль изменилась. Статистическая физика позволила заменить эмпирический фундамент термодинамики на теоретически обоснованные результаты, полученные в рамках статистических моделей. Это позволило не только описывать наблюдаемые закономерности, но и объяснять их, а также прогнозировать поведение макросистем на основе информации об их внутреннем строении. Отметим, что статистические методы могут быть легко адаптированы для исследования с помощью компьютеров, что ведет к бурному росту их применения в настоящее время.

В этой главе мы кратко напомним основы термодинамической теории: основные термины и определения, базовые уравнения и законы, позволяющие определять свойства тел.

1.2. Понятия термодинамики

Перед тем, как приступить к изложению материала, необходимо четко сформулировать свойства объекта, который мы изучаем. Методы термодинамики и статистической физики могут быть использованы только для термодинамических систем, которые в статистике часто называют макросистемами. Определение термодинамической системы и ее признаки даны ниже.

1.2.1. Термодинамическая система

Термодинамическая система — это тело, или система тел, состоящая из большого числа частей ($N \gg 10^6$), обычно отделенная от окружающей среды некоторой границей раздела. В физике такими частями счи-

таются частицы (молекулы, атомы, электроны), однако можно рассматривать и части с более сложной структурой.

По своей структуре термодинамические системы можно разделить на гомогенные и гетерогенные.

- Гомогенными называются однородные системы, химический состав и физические свойства которых во всех ее частях одинаковы или меняются непрерывно (между частями системы нет поверхностей раздела).
- Гетерогенная система состоит из нескольких гомогенных частей (фаз), разделённых поверхностью раздела. Однородные части (фазы) могут отличаться друг от друга по составу и свойствам. 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 агрегатных состояний одного или нескольких индивидуальных веществ.

1.2.2. Термодинамическое состояние

Термодинамика предполагает, что состояние термодинамической системы однозначно определяется путем задания набора макроскопических параметров (V — объем, p — давление, N — число частиц, E — внутренняя энергия, T — температура, и т.д.), которые характеризуют систему в целом и определяют все ее свойства. Понятие состояния системы часто отождествляется со значениями всех параметров из этого набора. Для описания состояния не привлекается никакая информация о микроскопическом строении системы, благодаря чему термодинамический подход обладает большой общностью и применяется к самым различным системам — физическим, химическим, биологическим и т.д.

Термодинамические параметры разделяются на внешние и внутренние.

- Внешние параметры характеризуют внешние условия, в которых находится система. Они определяются ситуацией и могут быть различны, например для системы, находящейся в замкнутом объеме в тепловом равновесии с окружающей средой, внешними параметрами будут (N , V , T).
- Внутренние параметры непосредственно определяют характер расположения и движения внутренних частей системы, они приходят к равновесию при заданных внешних параметрах.

Система называется изолированной, или замкнутой, если она не обменивается с окружающей средой энергией и веществом ($E = const$, $N = const$). Если возможен обмен энергией и/или веществом, то система — открытая. Всякая изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может. 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.

По другому признаку параметры делятся на интенсивные и экстенсивные.

- Интенсивные параметры в равновесии одинаковы для всех частей системы. К интенсивным параметрам относятся давление p , температура T , химический потенциал μ , и т.д.,
- Экстенсивные или аддитивные параметры суммируются при объединении частей системы. К ним относятся объем V , число частиц N , энергия E и т.д.

Особое место среди параметров занимает внутренняя энергия системы E . Она складывается из энергий всех частей системы (атомов, молекул и т.д.) за вычетом кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии в поле внешних сил. Существенно, что для термодинамических систем внутренняя энергия считается экстенсивной (аддитивной) величиной, т.е. энергия замкнутой системы является суммой внутренних энергий ее подсистем.

Для выполнения условия аддитивности внутренней энергии необходимо, чтобы энергия взаимодействия подсистем была существенно меньше их собственных энергий. Это возможно, если расстояние действия силы межмолекулярного взаимодействия много меньше характерных размеров подсистем, т.е. границы между подсистемами составляют малую часть от каждой подсистемы, как показано на рис. 1.2. Далеко не для всех систем можно пренебречь взаимодействием ее частей, например космические системы с гравитационным взаимодействием не являются термодинамическими.

1.2.3. Термодинамический процесс

Термодинамический процесс — изменение термодинамических параметров с течением времени. Причиной возникновения термодинамиче-

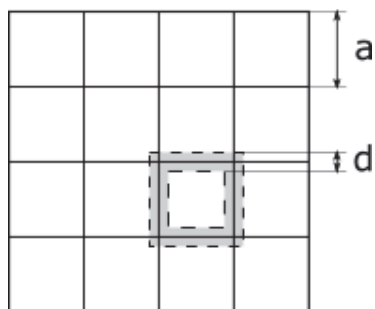


Рис. 1.2. Схематическая иллюстрация влияния собственной энергии и энергии взаимодействия на свойства всей системы. Внутренняя энергия $\propto a^3$, энергия взаимодействия $\propto 6a^2d$ с характерным расстоянием d . Если $d \ll a$, то энергией взаимодействия можно пренебречь

ских процессов является изменение внешних параметров и переход системы в состояние нового термодинамического равновесия.

Различают два вида процессов:

- Квазистатические (обратимые, равновесные) — это процессы, при которых система на любом этапе успевает прийти в новое положение равновесия, т.е. в любой момент времени состояние системы можно считать равновесным. В этом случае все термодинамические параметры будут определены для любого промежуточного состояния системы. Квазистатические процессы обладают одним важным свойством — они обратимы, т.е. систему можно вернуть в исходное состояние через те же самые промежуточные этапы.
- Неквазистатические (необратимые, неравновесные) — это процессы при которых переход к состоянию равновесия нельзя описать как последовательное изменение состояний. Отсутствие информации о промежуточных состояниях создает некоторые трудности теоретического описания неравновесных процессов, и, как мы увидим позднее, неравновесность процессов приводит к недополучению полезной механической работы при их протекании.

Примером равновесного процесса можно считать медленное расширение газа под поршнем, а неравновесного — скачкообразное перемещение поршня и расширение газа в пустоту.

1.3. Аксиомы термодинамики

1.3.1. Аксиома 1 (существования температуры)

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 обладает следующими свойствами:

1. В основном состоянии температура равна нулю

$$T(E \rightarrow 0) = 0.$$

2. В термодинамическом равновесии все подсистемы имеют одинаковую температуру

$$T_1 = T_2 = \dots = T.$$

3. Температура монотонно возрастает (не убывает) с ростом энергии системы

$$\frac{dT}{dE} \geq 0.$$

4. Конкретный вид зависимости $T(E)$ определяется свойствами вещества и выбором температурной шкалы. В качестве температурной шкалы мы будем использовать шкалу идеального газового термометра, где T определяется соотношением

$$T = \frac{pV}{kN},$$

а $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. При этом шкала совпадет со шкалой Кельвина.

1.3.2. Аксиома 2 (первое начало термодинамики)

Внутренняя энергия системы E может измениться только за счет обмена энергией с окружающей средой. При этом возможно всего два способа обмена энергией: механический, через работу внешних сил ¹

$$\boxed{\delta A^* = -pdV}^2 \quad (1.1)$$

¹Работу внешних сил мы будем помечать звездочкой: A^* , а работу, совершенную системой, записывать без звездочки: $A = -A^*$.

²Малые изменения величин, которые не зависят от процесса, а определяются начальным и конечным состояниями, обозначаются знаком d ; малые изменения величин, зависящих от процесса, — знаком δ .

и теплопередача, через количество теплоты δQ . Совершение работы, как все процессы в механике, — обратимо, а теплопередача, напротив, не может быть обращена, т.к. тепло всегда передается от тела с большей температурой (горячего) к телу с меньшей температурой (холодному). Отсутствие других способов изменения внутренней энергии системы выражается первым началом термодинамики:

$$\boxed{dE = \delta Q + \delta A^*}. \quad (1.2)$$

Следствия:

- Внутренняя энергия замкнутой системы постоянна, какие бы процессы не протекали внутри нее $E = const$.
- Невозможен вечный двигатель первого рода, т.е. в замкнутом процессе ($\Delta E = 0$) тело не может совершить работу больше, чем полученное количество теплоты.

1.3.3. Аксиома 3 (второе начало термодинамики)

Всякая равновесная макроскопическая система, характеризуется специальным экстенсивным термодинамическим параметром, не имеющим механической аналогии, называемым энтропией, который при обратимом процессе связан с переданным количеством тепла соотношением:

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}. \quad (1.3)$$

Энтропия обладает следующими свойствами:

1. Энтропию равновесной макросистемы можно найти по соотношению:

$$S(E) = \int_0^E \frac{\delta Q}{T(E)},$$

где интеграл берется вдоль любого обратимого процесса.

2. В основном состоянии энтропия равна нулю

$$S(E \rightarrow 0) = 0.$$

3. Энтропия монотонно возрастающая функция энергии системы

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} > 0.$$

4. Энтропия изолированной неравновесной системы монотонно растет, достигая своего максимального значения в равновесном состоянии.

Таким образом устанавливается разница между обратимыми процессами, для которых $dS_O = \frac{\delta Q_O}{T}$, и необратимыми, для которых изменение энтропии больше, чем подведенное тепло, отнесенное к температуре: $dS_H > \frac{\delta Q_H}{T}$.

Последнее свойство энтропии является одной из формулировок второго начала термодинамики, которое определяет направление течения процессов и имеет несколько эквивалентных формулировок:

- Изменение энтропии системы подчиняется неравенству Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.4)$$

где знак равно соответствует только обратимому процессу.

- Невозможен вечный двигатель второго рода (в циклическом процессе теплоту невозможно полностью превратить в работу).
- Невозможно перевести тепло от менее нагретого тела к более нагретому телу без каких-либо иных изменений в окружающих телах.

1.3.4. Следствия аксиомы 3

Приведем некоторые следствия того, что энтропия изолированной системы монотонно растет, достигая своего максимального значения в равновесном состоянии.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух подсистем, которая в общем случае находится в неравновесном состоянии. По свойству аддитивности энергии имеем $E_1 + E_2 = E = const$. Энтропию системы можно представить в виде:

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Запишем условия максимума энтропии — первая производная равна нулю, вторая производная отрицательна:

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{d(E - E_1)}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad (1.5)$$

$$\frac{d^2 S}{dE_1^2} = -\frac{1}{T_1^2 C_{V1}} - \frac{1}{T_2^2 C_{V2}} < 0, \quad (1.6)$$

где $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V > 0$ — теплоемкость при постоянном объеме. Второе условие выполняется всегда, поэтому максимум энтропии соответствует равенству температур частей системы.

Кроме того:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{d(E - E_1)}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} \geq 0. \quad (1.7)$$

Если $T_1 > T_2$, то выражение в скобках меньше нуля, поэтому энергия E_1 убывает, если $T_1 < T_2$, то E_1 — возрастает. Т.е. при тепловом контакте всегда энергия передается от горячего тела к холодному. Таким образом все общеизвестные свойства термодинамических систем являются следствиями второго начала термодинамики.

1.4. Термодинамические тождества

Запишем первое начало термодинамики (1.2), с учетом (1.1) и (1.3):

$$dE = TdS - pdV. \quad (1.8)$$

Это соотношение называется основным термодинамическим тождеством. Рассмотрим его для удельных величин, отнесенных к одной частице. Учтем, что T , p — интенсивные величины, т.е. они не зависят от числа частиц:

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = d\left(\frac{S}{N}\right)T - d\left(\frac{V}{N}\right)p.$$

Очевидно, что это равенство выполняется независимо от того по какой причине будут изменяться удельные величины — из-за изменения E , S , V или из-за изменения числа частиц N . Поэтому мы можем считать N переменной величиной, и тогда получаем:

$$\frac{dE}{N} - \frac{EdN}{N^2} = \frac{dS}{N}T - \frac{SdN}{N^2}T - \frac{dV}{N}p + \frac{VdN}{N^2}p,$$

откуда

$$dE = TdS - pdV + \frac{E - TS + pV}{N}dN.$$

В термодинамике величина

$$\boxed{\mu = \frac{E - TS + pV}{N}} \quad (1.9)$$

называется химическим потенциалом. Она показывает изменение внутренней энергии при изменении числа частиц. В результате мы получаем

основное термодинамическое тождество для случая переменного числа частиц:

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN}. \quad (1.10)$$

Если рассматривать энергию системы как функцию переменных (S , V , N), то можно записать :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,T}. \quad (1.11)$$

1.5. Термодинамические потенциалы

В термодинамике большую роль играют, так называемые, термодинамические потенциалы — функции с размерностью энергии, минимум которых определяет равновесие системы при заданных внешних условиях. Если положение равновесия определено, то оказывается возможным определить остальные параметры системы. К термодинамическим потенциалам относятся следующие величины (в скобках указаны внешние или естественные параметры):

- $E(S, V, N) = E$, — внутренняя энергия;
- $H(S, p, N) = E + pV$, — тепловая функция или энтальпия;
- $F(T, V, N) = E - TS$, — свободная энергия Гельмгольца;
- $G(T, p, N) = E - TS + pV = \mu(T, p)N$, — энергия Гиббса;
- $\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = -p(T, \mu)V$ — большой термодинамический потенциал;
- другие потенциалы, соответствующие разным внешним условиям.

Особенно отметим, что G и Ω можно разложить на произведение интенсивной функции и экстенсивного параметра. Получаем

$$\mu = \frac{E - TS + pV}{N} = \frac{G}{N},$$

т.е. химический потенциал по своему физическому смыслу это энергия Гиббса, отнесенный к одной частице.

Для каждого из потенциалов можно записать свою форму термодинамического тождества (1.10):

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dN, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu, \end{aligned} \quad (1.12)$$

а также выразить внутренние переменные через производные от потенциалов, подобно записи (1.11).

В заключение приведем формулу для энтропии, полученную из термодинамического тождества (1.10), т.к. она понадобится нам в дальнейшем:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (1.13)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E}. \quad (1.14)$$

1.6. Свойства термодинамических потенциалов

Термодинамические потенциалы позволяют дать ответ на три важных вопроса:

1. Как найти состояние системы в положении равновесия?

В силу неравенства Клаузиуса (1.4), для необратимых процессов (процессов установления равновесия) энтропия увеличивается сильнее, чем при квазистатическом подводе теплоты:

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{\delta Q}{dt} = \frac{dE + pdV}{dt},$$

откуда

$$\frac{dE + pdV - TdS}{dt} \leq 0. \quad (1.15)$$

Получаем, что при разных внешних условиях равновесие системы определяется минимумом одного из термодинамических потенциалов, который в этом случае можно рассматривать как аналог потенциальной энергией механической системы.

- Для ($V = const, S = const$) из (1.15) получаем

$$\frac{dE}{dt} \leq 0, \quad (1.16)$$

т.е. равновесие определяется минимумом внутренней энергии.

- Для ($p = const, S = const$) в (1.15) заменим $pdV = d(PV)$ получаем

$$\frac{d(E + PV)}{dt} = \frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (1.17)$$

т.е. равновесие определяется минимумом энтальпии.

- Для ($V = const, T = const$) в (1.15) заменим $TdS = d(TS)$ получаем

$$\frac{d(E - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} \leq 0, \quad (1.18)$$

т.е. равновесие определяется минимумом свободной энергии Гельмгольца.

- Для ($p = const, T = const$) в (1.15) заменим $TdS = d(TS)$ и $pdV = d(PV)$ получаем

$$\frac{d(E + pV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0, \quad (1.19)$$

т.е. равновесие определяется минимумом свободной энергии Гиббса.

В общем случае термодинамический потенциал определяет равновесие в случае, когда его естественные переменные фиксированы внешними условиями.

2. Как найти количество теплоты, затраченное на нагрев тела, без вычисления интеграла $Q = \int TdS$?

- Для квазистатического изохорного процесса ($V = const$) получаем

$$\delta Q = dE + pdV = dE,$$

т.е. количество теплоты можно найти через изменение внутренней энергии:

$$Q = E_2 - E_1.$$

Часто используется теплоемкость при постоянном объеме $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$.

- Для квазистатического изобарного процесса ($p = const$) получаем

$$\delta Q = dE + pdV = dE + d(pV),$$

т.е. количество теплоты можно найти через изменение энтальпии:

$$Q = H_2 - H_1,$$

которую часто называют тепловой функцией. Теплоемкость при постоянном объеме $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$.

3. Как найти определить работу, совершенную системой, без вычисления интеграла $A = \int pdV$?

- Для квазистатического изоэнтропийного (адиабатического) процесса ($S = const$ или $Q = 0$) получаем

$$\delta A = TdS - dE = -dE,$$

т.е. работу можно найти через убыль внутренней энергии:

$$A = E_1 - E_2.$$

- Для квазистатического изотермического процесса ($T = const$) получаем

$$\delta A = TdS - dE = d(TS) - dE = -dF,$$

т.е. работу можно найти как убыль свободной энергии Гельмгольца:

$$A = F_1 - F_2.$$

- Для квазистатического изобарного процесса ($P = const$) получаем

$$\delta A = pdV = d(pV) = -d\Omega,$$

т.е. работу можно найти как убыль большого термодинамического потенциала:

$$A = \Omega_1 - \Omega_2.$$

1.7. Преобразование термодинамических величин

1.7.1. Метод якобианов

Общий метод преобразования производных от функций нескольких переменных получил название метод якобианов. Он часто применяется в термодинамике для перехода от одних параметров к другим. По определению, якобианом преобразования от переменных x, y к переменным $u(x, y), v(x, y)$ является следующее выражение:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y. \quad (1.20)$$

Для якобианов можно доказать следующие формулы:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(y, x)}. \quad (1.22)$$

Если одна из переменных не меняется, то якобиан просто равен частной производной:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(y, u)}{\partial(y, u)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y, \quad (1.23)$$

что дает возможность получить следующие полезные соотношения:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, y)} = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_y = 1, \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, u)} \frac{\partial(x, u)}{\partial(y, u)} = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_u = -1, \quad (1.25)$$

а определение якобиана (1.20) можно переписать через якобианы:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, v)}{\partial(x, y)} - \frac{\partial(x, u)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(v, y)}{\partial(x, y)}. \quad (1.26)$$

Обратите внимание, что знаменатель остается одинаковым, одна из букв знаменателя переносится в числитель (над исходной позицией), в первом множителе буква в числителе остается на своем месте, а во втором — сдвигается. Последнее соотношение можно формально рассматривать, как преобразование выражения $\partial(u, v)$:

$$\partial(u, v) = \partial(u, y) \frac{\partial(x, v)}{\partial(x, y)} + \partial(u, x) \frac{\partial(v, y)}{\partial(x, y)}. \quad (1.27)$$

1.7.2. Соотношения Максвелла

Из термодинамического тождества 1.10 можно получить полезные соотношения, известные как соотношения Максвелла. Т.к. для непрерывных функций вторая частная производная не зависит от порядка взятия производных, то для внутренней энергии можно получить

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (1.28)$$

Для других потенциалов из соответствующих тождеств (1.12) получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad (1.29)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.30)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.31)$$

Заметим, что все соотношения Максвелла (1.28 – 1.31) при помощи (1.22) преобразуются в единственное соотношение для якобиана:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \rightarrow \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, S)} \rightarrow \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1, \quad (1.32)$$

или эквивалентное равенство:

$$\partial(p, V) = \partial(T, S). \quad (1.33)$$

Обратите внимание, что группировка и порядок следования переменных в (1.33) такой же как в термодинамическом тождестве: $(p, V) (T, S)$.

1.7.3. Метод Бриджмена

Из восьми связанных между собой величин: T, p, V, S, E, H, F, G , можно образовать 336 частных производных типа $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$, которые могут понадобиться в термодинамических расчетах. Чтобы не запутаться в преобразованиях, рекомендуется познакомиться с идеей П.У. Бриджмена [1]. Оказывается, что все производные выражаются через параметры состояния T, p, V, S и набор из трёх производных, которые могут быть выражены через экспериментально определяемые величины, а именно: теплоёмкость при постоянном давлении C_p , коэффициент теплового расширения α и изотермическую сжимаемость β_t .

Основные производные, которые были выбраны, это

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \equiv \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad (1.34)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V, \quad (1.35)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta_t V. \quad (1.36)$$

Легко заметить, что частные производные, выделенные Бриджменом в качестве основных, представляют собой якобианы перехода от параметров (T, p) к другим переменным.

Свойства якобианов и соотношения Максвелла, записанные в виде (1.32), позволяют найти соотношения между любыми частными производными, если действовать по следующему алгоритму:

1. Записываем все частные производные через якобианы.
2. Исключаем из якобианов энтропию, используя соотношения (1.27, 1.34, 1.32) в следующем виде:

$$\partial(S, V) = \partial(S, p) \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} + \partial(S, T) \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}, \quad (1.37)$$

$$\partial(S, p) = \frac{C_p}{T} \partial(T, p), \quad (1.38)$$

$$\partial(S, T) = \partial(V, p). \quad (1.39)$$

3. В полученных выражениях, при помощи соответствующих модулей (1.35, 1.36), исключаем объем и переходим к переменным (T, P) :

$$\partial(V, P) = \alpha V \partial(T, p), \quad (1.40)$$

$$\partial(V, T) = -\beta_t V \partial(p, T). \quad (1.41)$$

4. Оставшиеся отношения содержат только $\partial(T, p)$ или $\partial(p, T)$, следовательно, равны 1 или -1 .

Если необходимо связать между собой произвольные выражения, то сводим каждое из них к стандартному виду, а затем исключаем лишние члены из полученной системы уравнений.

Например, для теплоемкости при постоянном объеме получаем:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} - \\ &\quad - \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, p)} = \frac{C_p}{T} - \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \\ &= \frac{C_p}{T} + \left[\frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} \right]^2 \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = \frac{C_p}{T} + \frac{(\alpha V)^2}{-\beta_t V} = \frac{C_p}{T} - \frac{\alpha^2 V}{\beta_t}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

1.8. Задания

1.8.1. Примеры решения задач

1. Выяснить, как меняется энтропия однородной системы при ее медленном расширении при постоянном давлении. Зависит ли характер изменения энтропии от коэффициента теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p ?$$

Решение:

Применим метод якобианов. Нас интересует знак производной следующего соотношения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \frac{C_p}{T} \frac{1}{\alpha V} = \frac{C_p}{\alpha TV}. \quad (1.43)$$

Теплоемкость C_p неотрицательна, поэтому знак левой части определяется знаком α . Энтропия возрастает, если $\alpha > 0$, и убывает, если $\alpha < 0$.

2. Выяснить, у каких систем теплоемкость при постоянном объеме C_V не зависит от объема системы.

Решение:

Нас интересует случай, когда обращается в ноль производная

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 0.$$

Т.к. в E входит дифференциал dV , удобно по менять порядок взятия производных:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right).$$

Воспользуемся соотношением Максвелла и заменим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Получаем

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0.$$

Итак, теплоемкость C_V не зависит от объема, если давление — линейная функция температуры.

3. Доказать тождество

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2.$$

Решение

Распишем это соотношение через якобианы:

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} - \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \left(\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} \right)^2. \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} - \frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}. \quad (1.45)$$

Домножим на $\partial(V, S)$ и $\partial(V, T)$:

$$\partial(p, S)\partial(V, T) = \partial(p, T)\partial(V, S) - \partial(p, V)\partial(p, V). \quad (1.46)$$

Заменим один раз $\partial(p, V) = \partial(T, S)$ (соотношение Максвелла) разделим на $(\partial(V, T))^2$ и поменяем порядок переменных в обеих скобках числителя последнего слагаемого:

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(p, T)\partial(V, S)}{\partial(V, T)\partial(V, T)} - \frac{\partial(S, T)\partial(V, p)}{\partial(V, T)\partial(V, T)}. \quad (1.47)$$

Сравним полученное выражение с определением якобиана (1.26) и увидим, что они совпадают, т.е. исходное равенство верно.

1.8.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Получите выражение 1.6. При выводе учтите, что теплоемкость при постоянном объеме $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$.
2. Вычислить значение выражения

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_V \left(\frac{dS}{dV}\right)_p - \left(\frac{dT}{dV}\right)_p \left(\frac{dS}{dp}\right)_V.$$

3. Выяснить, у каких систем теплоемкость при постоянном давлении $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$ не зависит от давления.
4. Найти разность $C_p - C_V$ теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме для системы с неизменным числом частиц.
5. Найти уравнение состояния системы (зависимость давления от температуры и объема $p(T, V)$), для которой одновременно выполняются условия

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{dH}{dp}\right)_T = 0.$$

6. Доказать тождество

$$\left(\frac{dV}{dp}\right)_S = \left(\frac{dV}{dp}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p^2.$$

7. Показать, что в системах при постоянных температуре и давлении свободная энергия Гиббса стремится к минимуму.
8. Связать изменение температуры при изменении плотности жидкости в звуковой волне со скоростью распространения звука ($u^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}$). Распространение звука — адиабатический процесс.
9. Термодинамическая система расширяется таким образом, что ее энергия E остается постоянной. Как изменяется при этом температура системы? Будет ли такой процесс обратимым?

2. Основы статистической физики

2.1. Общие положения

До знакомства со статистическим рассмотрением макросистем еще раз напомним их отличительные свойства.

- Система состоит из большого числа подсистем.
- Взаимодействие между подсистемами много меньше энергии каждой из подсистем (принцип аддитивности энергии), так что их движение (поведение) некоррелировано.
- Интересующие нас величины определяются на макроскопическом промежутке времени τ , за который каждая подсистема многократно взаимодействует со своим окружением и успевает прийти в состояние равновесия. Множество слабых некоррелированных взаимодействий позволяет трактовать взаимодействие между частями макросистемы как случайную величину.
- Экспериментально наблюдаемое значение какой-либо величины A есть среднее по промежутку времени измерения τ :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt. \quad (2.1)$$

Макросистемами могут являться не только физические системы: газ, жидкость, твердое тело, но и биологические, экономические или социальные системы: множество фирм-производителей, действующих на общем рынке, популяция животных, населяющая замкнутую территорию, и т.д.

Свойства макросистемы определяются средними параметрами, относящимися ко всей совокупности подсистем в целом. Теоретически можно найти все параметры каждой подсистемы отдельно, не смотря на то, что их число очень велико. Такое полное совокупное описание всех подсистем мы будем называть микросистемой. В данном случае микросистема не является физической частью макросистемы, а имеет совершенно другой смысл — это доскональная детализация информации о всех частях макросистемы.

2.2. Динамический и статистический подходы

Для физических систем можно попытаться применить динамический метод их описания, основанный на законах механики. Концепция лапласовского детерминизма говорит о том, что какой бы сложной не была система, ее поведение можно точно предсказать. Для этого нужно знать начальные условия $p_i(0) = p_{i0}$, $q_i(0) = q_{i0}$ и силы, действующие между ее составляющими частями. Уравнения движения каждой частицы — это уравнения Гамильтона:

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (2.2)$$

Любая наблюдаемая величина $A(\{q_i, p_i\})$ является функцией обобщенных координат и скоростей частиц системы, а усреднение проводится по значениям обобщенных координат в разные моменты времени:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\{q_i(t), p_i(t)\}) dt. \quad (2.3)$$

Самая непосредственная реализация указанного подхода выполнена в методе компьютерного моделирования, который называется методом молекулярной динамики. В нем при помощи компьютера решаются уравнения Гамильтона (2.2) для системы, состоящей из $N = 10^6 - 10^{10}$ частиц. Однако даже непосредственное решение уравнений движения не дает результата. Уравнения механики в чистом виде не пригодны для описания макросистем в силу ряда причин:

1. Нам неизвестны начальные условия, поэтому информации для решения недостаточно. Мы физически не можем измерить координаты и скорости всех частиц, поэтому решение уравнений движения приходится начинать из некоторого наугад выбранного состояния.
2. Нетрудно видеть, что динамический подход избыточен. Действительно, при рассмотрении системы, состоящей из N частиц, в процессе решения получается $6N$ параметров, характеризующих микросистему, однако с макроскопической точки зрения система полностью определяется 5 – 7 параметрами, которые влияют на свойства конкретного вещества или тела. К сожалению, универсального способа сведения большого количества информации, содержащегося в описании микросистемы, к малому количеству ключевых параметров, описывающих свойство макросистемы, пока не существует.
3. Ряд термодинамических величин (температура, энтропия) не являются средними от динамических величин, и в принципе не могут быть вычислены по формуле (2.3).

Результаты большого количества работ по компьютерному моделированию существенно изменили взгляды и на классическую механику. Несмотря на то, что современные компьютеры позволяют успешно решать огромные системы уравнений и описывать движение космических объектов, остается верным и то, что их траектории по истечении достаточно большого времени становятся непредсказуемыми. Раньше было непонятно, как же динамические законы механики могут привести к случайному характеру поведения системы? Оказывается, что большая часть механических систем из более чем двух частиц принципиально неинтегрируема. И дело даже не в том, что математики не могут найти решение дифференциальных уравнений в конечном виде, а в том, что само поведение реальной динамической системы больше похоже на хаотичное, случайное. В физике появился новый термин — динамический хаос. Хаос возникает и в описании турбулентного течения жидкости, предсказании погоды, проблеме управляемого термоядерного синтеза и т.д. Указанная стохастичность в поведении систем с большим числом частиц приводит к необходимости привлечения статистических методов при их описании.

Может быть нужно совсем отбросить динамические законы механики? Напротив, оказалось, что классические уравнения движения необходимы для выявления базовых закономерностей, позволяющих создать основу для применения статистического метода. Кроме того, связь между разными функциями распределения, полученными методами статистической физики, определяется классическими уравнениями движения. Иллюстрация этого подхода показана на рис. 2.1.

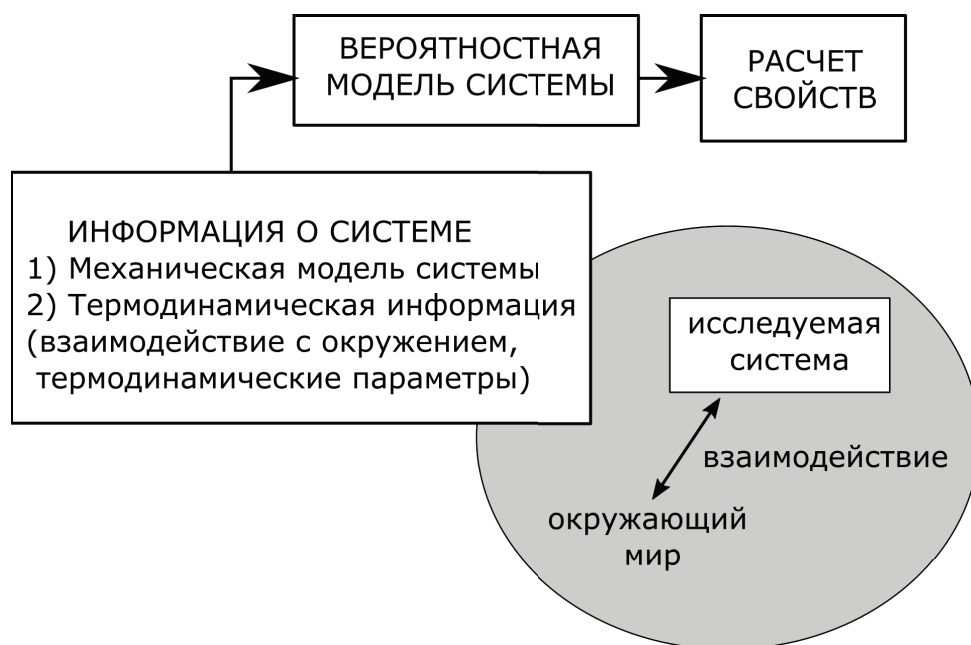


Рис. 2.1. Схема метода статистической механики

Отметим, что для квантовой механики статистический метод является естественным, т.к. считается, что нельзя определить состояние любого объекта с абсолютной точностью. Неопределенность в выборе начальных условий является дополнением к неопределенности, заложенной в квантовую механику.

2.3. Статистический метод

Динамический подход избыточен и мало пригоден для понимания макросистем. Для вычисления средних (2.1) не нужно обладать полной информацией о движении каждой частицы, достаточно понять, как часто мы наблюдаем то или иное состояние системы в целом. Частота появления различных состояний предсказывается на основе информации об элементарных свойствах системы, которые определяются эмпирически или из законов механики. Эти идеи составляют сущность статистического метода.

Для иллюстрации рассмотрим простой эксперимент с бросанием игральной кости. Поскольку результат зависит от большого числа непредсказуемых факторов, точное предсказание результата каждого опыта X_k невозможно. Тем не менее, если число бросков N достаточно велико, можно предсказать среднее число очков которое выпадает

$$\langle X \rangle_N = \frac{1}{N}(X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N). \quad (2.4)$$

Для аналитического предсказания среднего значения нужно:

- определить все возможные значения каждого события, в нашем случае — выпадение числа i от 1 до 6,
- определить количество появления каждого из них n_i .

Перегруппировав слагаемые в сумме (2.4) (сначала все X равные 1, затем 2, 3 и т.д.), получим:

$$\langle X \rangle_N = \frac{1}{N}(1 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + 3 \cdot n_3 + \dots + 6 \cdot n_6) = \sum_{i=1}^6 i \frac{n_i}{N}. \quad (2.5)$$

Таким образом мы перешли от результатов конкретного опыта X_k , которые являются случайными, к частоте появления определенного значения i . Частота $w_i = n_i/N$ является более определенной, чем исход отдельного события, т.к. можно ожидать, что при неизменных условиях эксперимента частота стремится к некоторому постоянному значению при увеличении

N . Предельное значение частоты (если оно существует) называется вероятностью:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}. \quad (2.6)$$

Вероятности — это неотрицательные числа, которые удовлетворяют условию нормировки:

$$\sum_i P_i = 1, \quad (2.7)$$

отражающему тот факт, что полное число бросков равно полному числу учтенных вариантов:

$$\sum_i n_i = N.$$

2.3.1. Нахождение вероятности

Вероятность можно оценить при выполнении серии экспериментов. Для этого нужно бросить кость N раз и посмотреть, сколько раз n_i при этом выпадет грань с числом очков i . Вероятность выпадения i будет

$$P_i \approx n_i/N,$$

она называется *частотной вероятностью*.

Очень часто вероятность удается определить с достаточной точностью, исходя из общих соображений (симметрия и т.п.), без всякого эксперимента. Например в нашем случае, когда игральная кость геометрически правильная и однородная, нет оснований предполагать, что какая либо грань будет выпадать чаще, чем остальные. Поэтому частоты появления каждого значения будут одинаковы

$$n_1/N = n_2/N = n_3/N = n_4/N = n_5/N = n_6/N.$$

Используя условие нормировки (2.7), можно найти вероятности:

$$P_i = n_i/N = 1/6.$$

Вероятность, определенную из соображений симметрии, называют априорной.

Отметим, что в статистической физике получение частотной вероятности практически невозможно, поэтому пользуются априорной вероятностью, основанной на свойствах симметрии рассматриваемой системы.

2.3.2. Нахождение среднего

Хотя по-прежнему исход конкретного броска X_k остается для нас загадкой, знание вероятностей P_i дает возможность с большой точностью предсказывать результаты серии таких бросков при больших N . В случае $N \rightarrow \infty$, из (2.5) и (2.6) мы получаем строгое равенство

$$\langle X \rangle \equiv \langle X \rangle_{N \rightarrow \infty} = \sum_{i=1}^6 i \cdot P_i. \quad (2.8)$$

Если берем конечное, но большое число бросков $N \gg 1$, то равенство будет приближенным

$$\langle X \rangle_N \approx \sum_{i=1}^6 i \cdot P_i. \quad (2.9)$$

Из выражения (2.5) также очевидно, что можно просто определить среднее значение любой функции f , зависящей от результата отдельного броска. Для этого достаточно вычислить сумму:

$$\langle f(X) \rangle_N \approx \sum_{i=1}^6 f(i) \cdot P_i. \quad (2.10)$$

2.3.3. Отклонение от среднего

Рассмотрим два важных вопроса, связанных с точностью величин, определяемых статистическим методом.

Во-первых, узнаем, на сколько (в среднем) результаты отдельных испытаний отклоняются от среднего значения $\langle X \rangle$. Для этого найдем значение дисперсии:

$$\sigma^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle. \quad (2.11)$$

Легко увидеть, что эту величину, после раскрытия квадрата, можно переписать по-другому:

$$\sigma^2 = \langle X^2 - X\langle X \rangle - \langle X \rangle X + \langle X \rangle^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (2.12)$$

Эту формулу очень часто используют, поэтому рекомендуется ее запомнить.

σ называется среднеквадратичным отклонением, а в физике часто используют термин «флуктуация». Эта величина характеризует отклонение единичной измеряемой величины от среднего и определяет разброс показаний в процессе накопления суммы при вычислении по формуле (2.4).

Во-вторых, найдем на сколько средний результат, вычисленный по N испытаниям, отклоняется от истинного среднего. Рассмотрим величину

$$Z = \langle X \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k, \quad (2.13)$$

где сумма берется по N значениям. Ее смысл легко понять: если X — это результат бросания одного кубика, тогда Z — это среднее число очков у N кубиков; если X — это координата одной из N молекул газа, которые находятся в сосуде, тогда Z — координата центра масс; и.т.д.

Заметим, что средние значения $\langle Z \rangle$ и $\langle X \rangle$ совпадают:

$$\langle Z \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle X \rangle = \langle X \rangle.$$

Рассмотрим отклонение от среднего.

$$\sigma_Z^2 = \langle Z^2 \rangle - \langle Z \rangle^2 = \frac{\langle (\sum_k X_k)^2 \rangle - (\langle \sum_k X_k \rangle)^2}{N^2} = \frac{\langle (\sum_k X_k)^2 \rangle - (\sum_k \langle X_k \rangle)^2}{N^2}$$

Воспользуемся формулой для квадрата суммы:

$$\left(\sum X_k \right)^2 = \sum_k X_k^2 + \sum_{k,l} X_k X_l.$$

Получим

$$\sigma_Z^2 = \frac{\sum_k \langle X_k^2 \rangle + \sum_{k,l} \langle X_k X_l \rangle - \sum_k \langle X_k \rangle^2 - \sum_{k,l} \langle X_k \rangle \langle X_l \rangle}{N^2}.$$

Если X_k и X_l независимы, т.е. появление X_k совершенно не влияет на появление X_l , то $\langle X_k X_l \rangle = \langle X_k \rangle \langle X_l \rangle$. В результате получаем

$$\sigma_Z^2 = \frac{\sum (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)}{N^2} = \frac{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}{N} = \frac{\sigma_X^2}{N}.$$

Таким образом, отклонение результата, усредненного по N значениям, в \sqrt{N} раз меньше, чем отклонение для единичного испытания.

Два важных следствия:

- Точность приближенного результата (2.9) повышается с увеличением числа испытаний как $1/\sqrt{N}$.
- В системах, содержащих большое число частиц, флуктуации термодинамических (средних) величин уменьшаются как $1/\sqrt{N}$.

2.3.4. Итог

Отметим основные особенности статистического метода:

1. Для его применения необходимо заранее знать все возможные исходы эксперимента (события).
2. Необходимо знать вероятность появления каждого события. Для этого нужно либо провести серию экспериментов и найти частоту появления каждого результата, либо воспользоваться свойствами симметрии и найти вероятность аналитически.
3. Метод позволяет делать предсказания только для средних значений в случае большого числа опытов. Точность метода повышается пропорционально \sqrt{N} .

2.4. Статистическое описание макросистем

2.4.1. Фазовое пространство

Для применения статистического метода (см. раздел 2.3.4) необходимо сначала определить все возможные варианты состояний системы частиц. Совокупность значений величин, определяющих возможные состояния системы, называется *фазовым пространством*.

Случай одной частицы

Рассмотрим случай одной частицы.

- В случае квантовых систем, имеющих конечные размеры, состояния задаются квантовыми числами, которые могут принимать дискретные или непрерывные значения. Например, в случае электрона в атоме состояние определяется 4 квантовыми числами, набор которых дискретен (n — главное, l — орбитальное, m — магнитное, s — спиновое).
- В случае классической частицы ее состояние определяется 6 числами — координатами и импульсом (\vec{q}, \vec{p}) , которые непрерывно могут принимать любые значения. Оказывается, что для статистического рассмотрения и в этом случае нам придется обратиться к квантовой механике и принять возможность квантования координаты-импульса с некоторым малым шагом, порядка постоянной Планка $\approx 10^{-34}$ Дж·с.
- Возможно применение «квазиклассической механики» — использование классических переменных для поступательного движения и квантовых переменных для внутренних степеней свободы молекул.

Случай многих частиц

В квантовом случае система частиц описывается единой волновой функцией, имеющей собственный набор квантовых чисел. Однако, в случае слабого взаимодействия между частицами, многочастичное состояние можно упростить и свести к совокупности состояний отдельных частиц.

Для классических частиц состояние системы определяется совокупностью состояния каждой частицы, т.к. частицы описываются независимо. N -частичная система описывается совокупностью обобщенных координат и импульсов $(\{q_i, p_i\})$ — $6N$ переменных.

2.4.2. Вероятности

Вторая необходимая часть статистического метода (см. раздел 2.3.4) — задание вероятностей реализации каждого состояния. Значения вероятностей мы определим позже, а пока рассмотрим способы задания вероятности.

Случай одной частицы

Рассмотрим случай одной частицы.

- Среднее значение наблюдаемой величины A с дискретным спектром можно найти через вероятности отдельных состояний P_i :

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i. \quad (2.14)$$

При этом вероятности должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_i P_i = 1,$$

где сумма берется по всем возможным состояниям системы. Нормировка отражает тот факт, что система обязательно находится в каком-то из состояний.

- В случае классической частицы ее состояния описываются непрерывными величинами — координатами и импульсами, поэтому вероятность можно приписать только попаданию проекций координаты-импульса частицы в интервалы значений $dq_x, dq_y, dq_z, dp_x, dp_y, dp_z$

вблизи некоторой точки фазового пространства (\vec{q}, \vec{p}) . Этот малый элемент фазового пространства обозначается $d\Gamma \equiv dq_x \cdot dq_y \cdot dq_z \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$ ¹. Схематическая иллюстрация приведена на рис. 2.2.

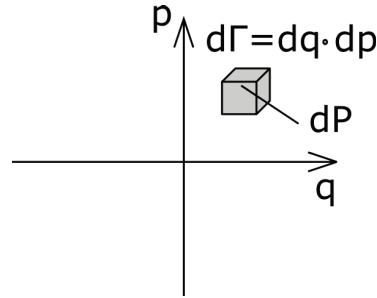


Рис. 2.2. Малый элемент фазового пространства

Вероятность реализации состояния в элементе фазового объема $d\Gamma$ около точки (\vec{q}, \vec{p}) пропорциональна $d\Gamma$, поэтому удобно ввести в рассмотрение функцию распределения (плотности вероятности) $\rho(\vec{q}, \vec{p})$:

$$dP(\vec{q}, \vec{p}) = \rho(\vec{q}, \vec{p})d\Gamma. \quad (2.15)$$

Вероятность $dP(\vec{q}, \vec{p})$ мала, т.к. мал объем $d\Gamma$, но функция распределения — обычная функция. Условие нормировки в данном случае записывается через интеграл, который берется по всему фазовому пространству:

$$\int_{\Gamma} \rho(\vec{q}, \vec{p})d\Gamma = 1.$$

Среднее значение наблюдаемой величины $A(\vec{q}, \vec{p})$ тогда можно найти как:

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{q}, \vec{p})dP(\vec{q}, \vec{p}) = \int_{\Gamma} A(\vec{q}, \vec{p})\rho(\vec{q}, \vec{p})d\Gamma. \quad (2.16)$$

- При сопоставлении классического и квантового случаев мы увидим, что фазовое пространство квантуется и элементарной частью фазового пространства является величина $\delta\Gamma = h^3$. Для удобства запоминания можно рекомендовать соотношение $\delta q_x \delta p_x = h$, которое повторяет соотношение для длины волны Де-Бройля: $\lambda_x p_x = h$. Третья степень у h появляется из-за трех независимых направлений в пространстве (X, Y, Z).

¹Обычно фазовое пространство одной частицы называют μ -пространство, а фазовое пространство всей системы Γ -пространство. Мы будем везде использовать обозначение Γ .

После введения элементарного объема координаты–импульса непрерывные переменные фазового пространства разделяются на дискретный набор состояний с очень малыми промежутками, равными постоянной Планка $\approx 10^{-34}$ Дж·с. Число квантовых состояний в малом элементе $d\Gamma$ можно найти:

$$Z = \frac{d\Gamma}{\delta\Gamma} = \frac{d\Gamma}{h^3}.$$

Эта формула позволяет осуществлять переход между квантовой и классической статистикой, производя замену

$$\sum_i A_i P_i \rightarrow \int A(\vec{q}, \vec{p}) \rho(\vec{q}, \vec{p}) \frac{d\Gamma}{h^3}.$$

Случай многих частиц

Для систем, состоящих из большого числа частиц, приведенные выше положения должны быть уточнены. Для квантовых систем нужно рассматривать состояния всей многочастичной системы в целом и вероятности пребывания системы в этих многочастичных состояниях. При этом качественно ничего не меняется.

Для классической системы из N частиц фазовое пространство будет $6N$ мерным¹, поэтому функция распределения будет функцией $6N$ переменных $\rho(\{q_i, p_i\})$, элемент фазового пространства $d\Gamma$ будет содержать $6N$ множителей, а элементарный объем фазового пространства будет иметь размер $\delta\Gamma = h^{3N}$.

Кроме этого, в классической статистике возникает одна особенность, связанная с тем, что одна точка в фазовом пространстве задает сразу все координаты–импульсы частиц. Например состояние системы, в котором 1-я частица находится в состоянии i , а 2-я частица — в состоянии j , дает точку в фазовом пространстве совершенно отличную от точки, в которой 1-я частица находится в состоянии j , а 2-я частица — в состоянии i . Однако, если частицы одинаковы, то это одно и то же микросостояние, т.е. указанные состояния не различимы не только с макроскопической, но и с микроскопической точки зрения. В результате для N одинаковых частиц при переходе от квантовой статистики к классической нужно учесть, что

¹Условия неподвижности системы ($\vec{P} = 0, \vec{L} = 0$) уменьшают количество независимых переменных до $6N - 6$, но для больших N эта поправка не значительна.

одинаковые состояния посчитаны $N!$ раз. Поэтому переход от суммирования к интегрированию происходит при помощи замены ¹:

$$\sum_i A_i P_i \rightarrow \frac{1}{N!} \int A(\{q_i, p_i\}) \rho(\{q_i, p_i\}) \frac{d\Gamma}{h^{3N}}. \quad (2.17)$$

2.4.3. Функция распределения

Для дальнейшего изложения нам будет полезно подробнее обсудить смысл функции распределения для классического и квантового случаев.

Классический случай

В классическом случае для определения функции распределения $\rho(\{q_i, p_i\})$ нужно выбрать небольшой объем фазового пространства около точки с координатами $(\{q_i, p_i\})$ и определить вероятность того, что система будет занимать состояния, лежащие внутри выбранного объема. Априорно определить данную вероятность невозможно, однако можно предложить мысленный эксперимент для использования частотного метода определения вероятности. Для этого будем каждые Δt измерять состояние всех частиц системы $(\{q_i, p_i\})$ и отмечать эту точку в фазовом пространстве. Тогда спустя большое время (в пределе $T \rightarrow \infty$) в фазовом пространстве получим облако точек. Эти точки изображают возможные микросостояния системы, совместимые с данным макросостоянием. Фазовые точки могут оказаться в самых различных участках фазового пространства из-за наличия чрезвычайно сложного и запутанного взаимодействия системы с окружением. Из-за столь сложного и запутанного взаимодействия микросостояние системы будет также меняться со временем сложным и запутанным образом. Мы вправе предположить, что за достаточно большое время T система побывает во всех возможных микросостояниях, которые совместимы с данным макросостоянием.

Пусть T есть время наблюдения, а dt — время, в течении которого система находится в микросостояниях, находящимися в объеме $d\Gamma$ (см. рис. 2.2). Тогда величину

$$dP = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T} \quad (2.18)$$

можно рассматривать как частоту события или, точнее, — вероятность того, что в произвольный момент времени система находится в одном из микросостояний, лежащих в $d\Gamma$.

¹Смотри обсуждение в разделе 5.6.1.

Этот же результат можно получить, если снимать данные с фиксированным интервалом Δt , тогда вероятность — это доля точек, попавшая в объем $d\Gamma$:

$$dP = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt/\Delta t}{T/\Delta t} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dN}{N}. \quad (2.19)$$

По определению функция распределения есть

$$\rho(\{q_i, p_i\}) = \frac{dP}{d\Gamma} = \frac{1}{N} \frac{dN}{d\Gamma},$$

т.е. она является нормированной плотностью всех возможных микросостояний системы в данной точке фазового пространства, совместимых с рассматриваемым макросостоянием.

Приведенные выше рассуждения позволяют отказаться от наблюдения за эволюцией состояния в течении длительного промежутка времени, а просто определить плотность точек в фазовом пространстве, совместимых с выбранным макросостоянием. Подробнее переход от изучения временной зависимости к изучению функции распределения, т.е. плотности состояний в фазовом пространстве, обсуждается в разделе 2.4.4.

Квантовый случай

Если многочастичное состояние $|\psi\rangle$, которое занимает система, определено, то среднее значение любого оператора \hat{A} можно однозначно найти:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

Ситуация радикально изменяется, если мы рассматриваем систему, состояние которой мы не можем определить точно (незамкнутую систему). В этом случае вектор состояния становится не определен, т.к. доступная нам информация о системе слишком неполна для этого.

В таких случаях мы можем определить лишь вероятность нахождения системы в одном из возможных базисных состояний. Для этого необходимо провести серию измерений величины $\hat{\Psi}$, которая определяет набор базисных состояний $\{|\psi_i\rangle\}$, и определить частоту получения того или иного собственного значения. Для большого числа измерений предельные значения частот определяют вероятность P_i того, что система находится в состоянии $|\psi_i\rangle$. Иначе говоря, состояние системы представляется не единственным вектором, а статистической смесью векторов. Такое состояние получило название смешанного состояния.

Среднее значение результата измерения \hat{A} с вероятностью P_i равно $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$, т.е. формула среднего в точности повторяет формулу среднего значения дискретной величины:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle.$$

Фактически мы здесь имеем дело с той же неопределенностью, что и в случае классической макросистемы. Именно на этом этапе в квантовой механике появляется возможность перейти от наблюдения эволюции системы к изучению вероятности реализации отдельных квантовых состояний $|\psi_i\rangle$, $i = 0, 1, 2, 3, \dots$

Матрица плотности (статистический оператор) для смешанного состояния вводится соотношением

$$\hat{\rho} = \sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle \psi_i|.$$

При этом среднее значение наблюдаемой \hat{A} вычисляется как след произведения операторов:

$$\langle \hat{A} \rangle = Sp(\hat{A}\hat{\rho}) = \sum_i P_i Sp(\hat{A}|\psi_i\rangle\langle\psi_i|) = \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_i \rho_{ii} A_{ii}. \quad (2.20)$$

Статистический оператор позволяет формализовать применение методов статистики в квантовой механике, однако для нас будет удобнее пользоваться классическим способом подсчета вероятности (2.14), т.к. он является более наглядным.

2.4.4. Понятие ансамбля

Идею статистического рассмотрения систем с большим количеством частиц можно понять, если попытаться ответить на вопрос: «Если мы не знаем начальные значения обобщенных координат, то какие величины выбрать?». Решение оказывается простым: нужно выбрать ВСЕ возможные микросостояния, соответствующие наблюдаемому макросостоянию, но взять их в разных пропорциях (с разными весами).

Впервые такая мысль пришла в голову Джозайе Вилларду Гиббсу. Вот как он ее сформулировал: «Можно представить себе большое число систем одинаковой природы, отличающихся друг от друга конфигурациями и скоростями, которыми они обладают в данный момент, и отличаются не только бесконечно мало, но может быть и так, что охватывается каждая возможная комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем

поставить задачу не так, чтобы следить за отдельной системой во всех последовательно проходимых ею конфигурациях, а чтобы определить, как будет распределено полное число систем по различным конфигурациям и скоростям в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени. При таком исследовании основным уравнением является уравнение, определяющее скорость изменения числа систем, заключенных в любых бесконечно малых интервалах конфигураций и скоростей».

Таким образом, вместо усреднения по времени в рамках одной системы, он предложили рассматривать совокупность большого числа соответствующим образом разупорядоченных одинаковых систем, которые соответствуют макросостоянию системы. Средние значения в определенный момент времени определяются по этой совокупности систем, а сама совокупность называется ансамблем систем. Такое среднее называется средним по ансамблю. Ансамбль представляет собой мысленную конструкцию, характеризующую в один-единственный момент времени свойства реальной системы, которые проявляются в ней с течением времени. В общем случае доказательство эквивалентности средних по ансамблю и временных средних представляет собой трудную задачу. Представляется очень правдоподобным, что оба таких усреднения эквивалентны, но никто не знает, как сформулировать необходимые и достаточные условия их строгой эквивалентности.

В случае с бросанием кубика ансамблем является множество кубиков, которые бросают одновременно. Интуитивно понятно, что если кубики одинаковые, то среднее значение (2.4), вычисленное по всем кубикам будет равно среднему от многократного бросания одного кубика.

В результате, задача статистической физики сводится к построению статистического ансамбля микросостояний системы, т.е. функции распределения состояний, согласующейся с начальной информацией о макросистеме, так, чтобы средние по ансамблю совпадали с опытными данными.

2.5. Теорема Лиувилля

Как отмечалось выше, свойства макросистемы можно найти, если получить вероятности появления всех микросистем, соответствующих выбранному макросостоянию (построить ансамбль). К сожалению, экспериментальное (частотное) определение вероятности для макросистем невозможно. Отсюда следует необходимость априорного определения вероятности, но для этого нам не хватает сведений о свойствах функции распре-

деления. Попробуем определить особенности функции распределения, которые позволят найти априорные вероятности.

Во первых заметим, что все системы в механике — гамильтоновы системы, т.е. эволюция каждой частицы описывается уравнениями Гамильтона:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (2.21)$$

Рассмотрим некоторое макросостояние, с плотностью распределения $\rho(\{q_i, p_i\}, t)$ и найдем, как эта функция изменяется с течением времени, если координаты и скорости частиц описываются уравнениями Гамильтона. Так как для заданного ансамбля (мы для простоты рассматриваем N большим, но заданным) точки не исчезают и не рождаются, то в континуальном приближении плотность или функция распределения $\rho(\{q_i, p_i\}, t)$ должна удовлетворять соответствующему уравнению неразрывности в фазовом пространстве:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (2.22)$$

где $\vec{v} = \{\dot{q}_i, \dot{p}_i\}$ — скорость движения точки в фазовом пространстве.

Учитывая, что координаты и импульсы изменяются согласно уравнениям Гамильтона, для дивергенции можно записать:

$$\begin{aligned} \text{div}(\rho \vec{v}) &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \cdot \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \cdot \dot{p}_i) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \rho + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \rho \right] = \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = \{\rho, H\}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Одно из слагаемых в (2.23) является определением скобки Пуассона $\{\rho, H\}$, а второе равно нулю в силу уравнений Гамильтона:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Из уравнения непрерывности получили:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}}. \quad (2.24)$$

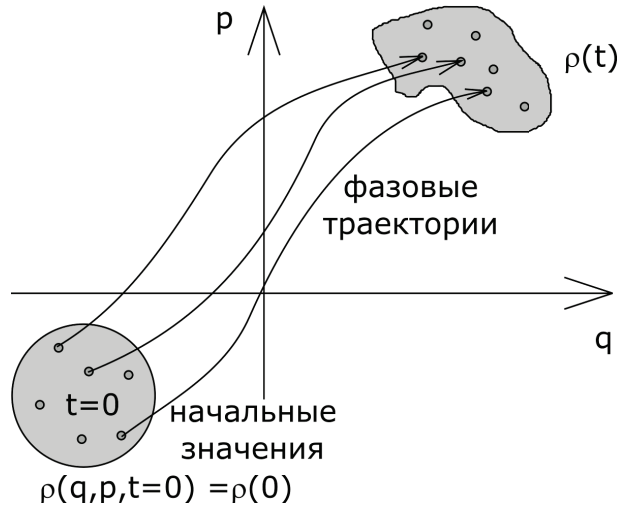


Рис. 2.3. Схема, иллюстрирующая теорему Лиувилля

Рассмотрим изменение функции распределения в процессе движения по фазовым траекториям:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \\ &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \end{aligned} \quad (2.25)$$

оно равно нулю в силу (2.24).

Таким образом, функция распределения остается постоянной вдоль фазовых траекторий, т.е. функция распределения является интегралом движения. В свою очередь, это означает, что она может быть только функцией аддитивных интегралов движения: энергии $-E$, импульса $-\vec{P}$, момента импульса $-\vec{L}$. Для неподвижной системы ($\vec{P} = 0, \vec{L} = 0$) функция распределения зависит только от энергии $\rho(E)$.

В квантовом случае существует аналог теоремы Лиувилля — уравнения фон Неймана:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \rightarrow \frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0,$$

где $\hat{\rho}$ — матрица плотности. Это уравнение описывает эволюцию квантовых состояний гамильтоновых систем. В нем классические скобки Пуассона заменены коммутаторами. Следствия данной теоремы аналогичны таковым для классического случая.

2.5.1. Основная гипотеза статистической физики

Для завершения построения априорной функции распределения остается сделать один шаг. Рассмотрим состояние изолированной системы $E = const$, тогда функция распределения не должна зависеть ни от чего, т.е. являться табулированной функцией, приписывающей каждому допустимому микросостоянию определенную вероятность.

Основное предположение статистической физики сводится к тому, что для замкнутой макросистемы все допустимые микросистемы из ансамбля равноправны или, другими словами, равновероятны, т.е. замкнутая система с равной вероятностью может находиться в любом допустимом микросостоянии. Указанное предположение следует рассматривать как основную гипотезу.

Это утверждение лежит в основе всех дальнейших рассуждений, и результаты, полученные с его использованием, настолько хорошо описывают различные классические и квантовые системы, что сомневаться в его достоверности не приходится ¹.

2.6. Задания

Перед решением задач освежите в памяти основы комбинаторики и теории вероятности.

В приведенных задачах эксперименты с бросанием монеты являются аналогом поведения квантовой двухуровневой системы. Если вероятности выпадения 0 и 1 разные, то возможны две интерпретации: либо уровни имеют разное вырождение при одинаковой вероятности заполнения, либо вырождение уровней отсутствует, но вероятности их заполнения — различны из-за внешних полей или фактора Больцмана, который будет рассмотрен в следующих разделах.

Задачи на комбинацию различных вариантов будут востребованы при построении априорных вероятностей сложных событий. Обратите внимание, что простые события обычно считаются равновероятными.

2.6.1. Примеры решения задач

1. Проблема случайных блужданий. Человек начинает свое движение от фонаря посреди улицы, делая шаги равной длины l . Вероятность того, что он сделает шаг вправо, равна p , а вероятность того, что этот шаг

¹Осторожность нужно проявлять при исследовании неэргодических систем, т.е. систем в которых часть допустимых состояний отделена высокими энергетическими барьерами и не может быть достигнута в процессе эволюции системы.

будет сделан влево, равна $q = 1 - p$. Человек настолько пьян, что, делая данный шаг, он совершенно не помнит о направлении предыдущего. Таким образом, его шаги статистически независимы. Предположим, что он сделал N шагов.

— Какова вероятность $P(n)$ того, что n этих шагов сделаны вправо, а остальные $N - n$ шагов влево?

— Какова вероятность $P'(m)$ того, что смещение человека от фонаря равно ml , где l — целое число?

Решение

Вероятность того, что первые n шагов сделаны вправо, а остальные — влево, можно найти легко: $P_0 = p^n q^{N-n}$.

Если порядок шагов не важен, то учтем, что шаги вправо одинаковы и могут находиться в последовательности шагов на любых местах, которые можно выбрать $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ способами (см. приложение П.2).

Итого, вероятность сделать n шагов вправо, а остальные — влево, равна

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}.$$

При ответе на второй вопрос необходимо разобраться, как связаны числа m и n . Если человек из N шагов делает n шагов вправо, остальные — влево, то его смещение из начального положения равно: $m = n - (N - n) = 2n - N$.

В предыдущем ответе нужно сделать замену переменной: $n \rightarrow N/2 + m/2$. Получаем:

$$P'(m) = \frac{N!}{(N/2 + m/2)!(N/2 - m/2)!} p^{(N/2+m/2)} q^{(N/2-m/2)}.$$

2. Средние значения для одиночного спина. Рассмотрим спин, равный $1/2$. Его магнитный момент μ_0 с вероятностью p может быть направлен по полю и с вероятностью $q = 1 - p$ — против поля. В первом случае проекция момента на направление поля равна $+\mu_0$, во втором она равна $-\mu_0$.

а) Найдите $\langle \mu \rangle$.

б) Найдите $\langle \mu^2 \rangle$.

б) Вычислите σ_μ .

Решение

Заметим, что задача похожа на задачу об одном шаге случайных блужданий.

а) По определению среднего значения и вероятности $\langle \mu \rangle = \sum P_i \mu_i$. В нашем случае сумма содержит всего 2 слагаемых: $\langle \mu \rangle = p(+\mu_0) + (1 - p)(-\mu_0) = (2p - 1)\mu_0 = (p - q)\mu_0$.

б) Опять по определению: $\langle \mu^2 \rangle = \sum P_i \mu_i^2$. В нашем случае — $\langle \mu^2 \rangle = p(+\mu_0)^2 + (1-p)(-\mu_0)^2 = \mu_0^2$.

в) Среднеквадратичное отклонение можно вычислить по определению:

$$\sigma_\mu^2 = \langle (\mu - \langle \mu \rangle)^2 \rangle = \sum P_i (\mu_i - \langle \mu \rangle)^2.$$

Для нашего случая получаем:

$$\sigma_\mu^2 = p((+\mu_0) - (2p-1)\mu_0)^2 + (1-p)((-\mu_0) - (2p-1)\mu_0)^2.$$

Несложные преобразования дают:

$$\sigma_\mu^2 = \mu_0^2 [p(1-2p+1)^2 + (1-p)(-1-2p+1)^2] = 4p(1-p)\mu_0^2 = 4pq\mu_0^2.$$

Второй вариант решения:

$$\sigma_\mu^2 = \langle \mu^2 \rangle - \langle \mu \rangle^2 = \mu_0^2 - (2p-1)^2 \mu_0^2 = 4p(1-p)\mu_0^2 = 4p(1-p)\mu_0^2.$$

3. Рассмотрим идеальную систему из N спинов, равных $1/2$, магнитный момент одного спина — μ_0 . Эти спины статистически независимы, что позволяет нам весьма просто вычислить некоторые средние значения.
- Найдите полный магнитный момент M такой системы в некотором выбранном направлении.
 - Найдите для M среднеквадратичное отклонение σ_M .
 - Найдите полный магнитный момент M_z такой системы в направлении магнитного поля. Считайте, что вероятность направления момента вдоль поля p выше, чем вероятность $q = 1 - p$ ориентации спина в противоположном направлении.
 - Найдите для M_z среднеквадратичное отклонение σ_{M_z} .
 - Рассмотрите отношение σ_{M_z}/M_z для $p = 0,51$, $q = 1 - p = 0,49$, оцените его для N равного 10^2 , 10^6 , 10^{23} .

Решение

Для решения задачи заметим, что полный момент системы — это сумма моментов отдельных спинов: $M = \sum \mu_i$. Т.к. спины независимы, можно повторить выкладки раздела 2.3.4 и получить следующие результаты:

$$\langle M \rangle = N \langle \mu \rangle; \sigma_M = \sqrt{N} \sigma_\mu.$$

Для определения M_z в присутствии магнитного поля, воспользуемся результатами предыдущей задачи:

$$\langle \mu \rangle = (p - q)\mu_0, \sigma_\mu^2 = 4pq\mu_0^2.$$

Получаем:

$$\langle M_z \rangle = N(p - q)\mu_0, \quad \sigma_{M_z} = 2\mu_0\sqrt{Npq}.$$

Для ответа на последний вопрос, найдем

$$\frac{\sigma_{M_z}}{\langle M_z \rangle} = \frac{2}{(p - q)}\sqrt{\frac{pq}{N}}.$$

Для N равного 10^2 , 10^6 , 10^{23} получаем:

$$\frac{\sigma_{M_z}}{\langle M_z \rangle} \approx \frac{50}{\sqrt{N}} \approx 5; 5 \cdot 10^{-2}; 1,6 \cdot 10^{-11}.$$

Для малых N флуктуации сопоставимы, и даже превосходят значение магнитного момента. Для макроскопических систем магнитный момент можно считать определенным очень точно.

4. В каждом из N_0 узлов решетки может находиться либо 0, либо 1 атом. Пусть N атомов случайно распределены по этим узлам.
- Найти вероятность $P(R, n)$ того, что в R узлах решетки адсорбировано n атомов.
 - Вычислить среднее значение $\langle n \rangle$.
 - Вычислить среднее квадратичное отклонение σ_n .

Решение

Сначала рассмотрим все конфигурации нашей системы. Если имеется N_0 узлов и N атомов, то количество разных размещений равно $\frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!}$.

Теперь посчитаем число размещений, которые нам нужны (в определенные R узлов попадает n атомов).

- Положение узлов в данном случае не принципиально, т.к. мы выбираем их сами и можем взять, например, первые R штук в упорядоченной последовательности из N_0 узлов.
- Мысленно отделим n атомов от всех остальных. Все атомы одинаковы, поэтому учитывать разные комбинации при этом не нужно.
- n атомов разместим в R узлах — $\frac{R!}{(R - n)!n!}$ способов.
- Оставшиеся $N - n$ атомов разместим в $N_0 - R$ узлах — $\frac{(N_0 - R)!}{(N_0 - R - (N - n))!(N - n)!}$ способов.

В результате получаем

$$\frac{R!}{(R - n)!n!} \frac{(N_0 - R)!}{(N_0 - R - (N - n))!(N - n)!}.$$

Обратите внимание, что все выражения должны быть положительными, т.е.

$$N_0 > N; N_0 > R; N > n; R > n; N_0 - R > N - n.$$

Искомая вероятность равна:

$$P(N_0, N, R, n) = \frac{R!}{(R-n)!n!} \frac{(N_0 - R)!}{(N_0 - R - (N - n))!(N - n)!} \frac{(N_0 - N)!N!}{N_0!}.$$

Это распределение называется гипергеометрическим.

Обратите внимание, что в случае, когда $N_0 \gg R$, гипергеометрическое распределение хорошо аппроксимируется биномиальным распределением с параметрами R (число испытаний) и $p = N/N_0$ (вероятность успеха в одном испытании).

Среднее значение $\langle n \rangle$ проще всего определить через вероятность заполнения одного узла в решетке: $P_1 = N/N_0$. Среднее значение заполняемости одного узла $\langle n_1 \rangle = P_1 \cdot 1 + (1 - P_1) \cdot 0 = N/N_0$. Тогда для R узлов

$$\langle n \rangle = R \langle n_1 \rangle = R \frac{N}{N_0}.$$

σ_n найдем, как $\sigma_{n_1} \sqrt{R}$. Сначала находим

$$\langle n_1^2 \rangle = P_1 \cdot 1^2 + (1 - P_1) \cdot 0^2 = \frac{N}{N_0}.$$

Тогда

$$\sigma_{n_1} = \langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2 = \frac{N(N_0 - N)}{N_0^2}.$$

Окончательно получаем

$$\sigma_n = \sqrt{R} \frac{N(N_0 - N)}{N_0^2}.$$

5. Для нелинейного осциллятора с гамильтонианом $H = \frac{1}{2}\dot{x}^2 - \omega^2 \cos(x)$ найти точки равновесия системы ($\dot{p} = \dot{x} = 0$) и исследовать вид фазовых траекторий в окрестности этих точек. Изобразить графически потенциал и фазовые траектории системы.

Решение

Запишем гамильтониан через обобщенные координаты/импульсы: $H = \frac{1}{2}p^2 - \omega^2 \cos(x)$.

Вспомним уравнения Гамильтона (2.21) и найдем точки равновесия

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\omega^2 \sin(x) = 0; \quad \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = p = 0.$$

Получаем, что в равновесии $p = 0$, $x = n\pi$.

Устойчивость определяется положительной определенностью матрицы вторых производных:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial x} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} & \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \omega^2 \cos(x) & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (2.26)$$

Равновесие будет устойчивым при $\cos(x) > 0$, т.е. при четном n , и неустойчивым при $\cos(x) < 0$ или нечетном n .

График потенциала и фазовых траекторий системы рекомендуется построить самостоятельно. Учтите, что вблизи устойчивых положений равновесия фазовые траектории — это циклы; для неустойчивых положений равновесия — точки «пересечения»; при большой кинетической энергии фазовые кривые перестают быть ограниченными.

6. Доказать выполнение теоремы Лиувилля (постоянство фазового объема) для одномерного осциллятора.

Решение

Рассмотрим в фазовом пространстве одномерное движение осциллятора массы m с частотой ω . Гамильтониан осциллятора имеет вид

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

Пусть в момент времени t изображающая точка имеет координаты x и p , т.е. лежит в элементе фазового пространства $dx \cdot dp$. Найдем элемент объема изображающей точки в момент времени $t' = t + dt$, когда изображающая точка будет иметь координаты x' и p' :

$$dx' \cdot dp' = \begin{vmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial x'}{\partial p} \\ \frac{\partial p'}{\partial x} & \frac{\partial p'}{\partial p} \end{vmatrix} dx \cdot dp. \quad (2.27)$$

Согласно уравнениям Гамильтона:

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x \\ \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}. \end{aligned}$$

Заметим, что данная система удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\frac{d}{dt}(p + im\omega x) = \dot{p} + im\omega \dot{x} = i\omega(p + im\omega x).$$

Интегрируя его, находим, что:

$$(p' + im\omega x') = (p + im\omega x)e^{i\omega(t'-t)}.$$

Или, обозначая фазу колебаний $\alpha = \omega(t' - t)$ и разделяя действительные и мнимые части, получим:

$$\begin{aligned}x' &= x \cos(\alpha) + \frac{p}{m\omega} \sin(\alpha) \\p' &= -x m \omega \sin(\alpha) + p \cos(\alpha).\end{aligned}$$

Отсюда сразу получаем:

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial x'}{\partial p} \\ \frac{\partial p'}{\partial x} & \frac{\partial p'}{\partial p} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cc} \cos(\alpha) & \frac{1}{m\omega} \sin(\alpha) \\ -m\omega \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{array} \right| = (\cos^2(\alpha) + \sin^2(\alpha)) = 1,$$

т.е. $dx' \cdot dp' = dx \cdot dp$ — фазовый объем сохраняется.

2.6.2. Нахождение сложных вероятностей

1. Простая задача об игральной кости. При трех бросках кубика какова вероятность выпадения в сумме шести или меньшего числа очков?
2. Рассмотрим десятичную запись случайного числа, лежащего между 0 и 1. Какова вероятность того, что ровно пять из десяти мест после запятой заняты числами, меньшими 5?
3. Бросание игральной кости. Предположим, что все стороны кости выпадают с одинаковой вероятностью. Рассмотрим игру, которая заключается в бросании пяти таких костей. Найдите вероятность выпадения шестерки:
 - в одной кости,
 - по крайней мере в одной кости,
 - в двух костях.
4. Вероятность выжить. Иногда можно слышать о странной игре (автор не рекомендует ее!), когда в шестизарядный барабан револьвера вкладывают один боевой патрон. Затем барабан крутят и стреляют в себя. Какова вероятность остаться живым после
 - одного испытания?
 - двух испытаний?
 - N испытаний?
 - Какова вероятность быть застреленным при N испытаниях?
5. Какова вероятность того, что при случайном измерении положения частицы, совершающей гармонические колебания по закону $x = x_0 \cos(\omega t)$, положение частицы окажется в интервале $(x, x + dx)$?

2.6.3. Нахождение средних и дисперсии

1. Воспользовавшись материалами раздела 2.3.4, найдите среднее значение результата бросания игрального кубика; среднеквадратичное отклонение σ результата бросания кубика.
2. Рассмотрим игру с бросанием монеты. Будем считать, что выпадение орла соответствует 1, выпадение решки — 0. Вероятности выпадения орла и решки — одинаковы.
 - Найдите средний результат, получающийся при бросании монеты.
 - Найдите среднеквадратичное отклонение σ результата единичного бросания.
 - Что поменяется, если для орла мы будем брать значение +1, а для решки — -1?
3. Пусть монету бросают 3 раза и вычисляют Z — среднее арифметическое от полученных результатов.
 - Определите возможные значения величины Z .
 - Определите вероятности получения каждого из значений Z .
 - Найдите среднее значение Z .
 - Найдите для Z среднеквадратичное отклонение σ_Z .
 - Сравните полученный результат с результатом предыдущей задачи. Соответствуют ли полученные данные разделу 2.3.4?
 - Что поменяется, если для орла мы будем брать значение +1, а для решки — -1?
4. Задача о кривой монете (двухуровневая система с двукратным вырождением одного из уровней). Пусть вероятность выпадения орла на монете в 2 раза выше, чем выпадение решки.
 - Найдите средний результат, получающийся при бросании такой монеты.
 - Найдите среднеквадратичное отклонение σ результата единичного бросания.
 - Что поменяется, если для орла мы будем брать значение +1, а для решки — -1?
5. Пусть кривую монету бросают 2 раза и вычисляют Z — среднее арифметическое от полученных результатов.
 - Определите возможные значения величины Z .
 - Определите вероятности получения каждого из значений Z .
 - Найдите среднее значение Z .
 - Найдите для Z среднеквадратичное отклонение σ_Z .
 - Что поменяется, если для орла мы будем брать значение +1, а для решки — -1?

6. Рассмотрим решетку, содержащую N_0 узлов, каждый из которых может вместить любое число «атомов». Пусть полное количество атомов равно N . — Найти вероятность $P(R, n)$ того, что в R узлах решетки адсорбировано n атомов.
 - Вычислить среднее значение $\langle n \rangle$.
 - Вычислить среднее квадратичное отклонение σ_n .
7. Для частицы, совершающей гармонические колебания по закону $x = x_0 \cos(\omega t)$, в случайный момент времени производится измерение положения x . Вычислить $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, σ_x .
8. Молекула газа находится с одинаковой вероятностью в любой точке кубического сосуда размера 1 м. Пусть начало координат расположено в центре сосуда, а оси направлены вдоль его сторон. Найдите среднее значение одной из координат молекулы. Найдите среднее квадратичное отклонение этой координаты.
9. В сосуде, описанном в предыдущей задаче, находится N молекул газа. Найдите среднее значение одной из координат центра масс газа. Найдите среднее квадратичное отклонение центра масс газа вдоль одной из координат от положения равновесия для $N = 10^3; 10^6; 10^9; 10^{23}$. Для какого числа частиц флуктуацию положения центра масс можно наблюдать, если вы пользуетесь линейкой с ценой деления 1 мм?
10. Идеальный газ, состоящий из N молекул, находится в сосуде объемом V_0 . Определить вероятность того, что в заданном объеме V ($V \ll V_0$) будет содержаться в данный момент n молекул. Найти значения $\langle n \rangle$ и σ_n . Рассмотреть предельные случаи а) $n \ll N$; б) $n \gg 1$.
11. В однородном газе с концентрацией частиц n найти вероятность $P(r)$ нахождения ближайшей частицы на расстоянии r от данной точки, вычислить средние $\langle r \rangle$ и среднее квадратичное отклонение σ_r .
12. При термоэлектронной эмиссии происходит вылет электронов с поверхности металла или полупроводника. Предполагая, что вылеты электронов статистически независимые события и вероятность вылета одного электрона за бесконечно малый промежуток времени равна $n_0 dt$ (n_0 — постоянная), определить вероятность вылета n электронов за время t . Найти значения $\langle n \rangle$ и σ_n .
13. (Линейный полимер.) Полимерная цепочка состоит из N элементов длины l : $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \dots \rightarrow \rightarrow$, каждый из которых может быть с одинаковой вероятностью направлен вправо или влево, так что два соседних элемента представляются либо так: $\rightarrow \rightarrow$, либо так: \leftrightarrow . Найти вероятность того, что длина полимерной цепочки равна $L = \beta l$. Найти среднюю длину полимерной цепочки $\langle L \rangle$.
14. Пусть углы между последовательными элементами полимера совершенно произвольны: последующий элемент с равной вероятностью

может располагаться в любом элементе телесного угла. Найти $\langle L \rangle$ и σ_L в этом случае.

15. Пусть последовательные элементы полимерной цепочки образуют фиксированный угол θ , но во всех остальных отношениях сочленение свободно. Показать, что при $N \gg 1$

$$\langle L^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)}.$$

2.6.4. Фазовое пространство

1. Что такое μ -пространство? Γ -пространство?
2. Теорема Пуанкаре утверждает, что механическая консервативная система, совершающая финитное движение (движение в ограниченном объеме), по истечении некоторого времени проходит через состояния, сколь угодно близкие к начальному. В чем заключается парадоксальность циклов Пуанкаре?
3. Как понимать обратимость уравнения Лиувилля? В чем заключается парадоксальность обратимости этого уравнения?
4. Какие системы называются эргодическими?
5. Как выглядит спектр системы (энергетические уровни и их вырожденность) пяти невзаимодействующих спинов $S = 1/2$?
6. Как выглядит спектр системы (энергетические уровни и их вырожденность) трех осцилляторов с заданной частотой ω ?
7. Какова размерность матрицы плотности системы пяти спинов $S = 1/2$?
8. Возможно ли самопересечение фазовой траектории консервативной механической системы?
9. Найти фазовую траекторию
 - а) свободной материальной частицы;
 - б) частицы, свободно падающей с высоты h .Как изменится траектория (а) при учете сопротивления движению со стороны среды? (б) при учете неупругости соударения частицы с поверхностью Земли?
10. Качественно изобразить движение первоначально круглой фазовой капли для одномерного свободного движения материальной частицы.
11. Показать, что фазовая траектория простого линейного гармонического осциллятора в фазовом пространстве является эллипсом.

3. Статистика уровней энергии изолированной системы

3.1. Микроканонический ансамбль

Прежде всего рассмотрим стационарное состояние изолированной макроскопической системы, т.е. системы из N частиц, занимающей объем V и имеющей постоянную энергию E_0 . На самом деле энергия системы может лежать в некотором малом, с макроскопической точки зрения, интервале ($E_0 - \delta E/2 < E < E_0 + \delta E/2$).

Если система подвержена воздействию механических и электромагнитных полей, то имеются дополнительные параметры, определяющие ее термодинамическое состояние, но взаимодействие с окружением должно быть таково, чтобы полная энергия системы по-прежнему лежала в узкой области энергии вблизи среднего значения E_0 .

Для простоты в качестве внешних условий будем рассматривать только основные параметры (N, V, E). Для квантового случая N определяет многочастичность волновой функции, V задает граничные условия, а возможные уровни энергии многочастичной микроскопической системы E_i получаются при решении уравнения Шредингера, как показано на рис. 3.1.

Построим статистический ансамбль, отвечающий системе с внешними параметрами (N, V, E). Каждое микроскопическое состояние i должно появляться в ансамбле с определенной частотой, т.е. оно должно иметь некоторую вероятность появления P_i .

От чего зависит вероятность нахождения системы в разных микроскопических состояниях i ? Вспомним о том, что для стационарной функции распределения все состояния системы с одинаковой энергией мы считаем равновероятными. Это решает проблему нахождения вероятностей состояний изолированной системы: частота появления в ансамбле системы в i -м состоянии одинакова для всех i , если уровень лежит в интервале $E_0 - \delta E/2 < E_i < E_0 + \delta E/2$. Если макроскопическому уровню системы E_0 соответствует W уровней микроскопической системы (см. рис. 3.1), то вероятность заполнения уровня i можно найти:

$$\sum_{i=1}^W P_i = P_i \cdot W = 1,$$

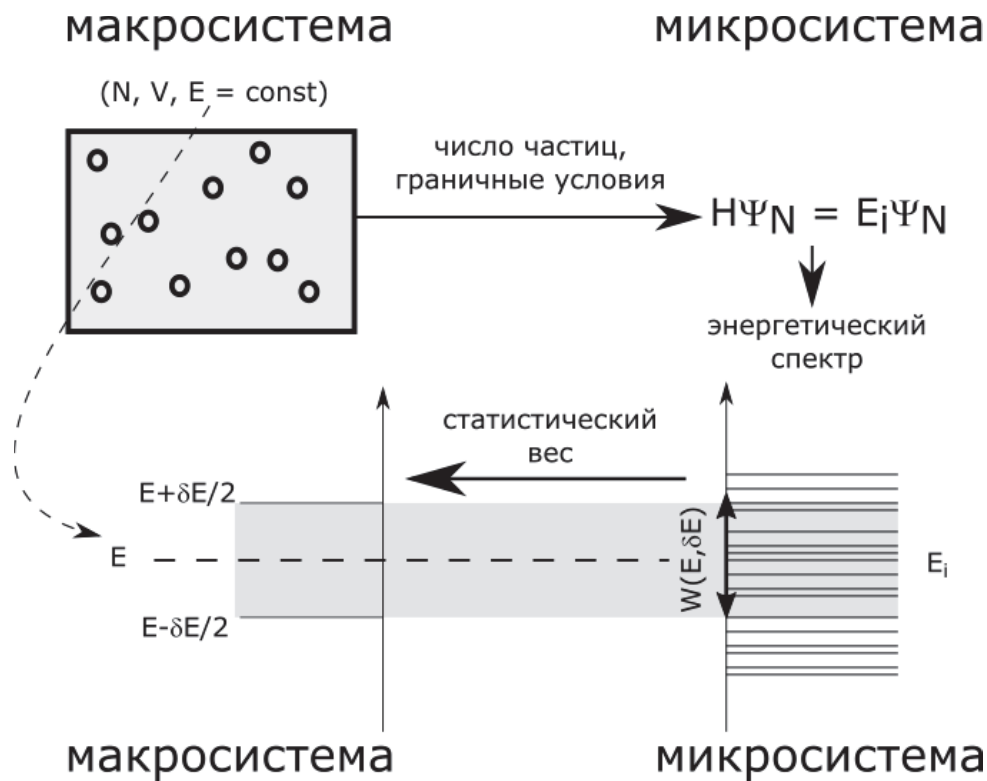


Рис. 3.1. Процедура получения микроканонического ансамбля

или

$$P_i = \frac{1}{W}.$$

Величину W называют статистическим весом макросостояния, а ансамбль, построенный таким образом, был назван Гиббсом микроканоническим. Он имеет микроканоническую функцию распределения:

$$P_i = \begin{cases} 1/W & E_i = E_0 \\ 0 & E_i \neq E_0 \end{cases}. \quad (3.1)$$

3.1.1. Квантовая и классическая форма записи

Для системы с непрерывным спектром (классических систем) можно обобщить это определение следующим образом:

$$\rho(\{q_i, p_i\}) = \frac{\delta(E_0 - H(\{q_i, p_i\}))}{W}, \quad (3.2)$$

где δ — дельта-функция Дирака, $1/W$ — нормирующий множитель, определяемый из условия нормировки

$$W = \int_{\Gamma} \delta(E_0 - H(\{q_i, p_i\})) \frac{d\Gamma}{h^{3N}}. \quad (3.3)$$

3.1.2. Статистический вес и плотность состояний

Величина $W(E)$, вводимая соотношением (3.3), называется статистическим весом макросостояния с энергией E . Для практического применения статистический вес не очень удобен, т.к. на практике определяется величиной δE — шириной уровня энергии макроскопической системы. Удобнее использовать величину плотности состояний (энергетических уровней)

$$D(E) = \frac{W}{\delta E}.$$

Пусть нулевое значение энергии системы выбрано так, чтобы все уровни были неотрицательны, тогда число квантовых состояний с энергией, лежащей в интервале от 0 до E называется числом состояний системы:

$$\Omega(E) = \sum_{0 \leq E_n \leq E} 1,$$

или, в классическом случае,

$$\Omega(E) = \int_{H(\{q_i, p_i\}) \leq E} \frac{d\Gamma}{h^{3N}}.$$

Плотность состояний можно найти как

$$D(E) = \frac{W(E)}{\delta E} = \frac{\Omega(E + \delta E) - \Omega(E)}{\delta E} = \frac{d\Omega(E)}{dE}. \quad (3.4)$$

В макроскопических системах число состояний велико, поэтому $D(E)$ — непрерывная функция.

С помощью плотности состояний можно перейти от интегрирования (суммирования) по фазовому пространству к интегрированию (суммированию) по энергии:

$$\int_0^E D(E) dE = \Omega(E) = \int_{H(\{q_i, p_i\}) \leq E} \frac{d\Gamma}{h^{3N}}. \quad (3.5)$$

Это соотношение используется для вычисления статистических сумм различных ансамблей, поэтому с ним мы еще встретимся.

3.2. Определение энтропии

Энтропия изолированной системы определяется формулой Больцмана:

$$S = k \ln(W(E, \delta E)),$$

где статистический вес $W(E, \delta E)$ — полное число квантовых состояний, входящих в состав ансамбля, т.е. имеющих энергию $E \pm \delta E/2$.

Как было отмечено впервые Больцманом, определение энтропии обладает своеобразной «нечувствительностью». Эта нечувствительность сводится к тому, что энтропия может быть определена не только как логарифм фазового объема $W(E, \delta E)$, но и как логарифм $D(E)$ и $\Omega(E)$. С «геометрической» точки зрения это обстоятельство связано с тем, что в пространстве очень большого числа измерений объем, ограниченный замкнутой поверхностью, практически совпадает с объемом очень тонкого слоя вблизи этой поверхности.

Докажем это. Рассмотрим шар в пространстве N измерений. Его объем равен $V = C_N R^N$, где C_N — некоторая константа. Тогда объем шарового слоя толщины ΔR равен

$$\Delta V = C_N R^N - C_N (R - \Delta R)^N = C_N R^N \left(1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^N\right).$$

Для $\Delta R/R \ll 1$ и $N \gg 1$ второе слагаемое можно приближенно записать как

$$\left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^N = e^{N \ln\left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)} \approx e^{-N \frac{\Delta R}{R}},$$

т.е.

$$\Delta V \approx V \left(1 - e^{-N \frac{\Delta R}{R}}\right).$$

Если $N(\Delta R/R) \gg 1$, что всегда осуществимо для $(\Delta R/R) \ll 1$ при достаточно большом $N \gg 1$, то $\Delta V \approx V$, т.е. весь объем шара сосредоточен в тонком слое вблизи его поверхности.

Таким образом нечувствительность выражения для энтропии связана с очень большим числом степеней свободы макроскопического тела. На основе вышесказанного, для энтропии можно написать:

$$S = k \ln(W) \approx k \ln(D) \approx k \ln(\Omega). \quad (3.6)$$

Свойства энтропии:

1. Энтропия есть мера беспорядка в системе, в том смысле, что определяет число способов (микросостояний), которыми может быть получено данное макросостояние.
2. Она зависит от энергии и параметров макросистемы (числа частиц N и объема V).
3. Энтропия — аддитивная величина. Действительно, пусть система состоит из n подсистем, каждая из которых может находиться в одном из W_i состояний. Тогда состояние системы в целом может быть реализовано $W = \prod_i^n W_i$ способами. Эта величина есть статистический вес состояния всей системы, а ее логарифм — энтропия системы:

$$S = k \ln \left(\prod_i^n W_i \right) = k \sum_i^n \ln(W_i) = \sum S_i.$$

3.2.1. Энтропия и информация

Мы уже говорили, что динамический подход для рассмотрения макросистем является избыточным, т.е. дает нам намного больше информации о системе, чем мы реально хотим знать. Нам не нужно $6N$ параметров (координаты и импульсы частиц), достаточно пяти — (P, V, T, S, E) . Каким образом мы избавляемся от лишней информации?

Представим себе двух наблюдателей: внутреннего — наблюдающего за микросостояниями, и внешнего — наблюдающего за макросостояниями. Т.к. статистический вес W данного макросостояния — это число способов, которым данное состояние можно реализовать на микроскопическом уровне, то внешний наблюдатель не различает эти микросостояния, т.е. он не знает, как наблюдаемое макросостояние «устроено внутри». Например, если поменять местами две разные частицы в системе, то внешний наблюдатель разницу не заметит, но для внутреннего наблюдателя разница будет.

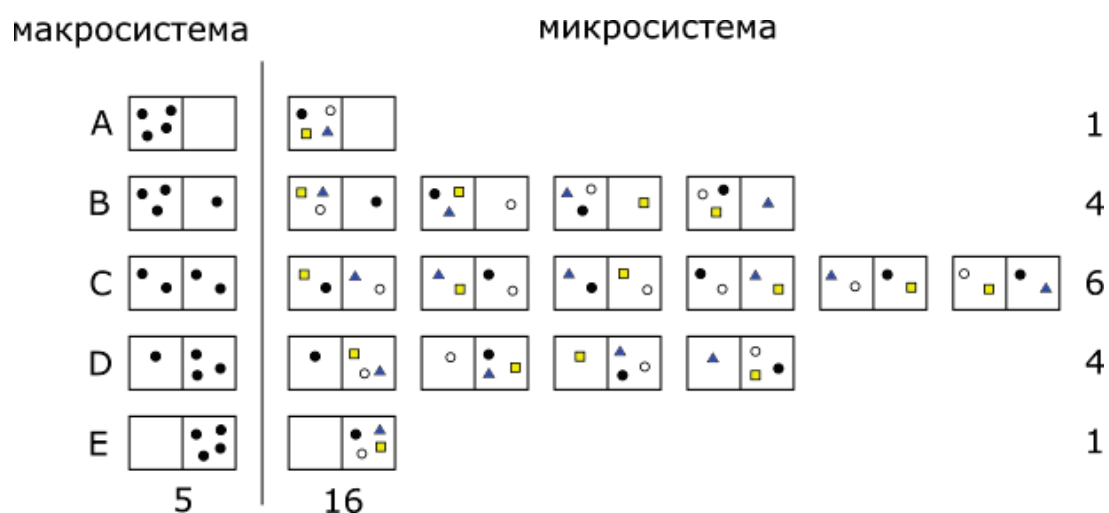


Рис. 3.2. Схема для иллюстрации потери информации при переходе к макросистеме. Слева — различимые макросостояния, справа — микросостояния и их количество для каждого макросостояния, снизу — количество макро- и микросостояний

Рассмотрим пример: четыре разные (разноцветные или разной формы) молекулы газа, заключенные в сосуде, как показано на рис. 3.2. Для внешнего наблюдателя все молекулы кажутся одинаковыми (он не различает их цвет), однако он может определить, сколько молекул содержится в каждой половине сосуда. Для четырех молекул внешний наблюдатель различает 5 ситуаций (A, B, C, D, E), которые показаны слева на рис. 3.2. Для внутреннего наблюдателя, который видит цвета молекул, существует

16 возможностей, которые показаны справа на рис. 3.2. Все 16 микросостояний равноправны, т.е. вероятности их появления равны. Однако, если цвета не различать, то ситуация С будет появляться чаще остальных, т.к. существует 6 разных возможностей получить такое состояние, о которых внешний наблюдатель не догадывается. Это число и есть статистический вес данного состояния. В случае большого числа молекул число микросостояний для равномерного распределения оказывается настолько большим, что внешний наблюдатель всегда видит равномерное распределения молекул (см. задачи в конце раздела).

Упорядоченным называется состояние, про которое все известно с точки зрения внешнего наблюдателя, т.е. информация о микросостоянии не теряется при передаче внешнему наблюдателю. Например, для состояний А и Е информация о состоянии одинакова для внутреннего и внешнего наблюдателя, поэтому их называют упорядоченными. Обратная ситуация с состоянием С. Внешний наблюдатель не обладает информацией о положении конкретной частицы, поэтому внешнему наблюдателю оно кажется неупорядоченным. Наибольший статистический вес имеет наиболее разупорядоченное (беспорядочное) состояние, поэтому говорят, что энтропия является количественной мерой беспорядка в системе.

Рассмотрим процесс перехода системы к равновесию. Пусть изначально газ находился в одной половине сосуда (состояние А), а затем свободно разлетается по всему сосуду. С точки зрения внутреннего наблюдателя происходит естественный процесс — система равномерно разупорядочивается по всем микросостояниям в соответствии с принципом равной вероятности. Однако для внешнего наблюдателя в процессе установления равновесия система постепенно занимает состояние с наибольшим статистическим весом W , т.е. энтропия $S = k \ln(W)$ растет. Это соответствует термодинамическому принципу неуменьшению энтропии в теплоизолированной системе.

Процесс перехода в состояние с наибольшей энтропией можно рассматривать как потерю информации о начальном состоянии системы. Рассмотрим распространение газа по сосуду из состояния А. В состоянии А внешний наблюдатель определенно знает состояние системы (информация у внутреннего и внешнего наблюдателя совпадает). В процессе эволюции система распределяется по всем микросостояниям, что для внешнего наблюдателя означает появление неопределенности. Он не знает, какое из скрытых состояний сейчас реализуется, т.е. он потерял часть информации о состоянии системы.

Для подробного изучения вопроса о связи энтропии с информацией в привычном нам смысле следует обратиться к дополнительной литературе [2].

3.3. Определение температуры

Температура не является механической величиной, поэтому нам необходимо понять, как данная величина возникает в статистической механике.

Во-первых рассмотрим случай теплового равновесия, когда два контактирующих тела вместе образуют замкнутую систему с энергией $E = E_1 + E_2 = \text{const}$ и энтропией $S = S_1 + S_2$. В равновесной замкнутой системе энтропия должна быть максимальна. Поскольку $E_2 = E - E_1$, где $E = \text{const}$, то $dE_2 = -dE_1$, следовательно:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 = \left[\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right] dE_1 = 0, \quad (3.7)$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}. \quad (3.8)$$

Таким образом, если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то производная энтропии по энергии для всех ее частей одинакова. Вспоминая, что в термодинамике равновесие характеризуется равенством температур, можно сказать, что $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V}$ — функция температуры.

Во-вторых, рассмотрим случай теплопередачи, когда два контактирующих тела, образующих замкнутую систему, не находятся в равновесии. Поскольку полная энергия сохраняется, в этом случае

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \frac{dE_1}{dt} \geq 0. \quad (3.9)$$

откуда получаем, что если тепло переходит к первому телу, т.е

$$\frac{dE_1}{dt} \geq 0,$$

то

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \geq \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

Вспоминая, что в термодинамике тепло передается от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой, получаем, что $\frac{\partial S_1}{\partial E_1}$ есть

монотонно убывающая функция температуры. Чтобы полностью повторить формулы термодинамики просто полагают

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}}. \quad (3.10)$$

Из этого определения вытекает следующее важное следствие, а именно, что число допустимых состояний объединенной системы максимально при равенстве температур обеих систем.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ, что формулы этого раздела полностью повторяют формулы раздела 1.3.4 термодинамики, в котором обсуждались свойства энтропии. Однако, имеется существенная разница в логике их использования! В термодинамике первичным параметром является температура, а энтропия появляется в следствии свойства необратимости процессов. В статистической физике — наоборот — энтропия является первичным параметром, т.к. показывает количество микросостояний, которые неразличимы с макроскопической точки зрения, а температура является параметром, входящим в закон возрастания энтропии.

3.4. Определение химического потенциала

Рассмотрим теперь две системы, находящиеся не только в тепловом, но и в диффузионном контакте. Диффузионный контакт означает, что атомы или молекулы могут переходить из одной системы в другую посредством диффузии через проницаемую границу или мембрану. При тепловом и диффузионном контакте системы могут обмениваться как частицами, так и энергией. В данном курсе мы не будем рассматривать системы только в диффузионном контакте, т.е. без теплового контакта.

Во-первых, рассмотрим случай, когда два контактирующих тела вместе образуют замкнутую систему с энергией $E = E_1 + E_2 = const$ и энтропией $S = S_1 + S_2$. При этом объем каждого тела не меняется, но системы могут обмениваться молекулами при условии, что $N = N_1 + N_2 = const$. В данном случае энтропия каждого тела есть функция его энергии и количества частиц, т.е. $S = S_1(E_1, N_1) + S_2(E_2, N_2)$. Найдем условие максимума. Для этого приравняем нулю дифференциал:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 = 0. \quad (3.11)$$

Воспользуемся тем, что $E_2 = E - E_1$, т.е. $dE_2 = -dE_1$, и $N_2 = N - N_1$, т.е. $dN_2 = -dN_1$, и получим:

$$dS = \left[\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right] dE_1 + \left[\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right] dN_1. \quad (3.12)$$

Т.к. энергия и число частиц — независимые переменные, то каждая квадратная скобка должна обращаться в ноль:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \quad (3.14)$$

Первое условие нам знакомо — это условие равенства температур частей системы. Второе условие — для нас новое. Чтобы его обсудить, полезно ввести новое обозначение:

$$\boxed{\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}}, \quad (3.15)$$

где μ — химический потенциал. Таким образом, в равновесии части системы должны обладать одинаковыми температурами и химическими потенциалами. Если равенство температур означает отсутствие передачи энергии, то равенство химических потенциалов означает отсутствие переноса вещества, т.е. диффузии между частями системы.

Во-вторых, рассмотрим случай обмена частицами, когда два контактирующих тела, образующих замкнутую систему, находятся в тепловом равновесии, но могут обмениваться частицами. Поскольку полное число частиц сохраняется, то в этом случае возрастание энтропии определяется следующим условием, полученным из (3.12):

$$\frac{dS}{dt} = \left[\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right] \frac{dE_1}{dt} + \left[\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right] \frac{dN_1}{dt} = \left(-\frac{\mu_1}{T} + \frac{\mu_2}{T} \right) \frac{dN_1}{dt} > 0. \quad (3.16)$$

откуда получаем, что если частицы переходят к первому телу, т.е.

$$\frac{dN_1}{dt} \geq 0,$$

то

$$\mu_2 > \mu_1,$$

и наоборот. Таким образом частицы из области с высоким химическим потенциалом переходят в область с низким химическим потенциалом.

Химический потенциал очень важный параметр, он определяет направления течения процессов в открытых системах, например химических реакций. Его несколько труднее измерить в прямых экспериментах, чем температуру, однако в случае заряженных частиц его можно определить с помощью вольтметра, а в случае нейтральных частиц — путем измерений осмотического давления.

3.5. Нахождение давления

Выведем важное соотношение между давлением, приложенным к системе, и изменением энтропии с изменением объема.

Рассмотрим ансамбль одинаковых замкнутых систем, каждая из которых обладает энергией E , объемом V и постоянным числом частиц N . Рассмотрим медленный процесс, при котором система в i -м состоянии с объемом V остается в том же состоянии при квазистатическом увеличении объема до $V + \Delta V$, при этом энергия i -го состояния меняется от $E_i(V)$ до $E_i(V + \Delta V)$. Если все системы в ансамбле обладали одинаковой начальной энергией, то и конечная энергия у них будет одинакова, т.е. ансамбль, точно представлявший систему с объемом V , будет так же точно представлять ее при объеме $V + \Delta V$. Отметим, что при таком процессе системы в ансамбле остаются на своих энергетических уровнях, поэтому число состояний в ансамбле не меняется, следовательно энтропия остается постоянной.

Разложим энергию системы в i -м состоянии в ряд

$$E_i(V + \Delta V) = E_i(V) + \frac{\partial E_i(V)}{\partial V} \Delta V + \dots \quad (3.17)$$

с точностью до членов первого порядка по ΔV .

В рамках элементарной механики давление p_i на систему находится из закона сохранения энергии

$$-p_i dV = -F_i dx = dE_i \rightarrow p_i = \frac{F_i}{S} = - \left(\frac{\partial E_i(V)}{\partial V} \right)_N,$$

где F_i — сила действующая на поршень, S — его площадь. Рассматриваемый случай относится к жидкостям и газам. Случай твердого тела сложнее, так как состояние упругого напряжения твердого тела не определяется заданием одного только объема.

Теперь мы можем переписать (3.17) в виде

$$E_i(V + \Delta V) \approx E_i(V) - p_i \Delta V; \quad (3.18)$$

таким образом, увеличение объема на ΔV уменьшает энергию i -го состояния на величину произведения давления на изменение объема. Усредняя E_i и p_i в (3.18) по всем системам в ансамбле, получаем с точностью до членов первого порядка по ΔV :

$$E(V + \Delta V) \approx E(V) - p \Delta V = E(V) \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \Delta V.$$

Отсюда находим окончательно

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

При постоянном числе частиц энтропия зависит от энергии и объема, т. е. $S(E, V)$, а дифференциал энтропии имеет вид

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV.$$

В процессе, происходящем при постоянной энтропии $dS = 0$, после деления на dV , получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = -\frac{p}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = 0.$$

$$\boxed{p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}}. \quad (3.19)$$

Таким образом давление в изолированной системе можно найти, зная энтропию. Это уравнение напоминает уравнения (3.10) и (3.15), определяющие температуру и химический потенциал, но оно не может считаться определением давления, т.к. так как давление (или сила) — величина, определяемая механическими соотношениями. Поэтому положение p в термодинамике совершенно отлично от положения μ или T .

3.5.1. Тепло и работа

Различие между теплом и работой полезно рассмотреть и с другой точки зрения. Рассмотрим систему с постоянным числом частиц, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром при температуре T . Равновесное значение энергии системы равно

$$E = \sum_i E_i P_i,$$

где P_i — вероятность того, что система находится в i -м состоянии. При бесконечно малом изменении какого-либо внешнего параметра, характеризующего систему (например, объема), выполняется соотношение

$$dE = \underbrace{\sum_i E_i dP_i}_{TdS} + \underbrace{\sum_i P_i dE_i}_{-pdV}$$

Один вклад в dE обусловлен изменением вероятностей P_i , другой — изменением энергии E_i . Член $\sum_i P_i dE_i$ повторяет результат (3.18) для механической работы, производимой над системой, следовательно член $\sum_i E_i dP_i$ должен отождествляться с количеством теплоты TdS . Получается, что изменение уровней энергии при изменении внешних параметров приводит к обратимым с механической точки зрения изменениям в системе, т.е. является работой, а изменение заселенности уровней — механически необратимо, т.е. оно является количеством теплоты.

Эти рассуждения позволяют дать еще одну интерпретацию необратимости. Необратимость термодинамических процессов, или закон возрастания энтропии, связана с принципом равной вероятности заполнения энергетических уровней в изолированной системе. Как только у системы появляются новые энергетические уровни, совместимые с выбранным макросостоянием, то заселенности всех состояний выравниваются. Самопроизвольное освобождение уровней (без изменения макросостояния) — практически невозможно.

3.6. Термодинамическое тождество

Принимая во внимание все частные производные энтропии (3.10, 3.15, 3.19), можно получить термодинамическое тождество:

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN + \frac{p}{T}dV \quad (3.20)$$

или

$$\boxed{TdS = dE - \mu dN + pdV}. \quad (3.21)$$

Это соотношение справедливо только для обратимых изменений, так как (3.19) выполняется только для обратимых процессов. При записи термодинамического тождества мы использовали в качестве переменных давление и объем; так, $-pdV$ есть работа, производимая над системой. Существует много других внешних воздействий, способных совершать работу над системой, например, сжатие кристалла. Оно выражается с помощью шести независимых компонент напряжения. Самое общее выражение для работы, совершаемой над упругим кристаллом, содержит 21 член вместо одного-единственного $-pdV$ для случая жидкости или газа. Особо важное значение имеют для физики твердого тела и для физики низких температур процессы, в которых работа над системой совершается внешними электрическим или магнитным полями.

Рассмотрим более общую формулировку соотношения (3.21). Обозначим через X_i обобщенную силу, определяемую как

$$-\frac{X_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{E, N, x_j},$$

где x_i — одна из обобщенных координат. Тогда термодинамическое тождество запишется в виде

$$\boxed{TdS = dE - \mu dN - \sum_i X_i dx_i}.$$

Для давления и объема обобщенные сила и координата имеют вид $X \equiv -p$, $x \equiv V$. Знак минус появляется вследствие существующей договоренности на этот счет, в частности, когда речь идет о газе, давление считается положительным, когда ограничивающие стенки сжимают тело или среду. В случае силы договоренность иная: положительная сила растягивает тело, т.е. направлена через границу тела наружу. Поэтому внешняя сила и давление газа имеют противоположные знаки.

Величину μdN можно называть химической работой, произведенной над системой, т.к. если добавить к системе dN частиц из резервуара с химическим потенциалом μ , то энергия системы увеличится на μdN , так как каждая частица увеличивает энергию на величину своего химического потенциала μ .

3.7. Задания

3.7.1. Примеры решения задач

1. Формула $\langle p \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E \rangle$ позволяет нам оценить среднюю энергию молекулы газа, например молекулы азота (N_2) при комнатной температуре.
- а) Зная плотность и давление газа, найдите среднюю энергию молекулы $\langle E \rangle$.
- б) Сосчитайте число состояний с энергией, меньшей $\langle E \rangle$, доступных молекуле, заключенной в ящик объемом $V = 1$ л. Воспользуйтесь тем, что фазовое пространство вдоль каждой оси квантуется с шагом $\delta x \cdot \delta p_x = h$ (см. раздел 2.4.1).
- в) Выберем небольшой интервал энергии $\delta E = 10^{-10} \langle E \rangle$, который во много раз меньше самой энергии. Вычислите число состояний W , доступных молекуле, в интервале энергий от $\langle E \rangle$ до $\langle E \rangle + \delta E$.
- г) Покажите, что полученное число состояний очень велико.

Решение

- а) Выразим число молекул через молярную массу и подставим в исходную формулу:

$$\langle p \rangle = \frac{2 N_{Av} M}{3 \mu V} \langle E \rangle = \frac{2 N_{Av} \rho}{3 \mu} \langle E \rangle.$$

Для средней энергии получаем:

$$\langle E \rangle = \frac{3 \langle p \rangle \mu}{2 N_{Av} \rho} \approx \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,2} \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

- б) Объем фазового пространства для состояний с энергией меньше E найдем из того, что $p_{max} = \sqrt{2mE}$. Объем координатной части фазового пространства $\Gamma_q = V$, а объем импульсной части фазового пространства, с точностью до численного множителя, $\Gamma_p = \frac{4}{3} \pi p_{max}^3$. Получаем, что число состояний равно

$$\Omega(E) \approx \frac{V 4\pi (2mE)^{3/2}}{3h^3}.$$

Подстановка значений дает:

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\approx \frac{10^{-3} \cdot 4 \cdot 3,14}{3 \cdot (6,6 \cdot 10^{-34})^3} \left(\frac{2 \cdot 28 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-21}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right)^{3/2} \approx \\ &\approx 15 \cdot 10^{96} \cdot 13 \cdot 10^{-69} \approx 2 \cdot 10^{27} \text{ состояний.} \end{aligned}$$

в) Мы не можем посчитать отдельно $\Omega(\langle E \rangle + \delta E)$ и $\Omega(\langle E \rangle)$, т.к. разница между ними очень мала. Воспользуемся условием $\delta E \ll E$ и разложим

$$\Omega(\langle E \rangle + \delta E) \approx \frac{V4\pi(2m(E + \delta E))^{3/2}}{3h^3} \approx \frac{V4\pi(2mE)^{3/2}}{3h^3} \left(1 + \frac{3\delta E}{2E}\right).$$

Искомое число состояний равно

$$W = \Omega(E + \delta E) - \Omega(E) \approx \frac{V4\pi(2mE)^{3/2}}{3h^3 E} \left(\frac{3\delta E}{2E}\right).$$

г) Численное значение равно

$$W \approx 2 \cdot 10^{27} \cdot \frac{3}{2} 10^{-10} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ состояний.}$$

2. Решеточный газ. Рассмотреть в качестве математической модели N_0 узлов решетки, в каждом из которых может находиться либо 0, либо 1 атом. Предположить, что по этим N_0 узлам случайным образом распределены N атомов. Найти энтропию такой системы, ее химический потенциал. Показать, что в пределе $N \ll N_0$ химический потенциал решеточного газа имеет вид

$$\mu = kT \ln(f),$$

где $f = N/N_0$ — доля узлов решетки, занятых атомами. Воспользуйтесь результатами заданий из раздела 2.6.

Решение

Число способов, которыми можно распределить N атомов по N_0 узлам равно

$$W = \frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!}.$$

отсюда находим энтропию системы:

$$S = k \ln(W) = k[\ln(N_0!) - \ln((N_0 - N)!) - \ln(N!).]$$

Для $N_0 \gg 1$, $N \gg 1$ воспользуемся формулой Стирлинга (П.4):

$$\begin{aligned} S \approx k[N_0 \ln(N_0) - N_0 + \ln(N_0) - (N_0 - N) \ln(N_0 - N) + \\ + (N_0 - N) - \ln(N_0 - N) - N \ln(N) + N - \ln(N)] = \\ k[N_0 \ln(N_0) + \ln(N_0) - (N_0 - N) \ln(N_0 - N) \\ - \ln(N_0 - N) - N \ln(N) - \ln(N)]. \end{aligned}$$

Для малых концентраций $N_0 \gg N$ разложим

$$\ln(N_0 - N) = \ln(N_0(1 - N/N_0)) = \ln(N_0) + \ln(1 - N/N_0) \approx \ln(N_0) - N/N_0.$$

Продолжим преобразования:

$$\begin{aligned} S &\approx k[N_0 \ln(N_0) + \ln(N_0) - (N_0 - N) \ln(N_0) + \\ &+ (N_0 - N)N/N_0 - \ln(N_0) + N/N_0 - N \ln(N) - \ln(N)] = \\ &k[N \ln(N_0) + N - N^2/N_0 + N/N_0 - N \ln(N) - \ln(N)]. \end{aligned}$$

С точностью до линейного по N слагаемого получаем:

$$S \approx kN[\ln(N_0) - \ln(N) + 1] = kN[\ln(\frac{1}{f}) + 1].$$

Находим химический потенциал:

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} = -kT[\ln(N_0) - \ln(N) + 1 - 1] = kT \ln(f).$$

3. Пусть $W(E) = C \cdot E^N$, где C — константа. Найти энергию как функцию температуры.

Решение

Для системы при постоянном объеме абсолютная температура равна

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = k \frac{d(\ln(W))}{dE}.$$

Получили дифференциальное уравнение:

$$\frac{1}{kT} = CN \frac{d(\ln(E))}{dE} = CN \frac{1}{E}$$

или

$$E = C \cdot N \cdot kT.$$

4. Рассмотрим любую макроскопическую систему при комнатной температуре.
- а) Воспользовавшись определением абсолютной температуры, найдите процентное увеличение числа состояний, доступных такой системе, при возрастании ее энергии на 10^{-3} эВ.
- б) Предположим, что наша система поглотила единичный фотон видимого света (имеющего длину волны 500 нм). Во сколько раз изменилось число доступных системе состояний?

Решение

Для системы при постоянном объеме абсолютная температура равна

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

Получаем, что

$$dS = d(k \ln(W)) = \frac{dE}{T}$$

или для конечных приращений:

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta E}{kT}.$$

а)

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \frac{10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} 100\% \approx 4\%.$$

б) $\Delta E = hc/\lambda$, поэтому

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{500 \cdot 10^{-9} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \approx 100.$$

3.7.2. Энергетический портрет фазового пространства

1. Что такое статистический вес макроскопического состояния?
2. Для частицы с массой m , двигающейся в кубе с ребром L , испытывая упругие соударения на стенках, найти число квантово-механических состояний с энергиями, меньшими E , и сравнить его с соответствующим объемом фазового пространства. Показать, что последний является адиабатическим инвариантом, т.е. не меняется при медленном расширении или сжатии куба.
3. Найти объем фазового пространства $\Gamma(E)$, соответствующий энергиям, меньшим E , и число квантово-механических состояний $g(E)$ с энергиями, меньшими E , для линейного гармонического осциллятора.
4. Найти объем фазового пространства, соответствующий энергиям меньше E , для системы из N частиц с массой m , двигающихся внутри куба с ребром L , испытывая упругие соударения со стенками ящика и друг с другом.
5. Вычислить плотность состояний $D(E)$ в случае одно- и двумерного движений свободной частицы массы m .
6. Квазистатическое сжатие газа. Рассмотрим термически изолированный идеальный газ, состоящий из частиц, помещенных в сосуд объемом V . Вначале газ находился при абсолютной температуре T . С помощью движущегося поршня будем очень медленно уменьшать объем

газа. Ответьте, не прибегая к вычислениям, на следующие вопросы:

- а) Что происходит с уровнями энергии каждой частицы?
 - б) Будет ли возрастать или уменьшаться средняя энергия частицы?
 - в) Положительна или отрицательна работа, совершаемая над газом при уменьшении его объема?
 - г) Будет ли возрастать или уменьшаться средняя энергия частицы, отсчитанная от энергии основного состояния?
 - д) Будет ли возрастать или уменьшаться абсолютная температура газа?
7. Квазистатическое намагничивание магнитного вещества. Рассмотрим термически изолированную систему из N спинов $1/2$. Пусть магнитный момент каждого спина равен μ_0 и система помещена в магнитное поле \vec{B} . Допустим, что магнитное поле медленно увеличивается до некоторого нового значения. Не прибегая к вычислениям, ответьте на следующие вопросы:
- а) Что происходит с уровнем энергии каждого спина?
 - б) Будет ли возрастать или уменьшаться средняя энергия каждого спина?
 - в) Будет ли положительной или отрицательной работа, совершаемая над системой при возрастании магнитного поля?
 - г) Будет ли возрастать или уменьшаться энергия спина, отсчитанная от энергии основного состояния?
 - д) Будет ли возрастать или уменьшаться абсолютная температура системы?
8. Число состояний в системе спинов. Система, состоящая из N спинов $1/2$ с магнитным моментом каждого спина μ_0 помещена во внешнее магнитное поле \vec{B} . Система имеет макроскопические размеры и N порядка числа Авогадро. Энергия системы равна $E = -(n - n')\mu_0 B$, где n и n' — числа магнитных моментов, направленных по полю и против поля соответственно.
- а) Вычислите для этой системы спинов число состояний $W(E)$, которые лежат в небольшом интервале энергий от E до $E + \delta E$. Имеется в виду, что δE очень велико по сравнению с энергией отдельных спинов, т. е. $\delta E \gg \mu_0 B$.
 - б) Найдите точное выражение для $\ln W$ в зависимости от E . Так как и n и n' очень велики, используйте для вычисления $n!$ и $n'!$ приближение $\ln n! \approx n \ln n - n$. Покажите, что с очень хорошей точностью

$$\ln(W(E)) = N \ln(2N) - \frac{1}{2}(N - E') \ln(N - E') - \frac{1}{2}(N + E') \ln(N + E'),$$

где

$$E' = \frac{E}{\mu_0 B}.$$

в) Нарисуйте в общих чертах ход $\ln(W)$ в зависимости от E . Заметьте, что $W(E)$ не растет монотонно с увеличением E . Причина в том, что система спинов имеет не только самое низкое состояние энергии $E = -N\mu_0 B$, но и самое высокое $E = N\mu_0 B$. С другой стороны, во всех обычных системах, где мы не игнорируем кинетическую энергию частиц (как это происходит в случае спинов), верхнего предела для кинетической энергии системы не существует.

9. Пусть $W(E) = CE^N$, где C — константа. Найти энергию как функцию температуры.
10. Оценить относительную ошибку, возникающую при использовании $\ln(W_1 W_2)_{max}$ вместо $\ln(W(N, E))$ при вычислении энтропии составной спиновой системы с $N_1 = 10^{22}$, $N_2 = 10$ и $E = 0$ ($N = N_1 + N_2$).

3.7.3. Вероятности и энтропия

1. Почему малы вероятности больших флуктуаций?
2. В чем заключается аномальный характер спиновой системы?
3. Чему равно значение энтропии на один спин $S = 1$ в пределе бесконечно больших температур?
4. Какая отрицательная температура является наиболее горячей?
5. Рассмотрите пример из раздела 3.2.1.
 - Найдите для 6 молекул вероятности наблюдения определенного числа молекул в правой и левой половине сосуда.
 - Во сколько раз отличаются вероятности распределения 3-3 и 3-4; 3-3 и 0-6?
6. Рассмотрите пример из раздела 3.2.1. Пусть число молекул N — четно.
 - Найдите для N молекул вероятности наблюдения определенного числа молекул n в правой половине сосуда.
 - Покажите, что максимальное значение вероятности соответствует $n = N/2$. Для этого найдите отношение вероятности для $n = N/2$ и $n = N/2 - k$, где k — некоторая величина.
 - Для числа молекул 10^2 , 10^6 и 10^{23} найдите отношение вероятности равномерного распределения молекул к вероятности распределения, отклоняющегося от равномерного на 0,1%.
7. Пусть в примере из раздела 3.2.1 число молекул велико ($N \gg 1$).
 - Рассмотрите состояния системы вблизи положения равновесия, в котором k молекул перелетели из одной половины сосуда в другую ($k \ll N$). Найдите выражение для энтропии системы и, воспользовавшись формулой Стирлинга (П.4), получите зависимость $S(k)$.

— Оцените вероятность отклонения системы от положения равновесия для $k = 10^{-5}N$. Учтите, что $P \propto \Gamma/\Gamma_0 \propto e^{(S-S_0)/kT}$.

8. Пусть объем идеального газа, состоящего из N атомов, удваивается при условии, что его энергия не изменяется. Каково в этом случае будет изменение энтропии идеального газа?

3.7.4. Статистические основы термодинамики

1. Перечислите свойства химического потенциала.
2. Какие величины не флуктуируют в микроканоническом ансамбле?
3. Равновесие при механическом контакте. По определению две системы находятся в механическом контакте, если при изменении их объемов V_1, V_2 выполняется ограничение $V_1 + V_2 = V = const$. Показать, что при равновесии для двух систем, находящихся в тепловом и механическом контакте, $p_1 = p_2$.
4. Показать, что при приближении системы к равновесию частицы стремятся переходить из области с более высоким значением химического потенциала μ в область с меньшим значением μ .

4. Статистика уровней энергии равновесных систем

4.1. Равновесные системы

Изолированные системы встречаются достаточно редко, поэтому более важным является случай системы, находящейся в равновесии другого рода, например в тепловом или диффузном равновесии с окружающей средой. Примерами таких равновесий являются:

- тепловое равновесие — система обменивается энергией с окружающей средой так, что выравниваются температуры;
- диффузное равновесие — система обменивается частицами с окружающей средой так, что выравниваются химические потенциалы (концентрации);
- механическое равновесие — границы системы изменяются под действием окружающей среды так, что выравниваются механические силы или давления.

Параметры системы, определяемые ее окружением будем называть внешними параметрами, например температура — внешний параметр при тепловом равновесии с окружающей средой. Параметры системы, которые приходят в равновесие внутри системы (в соответствии с внешними параметрами) будем называть внутренними.

В предыдущем разделе мы рассмотрели микроканонический ансамбль, внешними параметрами которого являются число частиц, объем и энергия (N, V, E), внутренними параметрами такой системы являются энтропия S , температура, химический потенциал, давление (T, μ, P).

В микроканоническом ансамбле все состояния имели одинаковую вероятность, т.е. имели одинаковую частоту появления. Как определить частоту появления состояния системы, если системы не изолирована? Для ответа на этот вопрос рассмотрим общие принципы построения термодинамического ансамбля.

4.2. Построение канонических ансамблей

Рассмотрим большую изолированную систему с энергией E_0 , числом частиц N_0 и объемом V_0 , состоящую двух частей, как показано на рис.

4.1. Небольшую часть, представляющую для нас интерес, будем называть телом. Другую, значительно большую часть, будем называть резервуаром или средой. Для примера рассмотрим случай, когда тело имеет постоянный объем V , а также тело и резервуар находятся в тепловом и диффузионном контакте друг с другом (они обмениваются энергией и частицами). Этот случай реализуется при равновесии двух разнородных фаз, например на границе пар – жидкость.

Тепловой и диффузионный контакт означает, что температура тела равна температуре резервуара и химический потенциал тела — химическому потенциалу резервуара. В этом случае тело имеет внешние параметры (V, T, μ) . Еще раз подчеркнем, что резервуар способен передать телу любое количество энергии и любое количество частиц без существенных изменений в нем самом. Это означает, что величины энергии и числа частиц в теле может принимать любые значения без ограничений, тогда как средняя энергия резервуара и число частиц в нем остаются практически без изменений примерно равными E_0 и N_0 . Например, для газа, находящегося в комнате, резервуаром может служить вся атмосфера Земли.

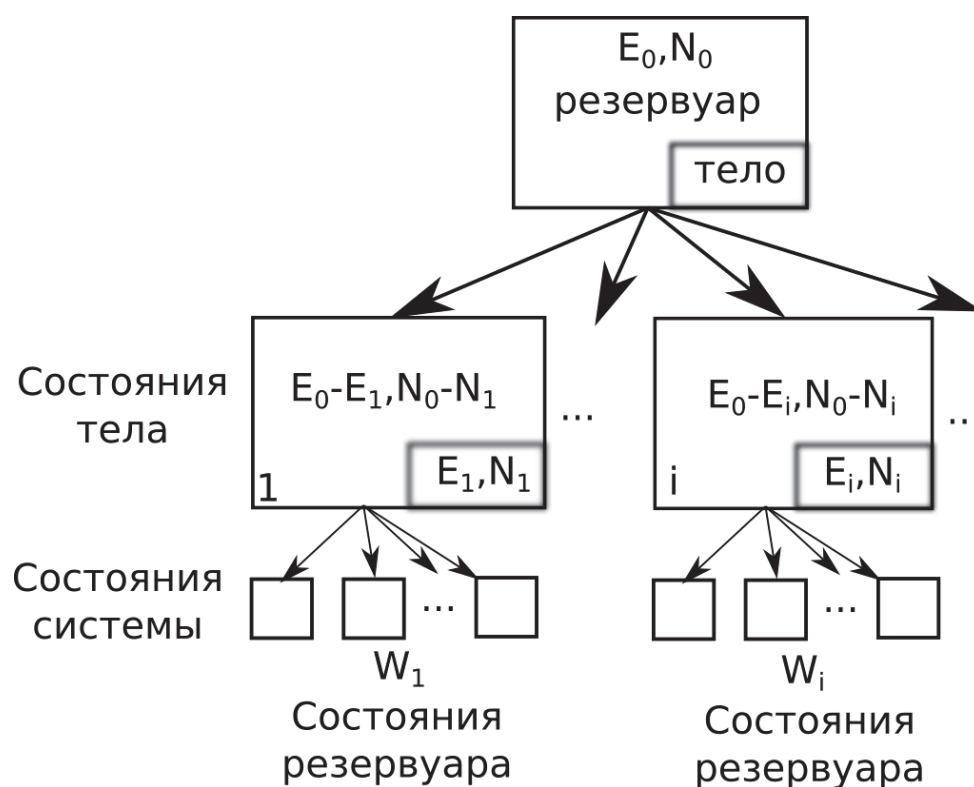


Рис. 4.1. Построения канонического ансамбля

Рассмотрим, как показано на рисунке 4.1, все возможные состояния тела, в которых оно обладает энергией E_i и числом частиц N_i . Попробуем отыскать вероятность того, что тело находится в состоянии с энергией

E_1 и числом частиц N_1 . Для этого рассмотрим все возможные состояния резервуара, допустимые для данного состояния тела. Пусть для 1-го состояния тела возможно W_1 состояний резервуара, для 2-го — W_2 , для i -го — W_i , и т.д. (см. рисунок 4.1). Тогда полное число состояний всей системы $W = \sum_i W_i$, и они все имеют равную вероятность, согласно предположению о равной вероятности состояний для изолированной системы (тело и резервуар). Отсюда следует, что вероятность реализации состояния i равна

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i}, \quad (4.1)$$

где W_i — число состояний резервуара при i -м состоянии тела.

4.3. Энтропия тела

Найдем энтропию тела, находящегося в контакте с резервуаром. Для этого, в силу аддитивности энтропии, из энтропии всей системы нужно вычесть энтропию резервуара:

$$S = S_0 - S_p.$$

В данном случае, в отличие от (4.4), тело может иметь разные состояния, т.е. нужно учесть все возможные конфигурации системы. Энтропия резервуара для определенного состояния тела

$$S_{pi} = k \ln(W_i)$$

должна быть усреднена по разным состояниям i :

$$S_p = k \sum_i P_i \ln(W_i).$$

Вспомним, что полное число состояний всей системы равно $\sum_i W_i$, т.е. энтропия всей системы равна

$$S_0 = k \ln \left(\sum_i W_i \right),$$

а

$$P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \rightarrow W_i = P_i \left(\sum_i W_i \right).$$

Для энтропии тела имеем:

$$\begin{aligned}
 S &= S_0 - S_p = k \ln \left(\sum_i W_i \right) - k \sum_i P_i \ln \left(P_i \sum_i W_i \right) = \\
 &= k \ln \left(\sum_i W_i \right) - k \sum_i P_i \ln \left(\sum_i W_i \right) - k \sum_i P_i \ln(P_i) = \\
 &= -k \sum_i P_i \ln(P_i). \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

Формула

$$\boxed{S = -k \sum_i P_i \ln(P_i)} \quad (4.3)$$

позволяет определить энтропию тела, находящегося в равновесии с резервуаром.

Легко заметить, что эту формулу можно применять для любых форм равновесия, например для микроканонического распределения со статистическим весом W получаем формулу Больцмана:

$$S = -k \sum_i P_i \ln(P_i) = -k \sum_i \frac{1}{W} \ln\left(\frac{1}{W}\right) = k \ln W.$$

4.4. Большой канонический ансамбль (T, V, μ)

Для определения вероятности P_i в по соотношению (4.1), найдем статистический вес W_i состояния резервуара в случае, когда тело имеет фиксированное состояния (E_i, N_i) . Статистический вес состояния резервуара связан с энтропией резервуара соотношением

$$S_{pi} = k \ln(W_i). \quad (4.4)$$

Считая резервуар очень большим, можно ограничиться линейным приближением для изменения его параметров вблизи (E_0, N_0) , тогда:

$$dS_{pi} = \frac{1}{T} dE_p - \frac{\mu}{T} dN_p.$$

Учитывая, что для резервуара $E_p = E_0 - E_i$ и $N_p = N_0 - N_i$, получим

$$d(k \ln(W_i)) = \frac{1}{T} d(E_0 - E_i) - \frac{\mu}{T} d(N_0 - N_i) = -\frac{1}{T} dE_i + \frac{\mu}{T} dN_i = d\left(\frac{\mu N_i - E_i}{T}\right)$$

и

$$W_i = W_0 e^{\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)}, \quad (4.5)$$

где W_0 — константа интегрирования, равная статистическому весу резервуара в состоянии, когда тело находится в состоянии ($E_i = 0, N_i = 0$), а резервуар находится в состоянии ($E_p = E_0, N_p = N_0$), т.е. W_0 одинаковая для абсолютно всех состояний системы.

Вероятность обнаружить тело в состоянии i с (E_i, N_i) задается соотношением, известным как распределение Гиббса:

$$P_i = \frac{W_0 e^{\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)}}{\sum_i \left(W_0 e^{\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)}\right)} = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)}, \quad (4.6)$$

где величина

$$\tilde{Z} = \sum_i \left(e^{\frac{\mu N_i - E_i}{kT}} \right) \quad (4.7)$$

называется большой статистической суммой. Так как в статистической сумме нужно учитывать все состояния i , т.е. все комбинации N и E , то ее обычно переписывают в виде

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_{E_i^{(N)}} e^{\frac{-E_i^{(N)}}{kT}} \right), \quad (4.8)$$

где суммы берутся по количеству частиц в системе N и по энергиям N -частичной системы $E_i^{(N)}$.

4.5. Большой канонический ансамбль (способ 2)

Возможен второй способ построения канонического ансамбля. Рассмотрим макроскопическую изолированную систему с постоянной полной энергией E_0 и полным числом частиц N_0 . Разобьем систему на большое число отдельных подсистем, которые находятся в тепловом и диффузном равновесии друг с другом (большой канонический ансамбль). У всех подсистем одинаковые (V, T, μ). Энергии подсистем и число частиц в них могут флуктуировать и принимать различные значения.

Рассмотрим все возможные состояния одной подсистемы (E_1, N_1), (E_2, N_2), ... (E_i, N_i) ..., где перебираются все возможные комбинации энергии и

числа частиц. Пусть W_i — статистический вес (вырожденность) состояния (E_i, N_i) . Тогда вероятность пребывания в нем равна

$$P_i \propto W_i = \frac{1}{A} W_i, \quad (4.9)$$

где A — нормировочная постоянная, такая, чтобы вероятность нахождения отдельной подсистемы в каком либо состоянии была равна 1:

$$\sum_i P_i = 1. \quad (4.10)$$

Т.к. все подсистемы абсолютно одинаковы (имеют одинаковые V, T, μ), и число их очень велико, то можно считать, что вероятность P_i определяет не только состояние отдельной системы, но и долю подсистем в системе, находящихся в состоянии i . Таким образом мы перешли от рассмотрения одной подсистемы к рассмотрению ансамбля подсистем. Полная энергия системы — среднее по ансамблю:

$$\sum_i P_i E_i = E_0, \quad (4.11)$$

полное число частиц —

$$\sum_i P_i N_i = N_0. \quad (4.12)$$

Энтропия подсистемы в состоянии (E_i, N_i) равна $S_i = k \ln(W_i)$. Тогда значение энтропии полной системы можно записать как среднее по всем состояниям подсистем:

$$S = \sum_i P_i k \ln(W_i) = k \sum_i P_i (\ln(P_i) + \ln A) = k \sum_i P_i \ln(P_i) + k \ln(A), \quad (4.13)$$

где мы учли (4.10). Найдем P_i из условия того, чтобы энтропия совокупной системы было максимальна при ограничениях (4.10, 4.11, 4.12).

Воспользуемся методом множителей Лагранжа:

$$M = k \sum_i P_i \ln(P_i) + k \ln(A) + \alpha \left(\sum_i P_i - 1 \right) + \beta \left(\sum_i P_i E_i - E_0 \right) + \gamma \left(\sum_i P_i N_i - N_0 \right),$$

где α, β и γ — множители Лагранжа.

Найдем экстремум:

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = k(\ln(P_i) + 1) + \alpha + \beta E_i + \gamma N_i = 0 \quad (4.14)$$

Откуда получаем:

$$P_i = e^{-\left(\frac{k+\alpha+\beta E_i+\gamma N_i}{k}\right)}. \quad (4.15)$$

Для того, чтобы определить константы α , β и γ найдем энтропию системы (4.13):

$$\begin{aligned} S &= k \sum_i P_i \ln(P_i) + k \ln(A) = \sum_i P_i (-\beta E_i - \gamma N_i - k - \alpha) + \\ &+ k \ln(A) = -\beta \sum_i P_i E_i - \gamma \sum_i P_i N_i - (k + \alpha) \sum_i P_i + k \ln(A) = \\ &= -\beta E - \gamma N - (k + \alpha) + k \ln(A), \end{aligned} \quad (4.16)$$

где E , N — средние значения соответствующих величин. Сравнивая полученное выражение с термодинамическими соотношениями для энтропии, находим:

$$(k + \alpha) = k \ln(A); \quad \beta = \frac{1}{T}; \quad \gamma = -\frac{\mu}{T}. \quad (4.17)$$

Подставим найденные значения в соотношение (4.15), получаем окончательное выражение для вероятности:

$$P_i = \frac{1}{A} e^{\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)}, \quad (4.18)$$

где A определяется условием нормировки:

$$A = \sum_i e^{\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)} = \tilde{Z}.$$

Полученное выражение совпадает с вероятностью (4.6), полученной первым способом.

4.5.1. Операторная запись

В квантовой механике полученные нами результаты можно записать через операторы. В произвольном (недиагональном представлении) большой канонический ансамбль можно представить статистическим оператором

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{\frac{\mu \hat{N} - \hat{H}}{kT}},$$

где статистическая сумма вычисляется по обычному правилу:

$$\tilde{Z} = Sp(e^{\frac{\mu\hat{N}-\hat{H}}{kT}}).$$

Среднее значение физической величины находится согласно (2.20):

$$\langle \hat{A} \rangle = Sp(\hat{A}\hat{\rho}) = \frac{1}{\tilde{Z}} Sp(\hat{A}e^{\frac{\mu\hat{N}-\hat{H}}{kT}}).$$

4.5.2. Квазиклассический случай

Для классической механики функция распределения — непрерывна, поэтому суммирование в формулах выше заменяется интегрированием, согласно правилу (2.17). Тогда из формулы (4.8) можно получить функцию распределения ¹:

$$\rho(\{q_i, p_i\}, N) = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{\tilde{Z}} e^{\frac{\mu N - H(\{q_i, p_i\}, N)}{kT}},$$

где

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu N}{kT}} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} e^{\frac{-H(\{q_i, p_i\}, N)}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} \right).$$

Среднее любой величины $A(\{q_i, p_i\}, N)$ вычисляется обычным образом:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu N}{kT}} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} A(\{q_i, p_i\}, N) e^{\frac{-H(\{q_i, p_i\}, N)}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} \right).$$

4.6. Термодинамика (T, V, μ) ансамбля

После построения ансамбля можно найти все термодинамический функции системы. Проиллюстрируем нахождение термодинамических функций для (T, V, μ) ансамбля.

¹Появление множителя $1/N!$ обсуждается в разделе 5.6.1.

4.6.1. Термодинамический потенциал

Вычислим энтропию системы для вероятностей, описываемых формулой (4.6):

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_i P_i \ln(P_i) = -k \sum_i P_i \left(\frac{\mu N_i}{kT} - \frac{E_i}{kT} - \ln(\tilde{Z}) \right) = \\
 &= -\frac{\mu \sum_i P_i N_i}{T} + \frac{\sum_i P_i E_i}{T} + k \ln(\tilde{Z}) \sum_i P_i = -\frac{\mu N}{T} + \frac{E}{T} + k \ln(\tilde{Z}), \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

где $E = \sum_i P_i E_i$ — средняя энергия тела, $N = \sum_i P_i N_i$ — среднее число частиц в нем.

Получаем, что большой термодинамический потенциал связан с большой статистической суммой:

$$\boxed{\Omega = E - TS - \mu N = -kT \ln(\tilde{Z})}. \quad (4.20)$$

Это простое соотношение оказывается полезным в теории реальных, неидеальных, газов.

Минимум Ω определяет положение равновесия системы в случае фиксированных внешних параметров (T, V, μ) , поэтому остальные термодинамические параметры будут выражаться через него.

4.6.2. Внутренние термодинамические параметры

Для (T, V, μ) ансамбля внутренними переменными являются (S, E, N, P) , найдем выражения для них. Воспользуемся методом «дифференцирования по параметру»:

$$\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\sum_i e^{\frac{\mu N_i - E_i}{kT}} \right) = \sum_i \left(e^{\frac{\mu N_i - E_i}{kT}} \frac{N_i}{kT} \right) = \sum_i \left(\tilde{Z} P_i \frac{N_i}{kT} \right) = \frac{\tilde{Z} N}{kT},$$

где N — среднее число частиц. Получаем

$$\boxed{N = kT \frac{\partial \tilde{Z}}{\tilde{Z} \partial \mu} = kT \frac{\partial \ln(\tilde{Z})}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}}. \quad (4.21)$$

Аналогично найдем производную \tilde{Z} по второму параметру — температуре:

$$\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial T} = \sum_i \left(e^{\frac{\mu N_i - E_i}{kT}} \cdot \frac{E_i - \mu N_i}{kT^2} \right) = \sum_i \left(\tilde{Z} P_i \frac{E_i - \mu N_i}{kT^2} \right) = \tilde{Z} \frac{E - \mu N}{kT^2},$$

где N — среднее число частиц, E — средняя энергия. Для средней энергии получаем:

$$E - \mu N = kT^2 \frac{\partial \tilde{Z}}{\tilde{Z} \partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln(\tilde{Z})}{\partial T}.$$

С помощью (4.21) можно найти выражение для энергии системы:

$$E = kT^2 \frac{\partial(-\Omega/kT)}{\partial T} + \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (4.22)$$

Энтропия определяется после подстановки в выражение (4.20) величин N и E :

$$S = \frac{E - \Omega - \mu N}{T} = - \frac{\partial \Omega}{\partial T}. \quad (4.23)$$

Для определения давления вспомним, что $\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V$, тогда

$$p = - \frac{\Omega}{V}. \quad (4.24)$$

Эти выражения повторяют термодинамические соотношения, что показывает согласованность статистического и термодинамического подходов.

4.7. Канонический ансамбль ($N, V, T,$)

Кроме большого канонического ансамбля часто используется канонический ансамбль. Этот ансамбль, представляющий систему, в которой возможен обмен энергией, но не частицами. Повторяя рассуждения раздела 4.2 и вычисления раздела 4.4, легко получить, что вероятность найти систему в i -м энергетическом состоянии равна:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}, \quad (4.25)$$

где величина

$$Z = \sum_i \left(e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \right) \quad (4.26)$$

называется канонической или просто статистической суммой. Полученное распределение называется распределением Больцмана.

Легко заметить, что статистическая сумма в случае системы с постоянным числом частиц имеет такой же смысл, как и большая статистическая сумма в случае открытой системы.

Также можно найти связь между статистическими суммами:

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{\nu} e^{-\frac{E_{\nu}}{kT}} \right) e^{\frac{\mu n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n e^{\frac{\mu n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \lambda^n, \quad (4.27)$$

где активность λ определяется соотношением:

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (4.28)$$

Можно найти обратное соотношение:

$$Z_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n \tilde{Z}}{\partial \lambda^n} \right)_{\lambda=0}. \quad (4.29)$$

4.7.1. Квантовая и классическая форма записи

Формулы для статистических операторов и квазиклассического случая аналогичны полученным ранее формулам большого ансамбля:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} = \frac{1}{Z} \sum_i |E_i\rangle e^{-\frac{E_i}{kT}} \langle E_i|,$$

где статистическая сумма вычисляется по обычному правилу:

$$Z = Sp(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Среднее значение физической величины находится согласно (2.20):

$$\langle \hat{A} \rangle = Sp(\hat{A} \hat{\rho}) = \frac{1}{Z} Sp(\hat{A} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}) = \frac{1}{Z} \sum_i A_{ii} e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Для классической механики функция распределения записывается как¹:

$$\rho(\{q_i, p_i\}) = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(\{q_i, p_i\})}{kT}},$$

где

$$Z = \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(\{q_i, p_i\})}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}}.$$

Среднее физической величины $A(\{q_i, p_i\})$ вычисляется обычным образом:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} A(\{q_i, p_i\}) e^{-\frac{H(\{q_i, p_i\})}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}}.$$

¹Появление множителя $1/N!$ обсуждается в разделе 5.6.1.

4.7.2. Термодинамика (N, V, T) ансамбля

Ориентируясь на раздел 4.6, можно построить термодинамический потенциал системы с внешними параметрами (N, V, T) . Для этой системы потенциалом является свободная энергия Гельмгольца:

$$F = E - TS = -kT \ln(Z). \quad (4.30)$$

Далее определяются все внутренние параметры:

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial(-F/kT)}{\partial T} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (4.31)$$

$$S = \frac{E - F}{T} = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (4.32)$$

Термодинамическое тождество позволяет найти:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (4.33)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}, \quad (4.34)$$

4.8. Изотермо-изобарический ансамбль (N, P, T)

Часто условия для системы определяются тепловым и механическим равновесием, тогда внешними параметрами являются (N, P, T) . Запишем основные формулы для этого случая, а их вывод вы можете провести самостоятельно, повторяя рассуждения раздела 4.2 и вычисления раздела 4.4. Вероятность найти систему в i -м энергетическом состоянии равна:

$$P_i = \frac{1}{Z^*} e^{\left(\frac{-E_i - pV_i}{kT}\right)}, \quad (4.35)$$

где величина

$$Z^* = \sum_i \left(e^{\frac{-E_i - pV_i}{kT}} \right) \quad (4.36)$$

является статистической суммой для данного ансамбля.

Термодинамический потенциал — свободная энергия Гиббса:

$$G = E - TS + pV = -kT \ln(Z^*). \quad (4.37)$$

Термодинамические соотношения для (N, V, T) ансамбля определяются следующими формулами:

$$V = \frac{\partial G}{\partial p}; \quad (4.38)$$

$$E = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p}; \quad (4.39)$$

$$S = \frac{E + pV - G}{T} = -\frac{\partial G}{\partial T}; \quad (4.40)$$

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad (4.41)$$

4.9. Задания

4.9.1. Примеры решения задач

1. Рассмотрим вещество, состоящее из атомов со спином $1/2$ и магнитным моментом μ_0 . Этот момент вызван существованием в оболочке атома неспаренного электрона и поэтому его величина имеет порядок магнетона Бора, т.е. $\mu_0 \approx 10^{-23}$ Дж/Тл. В опытах по рассеянию частиц на атомах часто бывает необходимо иметь мишень, в которой атомы поляризованы в данном направлении. Этого можно достичь с помощью сильного магнитного поля B и охлаждения вещества до достаточно низкой температуры. В обычных лабораторных условиях трудно получить магнитное поле больше 5 Тл. Найдите абсолютную температуру T , при которой число атомных магнитных моментов, направленных параллельно полю, будет по крайней мере в три раза больше числа моментов, имеющих противоположное направление. Выразите ответ через отношение T/T_k , где T_k — комнатная температура.

Решение

Энергия спинов, ориентированных по полю равна $E_+ = -\mu_0 B$, ориентированных против поля — $E_- = \mu_0 B$. Вероятности появления соответствующих состояний равны

$$P = A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right),$$

тогда

$$3 = \frac{P_+}{P_-} = \exp\left(\frac{-E_+ + E_-}{kT}\right) = \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT}\right).$$

$$T = \frac{2\mu_0 B}{k \ln(3)} \approx \frac{2 \cdot 10^{-23} \cdot 5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1,1} \approx 6,6 \text{ K},$$

$$\frac{T}{T_k} \approx \frac{6,6}{300} = 0,022.$$

2. Масса и коэффициент упругости гармонического осциллятора таковы, что классическая угловая частота колебаний равна ω . При квантовомеханическом описании такой осциллятор характеризуется последовательностью дискретных состояний, обладающих энергией

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega.$$

Квантовое число n , обозначающее эти состояния, может принимать все целые значения $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Примером гармонического осциллятора может служить атом в кристаллической решетке твердого тела, находящегося при температуре T , колеблющийся около своего положения равновесия.

а) Воспользовавшись определением, вычислите статистическую сумму Z такого осциллятора.

б) Найдите выражение для средней энергии осциллятора.

г) Чему равна средняя энергия в случае малых температур ($kT \ll \hbar\omega$)?

д) Чему равна средняя энергия в случае больших температур ($kT \gg \hbar\omega$). Как это значение зависит от T ? от ω ?

Решение

а) По определению

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)^n.$$

Воспользуемся формулой суммы геометрической прогрессии: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ для $x < 1$. Получаем

$$Z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}.$$

б) Воспользуемся соотношением (4.31) для определения средней энергии:

$$\begin{aligned} E &= kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \left[-\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) \right]}{\partial T} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} - kT^2 \frac{\partial [\ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})]}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} = \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \left(1 + \frac{2e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \right). \quad (4.43)$$

в) Для $kT \ll \hbar\omega$ получаем $e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 0$, тогда

$$E \approx \frac{\hbar\omega}{2}.$$

г) Для $kT \gg \hbar\omega$ получаем $e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 - \frac{\hbar\omega}{kT}$, тогда

$$E \approx \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{2 - \frac{\hbar\omega}{kT}}{\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) = kT - \frac{\hbar\omega}{2}.$$

3. Найти статсумму, свободную энергию, энтропию, энергию и теплоемкость для одномерной модели Изинга, описываемой гамильтонианом $H = -J \sum_n \sigma_n \sigma_{n+1}$, где σ_n принимает два возможных значения, $+1$ и -1 .

Решение

Статистическая сумма системы, содержащей N спинов имеет вид:

$$Z_N = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N = \pm 1} e^{\frac{J \sum \sigma_n \sigma_{n+1}}{kT}} = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N = \pm 1} \prod_{n=1}^{N-1} e^{\frac{J \sigma_n \sigma_{n+1}}{kT}}. \quad (4.44)$$

Заметим, что σ_N присутствует в сумме один раз, поэтому выделим его и вынесем множитель за знак суммирования:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{N-1} = \pm 1} \sum_{\sigma_N = \pm 1} \prod_{n=1}^{N-2} e^{\frac{J \sigma_n \sigma_{n+1}}{kT}} e^{\frac{J \sigma_{N-1} \sigma_N}{kT}} = \\ &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{N-1} = \pm 1} \prod_{n=1}^{N-2} e^{\frac{J \sigma_n \sigma_{n+1}}{kT}} \left(e^{\frac{J \sigma_{N-1}}{kT}} + e^{-\frac{J \sigma_{N-1}}{kT}} \right). \end{aligned} \quad (4.45)$$

Обратите внимание, что скобка в последнем выражении не зависит от знака σ_{N-1} , поэтому для $\sigma_{N-1} = \pm 1$ она равна $2 \operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right)$. После выноса константы из суммы получим рекуррентное соотношение:

$$Z_N = 2 \operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right) \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_{N-1} = \pm 1} \prod_{n=1}^{N-2} e^{\frac{J \sigma_n \sigma_{n+1}}{kT}} = 2 \operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right) Z_{N-1}.$$

Из условия $Z_2 = 2 \operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right)$ получим общий вид статистической суммы

$$Z_N = 2^N \left(\operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right) \right)^{N-1}.$$

Дальше действуем по стандартной схеме, описанной в разделе 4.7.2:

$$F = -kT \ln(Z) = -NkT \ln(2) - (N-1)kT \ln \left(\operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right) \right).$$

$$\begin{aligned} E &= kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = (N-1)kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right) \right) = \\ &= -J(N-1) \operatorname{th} \left(\frac{J}{kT} \right). \end{aligned}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln(2) + (N-1)k \ln \left(\operatorname{ch} \left(\frac{J}{kT} \right) \right) - (N-1) \frac{J}{T} \operatorname{th} \left(\frac{J}{kT} \right).$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{J^2}{kT^2} (N-1) \operatorname{ch}^{-2} \left(\frac{J}{kT} \right).$$

4. Флуктуации концентрации. В системе, находящейся в диффузионном контакте с резервуаром, число частиц не постоянно.

а) Показать, что

$$\langle N^2 \rangle = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}} \frac{\partial^2 \tilde{Z}}{\partial \mu^2}.$$

б) Найти σ_N^2 .

в) Показать, что σ_N^2 можно переписать в виде

$$\sigma_N^2 = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}.$$

Решение

а) Вспомним, что $\langle N \rangle$ связано с производной большой статистической суммы (4.21):

$$\langle N \rangle = \frac{kT}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu}.$$

Воспользуемся тем же приемом для определения $\langle N^2 \rangle$. Найдем вторую производную от большой статистической суммы (вычисление первой производной см. при выводе формулы (4.21)):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{Z}}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \left(\sum_i e^{\frac{\mu N_i - E_i}{kT}} \right) = \sum_i \left(e^{\frac{\mu N_i - E_i}{kT}} \left(\frac{N_i}{kT} \right)^2 \right) = \\ &= \sum_i \left(\tilde{Z} P_i \left(\frac{N_i}{kT} \right)^2 \right) = \frac{\tilde{Z} \langle N^2 \rangle}{(kT)^2}. \end{aligned}$$

Отсюда получаем искомое соотношение

$$\langle N^2 \rangle = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}} \frac{\partial^2 \tilde{Z}}{\partial \mu^2}.$$

б) Среднеквадратичное отклонение найдем через соотношение

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}} \frac{\partial^2 \tilde{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}^2} \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} \right)^2.$$

в) Вычислим производную:

$$kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{kT}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} \right) = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}} \frac{\partial^2 \tilde{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}^2} \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} \right)^2 = \sigma_N^2.$$

Видим, что полученное соотношение совпадает с предыдущим, т.е. формула в условии задачи верна.

4.9.2. Каноническое распределение

1. Резонансное поглощение, вызванное магнетизмом ядра. Некоторое количество воды помещено во внешнее магнитное поле B . Спин каждого протона может быть направлен либо «вверх», либо «вниз», и поэтому он может находиться в двух возможных состояниях с энергиями $\pm \mu_0 B$. Предположим, что мы возбудили радиочастотное магнитное поле, частота ν которого такова, что выполняется условие резонанса

$h\nu = 2\mu_0 B$, где $2\mu_0$ — разность энергий двух возможных состояний протонов, а h — постоянная Планка. Высокочастотное поле вызывает переходы между этими двумя состояниями, причем для протонов вероятности переходов из состояния «вверх» в состояние «вниз» и обратно равны. Поэтому величина энергии, поглощенная протонами из высокочастотного поля, пропорциональна разности между числами протонов в двух состояниях. Предположим, что абсолютная температура равна и протоны находятся в состоянии, очень близком к тепловому равновесию. Как будет зависеть от T поглощающая способность воды? Воспользуйтесь приближением, основанном на том, что μ_0 настолько мало, что $\mu_0 B \ll kT$.

2. Средняя энергия вращения двухатомной молекулы. В классической механике кинетическая энергия двухатомной молекулы, вращающейся вокруг оси, перпендикулярной к линии, соединяющей оба атома, равна

$$E = \frac{J^2}{2A},$$

где J — момент количества движения, и A — момент инерции молекулы. При квантовомеханическом описании мы имеем следующие дискретные значения энергии:

$$E = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A},$$

Здесь квантовое число j определяет величину момента количества движения J . Это число может принимать следующие значения:

$$j = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Каждому значению j соответствует $(2j+1)$ допустимых квантовых состояний, отвечающих различным ориентациям в пространстве вектора момента количества движения J .

Предположим, что двухатомная молекула находится в газе, находящемся в тепловом равновесии при температуре T . Выполните следующие вычисления, необходимые для получения средней энергии вращения двухатомной молекулы:

- а) Найдите статистическую сумму Z . (Обратите внимание на то, что эта сумма содержит члены, соответствующие каждому индивидуальному состоянию молекулы.) Для большинства двухатомных молекул при комнатной температуре выполняется условие $kT \gg \hbar^2/2A$. Покажите, что в этом случае сумму Z можно заменить интегралом, используя $u = j(j+1)$ в качестве непрерывной переменной.

- б) Используйте общую формулу для вычисления средней энергии вращения двухатомной молекулы в указанном интервале температур.
3. Средняя энергия магнитного момента. Рассмотрим единственный спин, равный $1/2$, находящийся в контакте с тепловым резервуаром при абсолютной температуре T . Спин обладает магнитным моментом μ_0 и находится во внешнем магнитном поле B .
- а) Вычислите статистическую сумму Z для полного спина.
- б) Воспользуйтесь полученным значением Z и общей формулой (4.31), чтобы вычислить зависимость средней энергии спина от температуры и поля B .
- в) Покажите, что полученное значение удовлетворяет выражению

$$\langle E \rangle = -\langle \mu \rangle B,$$

где среднее значение составляющей магнитного момента

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right).$$

4. Кристаллическая решетка, содержащая N атомов, имеет $N' \sim N$ междоузлий. Энергия, необходимая для перехода атома в междоузельное положение (дефекты Френкеля), равна $\varepsilon \gg kT$. Найти число n атомов ($n \ll N$) в междоузлиях при температуре T .
5. Рассмотрим кристалл, состоящий из N атомов. Возможны два типа расположения атомов: нормальное расположение и расположение в междоузлиях. Допустим, что существует одинаковое число (N) обоих видов расположений, но что энергия, приходящаяся на атом, при расположении в междоузлиях больше на величину ε , чем при нормальном расположении. Поэтому при $T = 0$ все атомы будут иметь нормальное расположение. Показать, что при температуре T число атомов (n), расположенных в междоузлиях, равно

$$n = N e^{-\varepsilon/2kT},$$

если $n \ll N$. Здесь следует воспользоваться тем фактом, что в состоянии равновесия при постоянных объеме и температуре свободная энергия Гельмгольца минимальна.

6. Найти в кристаллической решетке, содержащей N атомов, среднее число n дефектов типа Шоттки (вакансии, образуемые при перемещении атомов на поверхность). Энергия, необходимая для перемещения одного атома, равна $\varepsilon \gg kT$.
7. Найти среднюю длину молекулы, состоящей из N элементов длины, свободно вращающихся в сочленениях в трехмерном пространстве,

при данном натяжении F между ее концами и при данной температуре T .

8. Резиновый стержень, находящийся при абсолютной температуре T , одним концом жестко закреплен, к другому его концу подвешен груз w . Предположим, что стержень имеет следующую микроскопическую структуру: он состоит из полимерных цепочек, образованных из N ячеек, концы которых соединены между собой. Длина каждой ячейки a ; ячейка может быть ориентирована параллельно или антипараллельно вертикальному направлению. Получите выражение для средней длины стержня L в зависимости от w . (Следует пренебречь кинетической энергией и весом ячеек, а также любыми взаимодействиями между ними.)
9. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость классического идеального одноатомного газа, рассматривая его статистическую сумму в каноническом ансамбле.
10. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость для ультрарелятивистского газа с законом дисперсии

$$\varepsilon(p) = c|p|,$$

где c — скорость света, рассматривая его статистическую сумму в каноническом ансамбле.

11. Рассмотрим систему, состоящую из N слабо взаимодействующих частиц. Предположим, что каждая частица может находиться в одном из двух состояний, энергия которых ε_1 и ε_2 , причем $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.
 - а) Не делая подробных вычислений, постройте график зависимости средней энергии $\langle E \rangle$ системы от абсолютной температуры T . Используйте этот график для построения зависимости теплоемкости C от T (предполагая, что все внешние параметры не меняются). Покажите, что эта зависимость проходит через максимум, и оцените величину температуры, соответствующей максимуму теплоемкости.
 - б) Вычислите среднюю энергию $\langle E(T) \rangle$ и теплоемкость $C(T)$ системы. Покажите, что полученные вами выражения обладают рассмотренными в а) свойствами.

Такие случаи, когда в некотором температурном интервале имеют значение два дискретных уровня энергии, встречаются на практике. Соответствующее поведение теплоемкости носит название аномалии Шоттки.
12. Удельная теплоемкость системы спинов. Система атомов, каждый из которых имеет спин $1/2$ и магнитный момент μ_0 , помещена во внешнее магнитное поле B и находится в тепловом равновесии при температуре T . Обращая внимание только на поведение спинов, проделайте

следующее:

- а) Найдите, не производя вычислений, предельные значения средней энергии $\langle E(T) \rangle$ системы при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$.
 - б) Найдите, также без вычислений, предельные значения теплоемкости $C(T)$ в постоянном магнитном поле при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$.
 - в) Вычислите зависимость средней энергии $\langle E \rangle$ системы от температуры T . Постройте график этой зависимости.
 - г) Вычислите теплоемкости $C(E)$ системы и построьте график зависимости C от T .
13. Теплоемкость ансамбля гармонических осцилляторов. Рассмотрим ансамбль из N слабо взаимодействующих простых гармонических осцилляторов при абсолютной температуре T . Ансамбль таких осцилляторов является приближенной моделью атомов твердого тела. Пусть ω — классическая круговая частота каждого осциллятора.
- а) Воспользовавшись значением средней энергии, вычисленным в примере 2 этого раздела, найдите теплоемкость системы C при фиксированных внешних параметрах ансамбля таких осцилляторов.
 - б) Нарисуйте график зависимости теплоемкости C от абсолютной температуры T .
 - в) Чему равна теплоемкость при высоких температурах, удовлетворяющих неравенству $kT \gg \hbar\omega$?
14. Найти общие выражения для зависящей от спина части внутренней энергии, энтропии и теплоемкости системы из N частиц со спином $1/2$ в однородном магнитном поле \vec{H} .
15. Рассмотрим N частиц, каждая из которых обладает вектором магнитного момента $\vec{\mu}$. Энергия взаимодействия каждой частицы с магнитным полем \vec{H} равна $-\mu H \cos \theta$, где θ — угол между $\vec{\mu}$ и \vec{H} который, согласно классической теории, может иметь любое значение между 0 и π . Определить классическую статистическую сумму. Найти выражение для средней намагниченности в состоянии теплового равновесия при температуре T . Показать с помощью распределения Больцмана, что в неоднородном поле концентрация частиц изменяется по закону:

$$\frac{\text{sh} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)}{\left(\frac{\mu H}{kT} \right)}.$$

4.9.3. Дополнение к теории

1. Доказать, что среднее значение магнитного момента изотропного парамагнетика равно

$$M = kT \frac{\partial \ln(Z)}{\partial B},$$

а его магнитная восприимчивость в слабом магнитном поле $B \parallel z$ равна $\chi = \langle M_z^2 \rangle / kT$.

2. Из условия экстремума энтропии найти заселенности n_i стационарных состояний системы из N невзаимодействующих частиц, обладающих одинаковым энергетическим спектром. Энергия частицы в i -ом состоянии равна ε_i .
3. Пусть средние значения экстенсивных переменных x, y, z, \dots системы фиксированы и равны $x_0 = \sum x_i P_i, y_0, z_0, \dots$. Найти распределения, отвечающие максимуму энтропии при этих условиях.
4. Пусть с помощью соответствующего внешнего механического или электрического воздействия можно повысить энергию теплового резервуара на величину nE всякий раз, когда резервуар передает подсистеме квант энергии E . Здесь n — некоторый числовой множитель, положительный или отрицательный. Показать, что каноническое распределение для такой аномальной подсистемы дается формулой

$$\rho e^{-(1-n)E/kT}.$$

Надо приложить усилие, чтобы удерживать всю систему при постоянной температуре, если процесс будет идти очень долго. Это явление составляет статистическую основу эффекта Оверхаузера, состоящего в том, что поляризация ядер в магнитном поле может быть сделана больше, чем поляризация при тепловом равновесии. (Ч. Киттель [3], задача 11.1)

5. Показать, что

$$\delta Q = \sum E_i P_i$$

согласуется с определением

$$\delta Q = T dS,$$

если имеет место соотношение

$$S = - \sum P_i \ln(P_i),$$

где P_i — вероятность того, что i -е собственное состояние занято.

6. Пусть система с вероятностью P_i находится в состоянии i с энергией E_i . Кроме того, пусть эта же система обладает заданным средним значением энергии, которое мы обозначим через E . Показать, что если энтропия определяется соотношением

$$S = - \sum P_i \ln(P_i),$$

то она максимальна, если вероятности P_i задаются каноническим распределением.

4.9.4. Большое каноническое распределение

1. Если \tilde{Z}_i — большая сумма для i -й системы, а \tilde{Z}_j — большая сумма для независимой j -й системы, где i -я и j -я системы находятся в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром при температуре T , обладающим химическим потенциалом μ , то $\tilde{Z} = \tilde{Z}_i \tilde{Z}_j$ является большой суммой объединенной i -й и j -й систем.
2. Написать большое каноническое распределение и большую статсумму с использованием обозначения λ для абсолютной активности.
3. Как выглядит большое каноническое распределение для двухкомпонентной системы?
4. Вывести большое каноническое распределение для случая, когда имеется смесь молекул нескольких различных родов.
5. Большая статсумма системы известна как функция (T, V, μ) . Найти среднюю энергию и среднее число частиц в системе.
6. Большая сумма для двухуровневой системы.
 - а) Рассмотреть систему, которая может быть либо «пустой» при нулевой энергии, либо может содержать одну частицу в любом из двух состояний: одном с нулевой энергией, другом с энергией ε . Показать, что большая сумма для этой системы имеет вид

$$\tilde{Z} = 1 + \lambda + \lambda e^{(-\varepsilon/kT)}.$$

Наше предположение исключает возможность того, что одна частица может одновременно оказаться в каждом из этих состояний.

- б) Показать, что тепловое среднее числа частиц в системе равно

$$\langle N \rangle = \frac{\lambda + \lambda e^{(-\varepsilon/kT)}}{\tilde{Z}}.$$

- в) Показать, что тепловое среднее числа частиц в состоянии с энергией

ε равно

$$\langle N(\varepsilon) \rangle = \frac{\lambda e^{(-\varepsilon/kT)}}{\tilde{Z}}.$$

г) Найти выражение для средней тепловой энергии системы.

д) Предполагая, что каждое состояние может быть одновременно занято одной частицей, показать справедливость соотношения

$$\tilde{Z} = 1 + \lambda + \lambda e^{(-\varepsilon/kT)} + \lambda^2 e^{(-\varepsilon/kT)} = (1 + \lambda)(1 + \lambda e^{(-\varepsilon/kT)}).$$

Заметим, что поскольку \tilde{Z} можно представить в виде такого произведения, оба состояния действительно независимы друг от друга.

4.9.5. Флуктуации

1. Флуктуация энергии в системе, находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Рассмотрим произвольную систему, находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при абсолютной температуре T . Используя соотношение для средней энергии (4.31), получите следующие соотношения.

а) Выразите $\langle E^2 \rangle$ через Z , точнее, через $\ln(Z)$.

б) Используя соотношение $\sigma_E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ (см. раздел 2.3.3), покажите, что дисперсия энергии равна

$$\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta},$$

где $\beta = (kT)^{-1}$.

в) Покажите, что стандартное отклонение σ_E энергии можно весьма общим образом выразить через теплоемкость C системы (при фиксированных внешних параметрах):

$$\sigma_E = T\sqrt{kC}.$$

г) Пусть рассматриваемая система является идеальным одноатомным газом, состоящим из N атомов. Воспользуйтесь результатом пункта в), чтобы выразить относительную флуктуацию $\sigma_E/\langle E \rangle$ через N .

2. Доказать тождества:

$$\langle E^n \rangle = \left(\langle E \rangle + \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \right)^{n-1} \langle E \rangle,$$

$$\langle \Delta E^{n+1} \rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \langle \Delta E^n \rangle + n \langle \Delta E^{n-1} \rangle \tau^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \tau},$$

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial \tau} = \frac{1}{\tau^2} \langle \Delta A \Delta E \rangle,$$

$$\left(\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial a} \right)_\tau = \left\langle \frac{\partial A}{\partial a} \right\rangle - \frac{1}{\tau} \left\langle \Delta A \frac{\partial \Delta E}{\partial a} \right\rangle,$$

где E — энергия системы, $\tau = kT$, $\Delta E = E - \langle E \rangle$, A — произвольная динамическая величина, $\Delta A = A - \langle A \rangle$, a — внешний параметр системы.

5. Статистика частиц, идеальные газы

5.1. Одночастичные и многочастичные состояния

Ранее мы рассматривали энергетические уровни и состояния всей системы, содержащей N частиц. Мы получили вероятность заселенности разных уровней в соответствии с выбранными условиями: изолированная система — равномерная заселенность уровней (микроканонический ансамбль), изотермические условия — заселенность уровней определяется фактором Больцмана $e^{-E_i/kT}$ (канонический ансамбль), изотермические условия и обмен веществом — заселенность уровней определяется фактором Гиббса $e^{(\mu N - E_i)/kT}$ (большой канонический ансамбль).

Рассмотрим важный частный случай, когда не нужно искать энергетические уровни всей системы E_i , а достаточно рассмотреть уровни всего одной частицы ε_ν . Это случай идеального газа или случай слабо взаимодействующих частиц. Если частица не взаимодействует с окружением, то её энергетические уровни — это уровни изолированной частицы. Если таких частиц N , то энергетические уровни системы не меняются, а на каждый уровень может заселиться разное число частиц, т.е. кроме фактора Больцмана/Гиббса мы должны учесть фактор заселенности.

Подчеркнем еще раз, что каждый энергетический уровень ε_ν является состоянием в одночастичной задаче, а не состоянием всей системы N взаимодействующих частиц, поскольку каждый уровень описывается решением уравнения Шредингера для одной частицы. Если взаимодействие между частицами существенно, то построение N -частичного состояния путем наложения N одночастичных (по одной для каждой частицы) не будет хорошим приближением. В данном случае нужно честно решать многочастичную задачу.

Отметим, что «идеальный газ» — это не только газ, в привычном нам смысле, но любая система частицы в которой не оказывают влияния друг на друга. К таким «газам» относят электроны в металлах, фотоны, колебания кристаллической решетки в твердых телах — фононы, и т.д.

5.2. Принципы квантовой статистики

Уровни энергии системы невзаимодействующих частиц нам известны — это уровни изолированной частицы ε_ν . Для того чтобы определиться

вариантами размещения частиц на энергетических уровнях нужно воспользоваться двумя принципами.

- Принцип тождественности частиц: все элементарные частицы одного сорта являются тождественными (неразличимыми), поэтому перестановка любой пары частиц не изменит энергию состояния полной N -частичной системы.
- Принцип запрета Паули: две частицы одного сорта с полуцелым спином не могут находиться в одном квантовом состоянии, т.е. частицы с разным спином по-разному размещаются на энергетических уровнях.

Исторически, принцип запрета Паули гласит, что на любой орбитали может находиться не более одного электрона. Под орбиталью понимается состояние, описываемое решением уравнения Шредингера или волнового уравнения, для системы, состоящей только из одной частицы.

Существует более общая формулировка принципа Паули, которая дает возможность обсуждать ограничения, налагаемые им на допустимый вид точной N -частичной волновой функции. Для частиц одного сорта с целым спином N -частичная волновая функция должна быть симметричной относительно перестановки двух частиц, а для частиц с полуцелым спином — антисимметричной, т.е. изменяющей знак при перестановке любых двух частиц.

Правило запрета представляет собой физический принцип, который должен учитываться дополнительно к обычным взаимодействиям между частицами, т.к. он никак не связан, например, с тем, что два электрона отталкиваются друг от друга вследствие электростатического взаимодействия.

5.3. Функция распределения Ферми–Дирака

Рассмотрим «тело» с одной-единственной орбиталью (энергетическим уровнем), которая может быть занята электроном. «Тело» находится в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром. Все остальные орбитали реальной системы, занятые всеми N или $N - 1$ электронами, можно считать резервуаром. Наша задача состоит в том, чтобы найти тепловое среднее заселенности выбранной таким образом орбитали. Электроны являются фермионами, и поэтому орбиталь может либо быть вообще не заселенной, либо на ней может находиться один электрон. Другие возможности исключаются принципом Паули. Если орбиталь не заселена, то будем полагать энергию системы равной нулю; если она заселена одним электроном, то будем ее считать равной ε . Большая сумма находится

просто:

$$\tilde{Z} = 1 + e^{(\mu-\varepsilon)/kT}.$$

Первое слагаемое здесь соответствует конфигурации с заселенностью 0 и энергией $E = 0$; второй член появляется, когда орбиталь занята одной частицей, т. е. $n = 1$, и энергия равна ε . Тепловое среднее заселенности орбитали равно:

$$\langle n \rangle = \frac{e^{(\mu-\varepsilon)/kT}}{\tilde{Z}} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon)/kT}}{e^{(\mu-\varepsilon)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}.$$

Эта формула называется распределением Ферми–Дирака. Для фиксированной температуры T распределение Ферми–Дирака дает вероятность того, что состояние с энергией ε будет занято фермионом:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}. \quad (5.1)$$

Если энергетический уровень ε спектра одной частицы имеет вырождение g_ε , то

$$f(\varepsilon) = g_\varepsilon \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}.$$

5.4. Функция распределения Бозе–Эйнштейна

Бозоном называется частица с целым значением спина, и в отличие от фермионов, орбиталь может быть занята любым числом бозонов.

Рассмотрим функцию распределения для системы невзаимодействующих бозонов. Пусть система находится в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром. При рассмотрении бозонов мы будем обозначать энергию одной орбитали, занятой одной частицей, через ε . Если на орбитали n частиц, то энергия равна $n\varepsilon$. Будем рассматривать одну орбиталь в качестве «тела». Всеми остальными орбиталями можно пренебречь или рассматривать их как часть резервуара. Поскольку мы имеем дело с бозонами, то на эту орбиталь можно поместить любое число частиц. Большая сумма для нее равна:

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{(n\mu-n\varepsilon)/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \right)^n.$$

Верхний предел для n должен был бы равняться полному числу частиц в системе вместе с резервуаром, и так как мы вправе считать резервуар очень большим, то с высокой точностью суммирование по n можно

проводить от нуля до бесконечности. Вводя обозначение $x \equiv e^{(\mu-\varepsilon)/kT}$, получаем геометрическую прогрессию:

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{(\mu-\varepsilon)/kT}}$$

Для всех приложений должно быть выполнено условие $e^{(\mu-\varepsilon)/kT} < 1$, так как иначе число бозонов в системе нельзя было бы считать ограниченным (из-за расходимости геометрической прогрессии).

По определению среднего значения найдем среднее по ансамблю число частиц на орбитали:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x \frac{d}{dx} (1-x)^{-1}}{(1-x)^{-1}}.$$

Выполняя дифференцирование, получаем

$$\langle n \rangle = \frac{x}{(1-x)} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}.$$

Эта формула называется распределением Бозе–Эйнштейна. Математически она отличается от функции распределения Ферми–Дирака только наличием в знаменателе -1 вместо $+1$. Для фиксированной температуры T это распределение дает вероятность того, что состояние с энергией ε будет занято бозоном:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}. \quad (5.2)$$

Вырождение уровней энергии не влияет на систему бозе-частиц, т.к. состояние уже может быть занято сколько угодно раз.

Оба распределения примерно совпадают при $(\varepsilon - \mu)/kT \gg 1$, наступает так называемый классический режим. В дальнейшем мы увидим, что в случае вырождения при низких температурах химический потенциал для распределения Ферми–Дирака положителен. Он становится отрицательным при высоких температурах. Химический потенциал для распределения Бозе–Эйнштейна всегда отрицателен, если нулевая энергия выбрана совпадающей с энергией самой низкой орбитали.

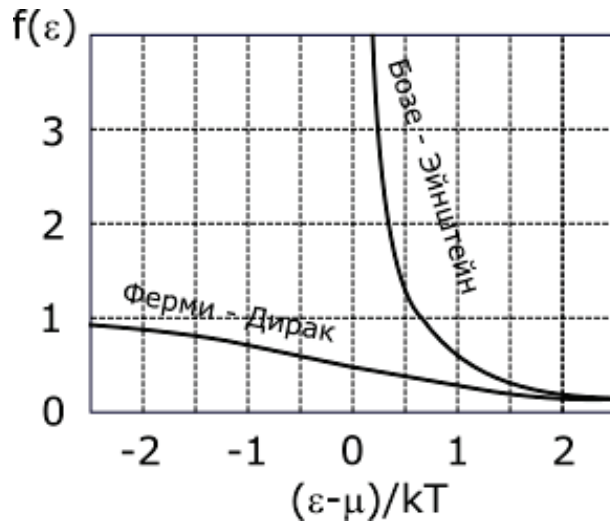


Рис. 5.1. Сравнение функций распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака

5.5. Функция распределения Больцмана

Распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна показаны на рис. 5.1. В случае $\frac{\varepsilon-\mu}{kT} \gg 1$ становятся одинаковыми и имеют вид

$$\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} \pm 1} \rightarrow e^{-\frac{(\mu-\varepsilon)}{kT}}.$$

Это распределение называется распределением Больцмана. Оно появляется в случае малых чисел заполнения $\langle n_\nu \rangle \approx 0$. Такая ситуация реализуется когда:

- температура велика, т.е. велико число допустимых состояний, а плотность частиц конечна (высокотемпературный предел любой квантовой системы).
- плотность уровней в системе очень большая, а число частиц — ограничено. Например молекулы газа, число состояний которых по каждому измерению определяется с шагом $\propto h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, дают низкую плотность заполнения состояний.

5.6. Общее рассмотрение

В случае низких температур или при высокой плотности частиц следует исходить из квантового выражения для вероятности состояния (4.6):

$$P_i = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-\frac{\mu N_i - E_i}{kT}}. \quad (5.3)$$

и большой статистической суммы (4.8):

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_i} e^{\frac{\mu N - E_i}{kT}}, \quad (5.4)$$

где E_i — i -е состояние в N -частичной системе. Введем в рассмотрение энергии отдельных орбиталей ε_ν и числа заполнения n_ν , где ν — номер орбитали или одночастичного состояния. Иллюстрация размещения частиц на энергетических уровнях дана на рис. 5.2.

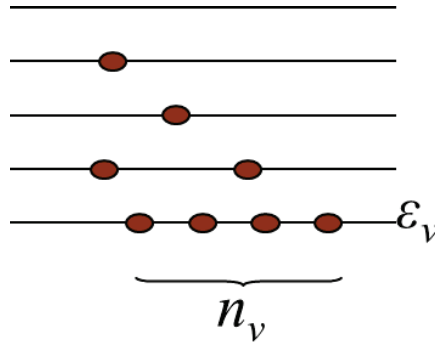


Рис. 5.2. Размещение частиц на энергетических уровнях. n_ν — числа заполнения, ε_ν — энергия уровней

Числа заполнения определяют полное число частиц в системе:

$$\sum_{\nu} n_\nu = N, \quad (5.5)$$

а также энергию системы при постоянных уровнях энергии орбиталей:

$$\sum_{\nu} \varepsilon_\nu n_\nu = E_i. \quad (5.6)$$

После подстановки (5.5) и (5.6) в выражение для вероятности (5.3) получим:

$$P_i = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{\frac{\mu \sum_{\nu} n_\nu - \sum_{\nu} \varepsilon_\nu n_\nu}{kT}} = \frac{1}{\tilde{Z}} \prod_{\nu} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu) n_\nu}{kT}}. \quad (5.7)$$

Для статистической суммы (5.4) та же подстановка дает:

$$\begin{aligned} \tilde{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\nu\}} \left(e^{\frac{\mu \sum_{\nu} n_\nu - \sum_{\nu} \varepsilon_\nu n_\nu}{kT}} \right) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\nu\}} \prod_{\nu} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu) n_\nu}{kT}} = \sum_{n_\nu} \prod_{\nu} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu) n_\nu}{kT}}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

где сумма по $\{n_\nu\}$ берется по всем наборам чисел заполнения, удовлетворяющим условию сохранения числа частиц $\sum_\nu n_\nu = N$, а последняя сумма берется по всем возможным наборам чисел заполнения n_ν , т.к. N принимает по очереди все значения. Переход к рассмотрению абсолютно любых чисел заполнения позволяет факторизовать \tilde{Z} для ферми- и бозе-частиц. Для этого нужно показать, что сумму и произведение можно поменять местами:

$$\sum_{n_\nu} \prod_\nu e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}} = \prod_\nu \sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}.$$

После раскрытия суммы и произведения в первом случае мы получим набор слагаемых каждое из которых является произведением бесконечного числа экспонент. В произведении каждая экспонента отвечает своему уровню ν , а слагаемые друг от друга отличаются числом заполнения хотя бы одного уровня n_ν . Можно заметить, что все такие слагаемые можно получить при перемножении сумм, где в сумме учтены разные числа заполнения одного уровня:

$$\begin{aligned} \sum_{n_\nu} \prod_\nu e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}} &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots \left(e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_0}{kT}} \cdot e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_1}{kT}} \cdot \dots \right) = \\ &= \sum_{n_0} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_0}{kT}} \sum_{n_1} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_1}{kT}} \dots = \prod_\nu \sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Таким образом, большая статистическая сумма — это произведение сумм, каждая из которых относится к отдельной орбитали:

$$\tilde{Z} = \prod_\nu \sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}. \quad (5.10)$$

Объединяя полученный результат с выражением для вероятности (5.7) получим, что вероятность разбивается на произведение независимых сомножителей:

$$P_i = \frac{\prod_\nu e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}}{\prod_\nu \sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}} = \prod_\nu \frac{e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}}{\sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}} = \prod_\nu P_\nu, \quad (5.11)$$

где

$$P_\nu = \frac{1}{z_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}, \quad z_\nu = \sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}$$

— вероятность заселения орбитали ν и аналог стат суммы для одной орбитали z_ν . Итак, для идеального квантового газа вероятности заселения

каждой орбитали можно считать независимо, поэтому важнейшую роль играет среднее число частиц в данном квантовом состоянии $\langle n_\nu \rangle$.

Рассмотрим отдельно Ферми- и Бозе- частицы.

- Для Ферми газа возможно только 2 значения числа заполнения: $n_\nu = 0, 1$, и мы получаем

$$z_\nu = \sum_{n_\nu} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}} = (1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\nu}{kT}}). \quad (5.12)$$

- Для Бозе-частиц никаких ограничений на число частиц нет, поэтому суммирование приводит к сумме бесконечной геометрической прогрессии:

$$z_\nu = \sum_{n_\nu=0}^{\infty} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}} = (1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\nu}{kT}})^{-1}. \quad (5.13)$$

Отметим, что для сходимости суммы необходимо, чтобы параметр μ удовлетворял соотношению $\mu < \varepsilon_\nu$ для всех уровней энергии.

Оба результата можно объединить одной формулой, вводя параметр $\zeta = +1$ для бозе- частиц и $\zeta = -1$ — для ферми-частиц:

$$z_\nu = (1 - \zeta e^{\frac{\mu - \varepsilon_\nu}{kT}})^{-\zeta}. \quad (5.14)$$

Для полной статистической суммы имеем

$$\tilde{Z} = \prod_{\nu} z_\nu = \prod_{\nu} (1 - \zeta e^{\frac{\mu - \varepsilon_\nu}{kT}})^{-\zeta}. \quad (5.15)$$

Найдем среднее число частиц в данном квантовом состоянии ν :

$$\langle n_\nu \rangle = \sum_{n_\nu} n_\nu P_\nu = \frac{1}{z_\nu} \sum_{n_\nu} n_\nu e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}}. \quad (5.16)$$

Для этого сравним $\langle n_\nu \rangle$ с

$$\frac{\partial \ln(z_\nu)}{\partial \mu} = \frac{1}{z_\nu} \frac{\partial z_\nu}{\partial \mu} = \frac{1}{z_\nu} \sum_{n_\nu} \left(e^{\frac{(\mu - \varepsilon_\nu)n_\nu}{kT}} \frac{n_\nu}{kT} \right) = \frac{\langle n_\nu \rangle}{kT}. \quad (5.17)$$

Окончательно получили:

$$\langle n_\nu \rangle = kT \frac{\partial \ln(z_\nu)}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 - \zeta e^{\frac{\mu - \varepsilon_\nu}{kT}} \right)^{-\zeta} = \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\nu}{kT}} - \zeta}. \quad (5.18)$$

Таким образом получаем распределение Ферми, соответствующее формуле (5.1), и распределение Бозе соответствующее формуле (5.2).

Тот же результат можно получить немного иначе. Вспомним связь большого потенциала и большой статистической суммы (4.20):

$$\Omega = -kT \ln(\tilde{Z}). \quad (5.19)$$

Из выражения (5.10) для факторизованной статистической суммы получим, что

$$\Omega = \sum_{\nu} kT \zeta \ln(1 - \zeta e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\nu}}{kT}}) = \sum_{\nu} \Omega_{\nu}, \quad (5.20)$$

где Ω_{ν} — «большой потенциал» для одной орбитали. Среднее число частиц на орбитали находим как

$$\langle n_{\nu} \rangle = \frac{\partial \Omega_{\nu}}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\nu} - \mu}{kT}} - \zeta}, \quad (5.21)$$

а полное число частиц:

$$N = \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\nu} \frac{\partial \Omega_{\nu}}{\partial \mu} = \sum_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle. \quad (5.22)$$

Постоянство полного числа частиц дает уравнение для определения химического потенциала квантовых газов:

$$N = \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\nu}}{kT}} - \zeta}, \quad (5.23)$$

напомним, что $\zeta = +1$ для Бозе-газа и $\zeta = -1$ для Ферми-газа.

5.6.1. Вычисление статистической суммы в классическом случае

Отдельно рассмотрим способ факторизации статистической суммы в классическом случае. Рассмотрим систему из N слабовзаимодействующих тождественных классических частиц. Энергия системы в i -м состоянии E_i есть сумма энергий отдельных частиц ε_{ν} :

$$E_i = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{\nu}$$

Если записать статсумму в виде

$$Z = \sum_i e^{\left(-\frac{\sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{\nu}}{kT}\right)}, \quad (5.24)$$

то совершим ошибку, связанную с вырождением по энергии. Состояние системы, при котором в ν -ом состоянии находится n_{ν} частиц, можно получить $\frac{N!}{\prod_{\nu} n_{\nu}!}$ способами. Но это одно и то же состояние, поскольку частицы неразличимы.

Например, рассмотрим систему из 3 частиц, расположенных на двух энергетических уровнях ε_1 и ε_2 . Если записать статсумму в виде (5.24), то одно и то же состояние с энергией $E = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ мы считаем $\frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{2! \cdot 1!} = 3$ раза, как показано на рис. 5.3.

ε_1	ε_1	ε_2
1	2	3
1	3	2
2	3	1

Рис. 5.3. Неэквивалентное размещение трех частиц

Поэтому правильное выражение имеет вид:

$$Z = \sum_{m_1} \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} \left(\frac{N!}{\prod_{\nu} n_{\nu}!} \right)^{-1} \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{m_{\nu}} \right). \quad (5.25)$$

При большой температуре число допустимых состояний очень велико, а плотность числа частиц конечна, тогда $\langle n_k \rangle \rightarrow 0$, т.е. $n_{\nu} = 0$ или 1. Это позволяет считать, что $n_{\nu}! = 1$. В этом приближении, которое называют высокотемпературным или больцмановским, каноническая статсумма имеет вид:

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{m_1} \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{m_{\nu}} \right) = \frac{1}{N!} \prod_{\nu=1}^N \sum_{m_{\nu}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{m_{\nu}}}{kT} \right). \quad (5.26)$$

В этом выражении все сомножители равны в силу тождественности частиц, поэтому

$$Z = \frac{1}{N!} \left(Z^{(1)} \right)^N, \quad (5.27)$$

где $Z^{(1)}$ — одночастичная стат. сумма (индекс ν опущен за ненадобностью):

$$Z^{(1)} = \sum_m \exp \left(-\frac{\varepsilon_m}{kT} \right) \quad (5.28)$$

или, в случае непрерывной величины, статистический интеграл:

$$Z^{(1)} = \int \exp \left(-\frac{H^{(1)}(\vec{q}, \vec{p})}{kT} \right) \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (5.29)$$

5.7. Квазиклассическое приближение

Ряд общих для всех идеальных газов результатов можно получить переходя к плотности состояний, подобно тому, как мы сделали это в формуле (3.5). В случае, когда известен закон дисперсии для частицы, т.е. зависимость $\varepsilon(\vec{p})$ или, что тоже самое, $\omega(\vec{k})$, можно перейти от интегрирования (суммирования) по фазовому пространству к интегрированию по энергии. Действительно, если выразить модуль импульса из закона дисперсии $p = p(\varepsilon)$, то можно получить:

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} \frac{d\Gamma}{h^3} &= \frac{1}{h^3} \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} \int_0^{+\infty} 4\pi p^2 dp = \\ &= \int_0^{+\infty} \left(\frac{4\pi V}{h^3} p^2(\varepsilon) \frac{dp(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Здесь мы перешли от интегрирования по проекциям импульса к интегрированию по модулю (к сферической системе координат), а затем к интегрированию по энергии. Выражение, стоящее в скобках — это плотность уровней энергии:

$$D(\varepsilon) = V \frac{4\pi}{h^3} p(\varepsilon)^2 \frac{dp(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (5.31)$$

В дальнейшем мы разберем случаи с разными законами дисперсии, а сейчас рассмотрим случай классических частиц у которых $\varepsilon(p) = p^2/2m$. Вычисляем обратную функцию и ее производную: $p(\varepsilon) = \sqrt{2m\varepsilon}$ и $dp = \frac{2m \cdot d\varepsilon}{2\sqrt{2m\varepsilon}}$. Из выражения (5.31) следует, что плотность уровней энергии равна:

$$D(\varepsilon) = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \sqrt{\varepsilon}. \quad (5.32)$$

Число частиц в элементе фазового пространства с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ можно найти умножением $D(\varepsilon)$ на функцию Бозе(Ферми):

$$dN = \frac{D(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - \zeta} d\varepsilon. \quad (5.33)$$

Напомним, что для $\zeta = -1$ распределения Ферми и $\zeta = +1$ для распределения Бозе, а если взять $\zeta = 0$, то получается распределение Больцмана.

После интегрирования (5.33) по энергии, с учетом (5.32), получим число частиц частиц:

$$\begin{aligned} N &= V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - \zeta} d\varepsilon = \\ &= V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m kT}}{h} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{z}}{e^{z-\mu/kT} - \zeta} dz. \end{aligned} \quad (5.34)$$

В последнем выражении введена переменная $z = \varepsilon/kT$, чтобы привести интеграл к безразмерному виду.

5.7.1. Уравнения состояния

Если в выражении (5.20) для большого термодинамического потенциала перейти от суммирования по состояниям к интегрированию по энергиям с учетом плотности уровней (5.32), получим:

$$\begin{aligned} \Omega &= \int_0^{+\infty} kT\zeta \ln(1 - \zeta e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}) D(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 kT\zeta \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 - \zeta e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Интегрируя по частям, находим:

$$\Omega = -\frac{2}{3} V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - \zeta} d\varepsilon, \quad (5.36)$$

или, вводя безразмерную переменную $z = \varepsilon/kT$:

$$\Omega = -\frac{2}{3} V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^{5/2} \int_0^{+\infty} \frac{z^{3/2}}{e^{z-\mu/kT} - \zeta} dz, \quad (5.37)$$

где химический потенциал выступает в роли параметра.

Нетрудно видеть, что выражение (5.36) с точностью до множителя совпадает с выражением для полной энергии идеального газа:

$$E = \int \varepsilon \cdot dN = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - \zeta} d\varepsilon. \quad (5.38)$$

Откуда получается уравнения состояния идеального газа для давления и энергии:

$$PV = -\Omega = \frac{2}{3}E. \quad (5.39)$$

5.7.2. Малые квантовые поправки

Рассмотрим малые квантовые поправки к больцмановскому уравнению состояния. Для этого разложим (5.37) в пределе $\mu \ll -1$ или $e^{z-\mu/kT} \gg 1$. Тогда

$$\begin{aligned} & \int_0^{+\infty} \frac{z^{3/2}}{e^{z-\mu/kT} - \zeta} dz = \int_0^{+\infty} \frac{z^{3/2} e^{\mu/kT-z}}{1 - \zeta e^{\mu/kT-z}} dz \approx \\ & \approx \int_0^{+\infty} z^{3/2} e^{\mu/kT-z} (1 + \zeta e^{\mu/kT-z}) dz = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\mu/kT} \left(1 - \frac{\zeta}{2^{5/2}} e^{\mu/kT}\right). \end{aligned} \quad (5.40)$$

Выражение (5.37) можно переписать в виде:

$$\Omega = -V \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^{5/2} e^{\mu/kT} \left(1 - \frac{\zeta}{2^{5/2}} e^{\mu/kT}\right). \quad (5.41)$$

Для $\zeta = 0$ мы получаем больцмановский газ, поэтому

$$\Omega_{Boltz} = -V \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^{5/2} e^{\mu/kT}, \quad (5.42)$$

т.е. выражение (5.41) фактически имеет вид:

$$\Omega = \Omega_{Boltz} \left(1 - \frac{\zeta}{2^{5/2}} e^{\mu/kT}\right). \quad (5.43)$$

Для идеального больцмановского газа можно найти связь между числом частиц (5.34) и большим термодинамическим потенциалом (5.37):

$$\Omega_{Boltz} = -PV = -NkT, \quad (5.44)$$

которое вместе с (5.42) определяет значение химического потенциала:

$$NkT = V \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^{5/2} e^{\mu_{Boltz}/kT}. \quad (5.45)$$

Откуда

$$\mu_{Boltz} = kT \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \right)^3 \right). \quad (5.46)$$

Видно, что химический потенциал для газа Больцмана отрицателен и велик по модулю.

Уравнение состояния идеального газа с квантовыми поправками получается из (5.43) с учетом (5.44) и (5.46):

$$PV = NkT \left[1 - \frac{\zeta}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \right)^3 \right]. \quad (5.47)$$

Видим, что квантовые поправки обращаются в ноль при $\hbar \rightarrow 0$ и приводят к дополнительному росту давления в ферми-газе ($\zeta = -1$) и его уменьшению в бозе-газе ($\zeta = +1$).

5.8. Задания

5.8.1. Примеры решения задач

1. Молекулы идеального газа, находящегося под давлением p , адсорбируются поверхностью, имеющей N поглощающих центров. Используя большое каноническое распределение, найти коэффициент адсорбции θ (отношение среднего числа адсорбированных молекул к N), если энергия молекулы при адсорбции уменьшается на величину ε . Найти зависимость θ от давления газа p (химический потенциал идеального газа $\mu = kT \ln(p/p_0)$).

Решение

Будем рассматривать центр адсорбции как орбиталь, которая может быть либо пустой ($E_i = 0$), либо заполненной одним атомом ($E_i = -\varepsilon$). Такая точка зрения позволяет воспользоваться результатами раздела 5.3. Статистическая сумма для одного центра:

$$\tilde{Z}_1 = e^{\frac{\mu_0 - 0}{kT}} + e^{\frac{\mu + \varepsilon}{kT}} = 1 + e^{\frac{\mu + \varepsilon}{kT}}.$$

Средняя заполняемость адсорбционного центра равна

$$\langle n \rangle = \frac{e^{(\mu - \varepsilon)/kT}}{\tilde{Z}_1} = \frac{e^{(\mu + \varepsilon)/kT}}{e^{(\mu + \varepsilon)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{-(\varepsilon + \mu)/kT} + 1}.$$

Она же является коэффициентом адсорбции

$$\theta = \frac{N_+}{N} = \frac{N \langle n \rangle}{N} = \frac{1}{e^{-(\varepsilon + \mu)/kT} + 1}.$$

В случае, когда нужно связать коэффициент адсорбции с давлением, следует воспользоваться тем, что в равновесии химические потенциалы у частей системы одинаковы, т.е. химический потенциал адсорбированных атомов равен хим. потенциалу атомов газа. Получаем коэффициент адсорбции в следующем виде:

$$\theta = \frac{1}{\frac{p}{p_0} e^{-\varepsilon/kT} + 1} = \frac{p_0}{p e^{-\varepsilon/kT} + p_0}.$$

2. Флуктуации в бозе-газе. Показать, что

$$\sigma_n^2 = \langle n \rangle (1 + \langle n \rangle),$$

где $\langle n \rangle$ — заселенность какой-либо одной орбитали бозонной системы. Отсюда следует, что если заселенность велика ($\langle n \rangle \gg 1$), то относительные флуктуации порядка единицы

$$\frac{\sigma_n^2}{\langle n \rangle^2} \sim 1$$

и, значит, абсолютные величины флуктуации могут быть очень большими.

Решение

Сначала воспользуемся методами раздела 5.4 и найдем $\langle n^2 \rangle$.

Вводя обозначение $x \equiv e^{(\mu-\varepsilon)/kT}$, получаем статистическую сумму в виде:

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}.$$

По определению среднего значения найдем :

$$\langle n^2 \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n^2 x^n}{\tilde{Z}}.$$

Для вычисления числителя заметим, что

$$x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \sum_{n=0}^{\infty} n x^n,$$

$$x^2 \frac{d^2}{dx^2} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) x^n = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 x^n - \sum_{n=0}^{\infty} n x^n,$$

т.е. числитель можно найти как

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 x^n = x^2 \frac{d^2}{dx^2} \sum_{n=0}^{\infty} x^n + x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = x^2 \frac{d^2 \tilde{Z}}{dx^2} + x \frac{d\tilde{Z}}{dx}.$$

В результате имеем

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x},$$

$$\langle n^2 \rangle = (1-x) \left(2x^2 (1-x)^{-3} + x (1-x)^{-2} \right) = \frac{x^2 + x}{(1-x)^2},$$

$$\sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

Искомое равенство проверяется простой подстановкой:

$$\frac{x}{(1-x)^2} = \frac{x}{1-x} \left(1 + \frac{x}{1-x} \right).$$

5.8.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Пусть имеются три двукратно вырожденных уровня энергии. Сколько существует способов размещения на них трех электронов?
2. Вычислить плотность состояний для нерелятивистского одноатомного ферми-бозе-газа с законом дисперсии $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$.
3. Показать, что в случае статистики Бозе–Эйнштейна

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N < 0.$$

4. Покажите, что для идеального бальцмановского газа существует связь $NkT = -\Omega$ между числом частиц (5.34) и большим термодинамическим потенциалом (5.37).
5. Найти термодинамический потенциал Ω для нерелятивистского ферми-газа при произвольной температуре и выразить его через интеграл Ферми-Дирака.
6. Найти теплоемкость C_V при постоянном объеме нерелятивистского ферми-газа с законом дисперсии $\varepsilon = p^2/(2m)$ при низких температурах.
7. Найти уравнение состояния идеального газа в классическом приближении с учетом первых поправок на начало вырождения.
8. Показать, что для бозонов

$$S = - \sum [n_i \ln n_i - (1 + n_i) \ln(1 + n_i)].$$

9. Показать, что для одной орбитали в фермионной системе справедливо соотношение

$$\sigma_n^2 = \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle),$$

где $\langle n \rangle$ — среднее число фермионов на этой орбитали.

6. Примеры идеальных газов

6.1. Газообразное состояние вещества

Рассмотрим идеальный газ, заключенный в сосуд объема V при температуре T . Гамильтониан такой системы складывается из независимых энергий отдельных частиц:

$$H(\{q_i, p_i\}) = \sum_j H^{(1)}(\vec{q}_j, \vec{p}_j) = \sum_j (H_{int}^{(1)}(\vec{q}_j, \vec{p}_j) + H_{ext}^{(1)}(\vec{q}_j)), \quad (6.1)$$

где $H_{int}^{(1)}(\vec{q}_j, \vec{p}_j)$ — собственная энергия j -й частицы (кинетическая и внутренняя), а $H_{ext}^{(1)}(\vec{q}_j)$ — ее потенциальная энергия во внешнем поле. В этом выражении мы пренебрегли взаимодействием между частицами, но оставили возможность взаимодействия с внешним полем, которое, впрочем, может быть эффективным. Например в кристаллической решетке тела поле всех соседних атомов можно считать эффективным полем, создающим потенциальную яму в которой отдельный атом совершает колебания.

Такой вид гамильтониана позволяет рассматривать функцию распределения как произведение независимых сомножителей, соответствующих разным атомам:

$$\rho(\{q_i, p_i\})d\Gamma \propto \frac{1}{Z} \prod_j \left(e^{-\frac{H^{(1)}(\vec{q}_j, \vec{p}_j)}{kT}} d\vec{q}_j d\vec{p}_j \right), \quad (6.2)$$

где $H^{(1)}$ — гамильтониан отдельного атома.

Это означает, что для описания поведения частиц системы достаточно функции распределения одного атома:

$$\rho^{(1)}(\vec{q}, \vec{p})d\Gamma^{(1)} = A \left(e^{-\frac{H^{(1)}(\vec{q}, \vec{p})}{kT}} d\vec{q}d\vec{p} \right), \quad (6.3)$$

где постоянная A определяется условием нормировки. Таким образом можно получить классические распределения Максвелла – Больцмана, описать квантовые эффекты, влияющие на теплоемкость, и т.д.

При более аккуратном рассмотрении всей системы в целом нужно явно учитывать ее многочастичность и возможность перестановки тождественных частиц (см. раздел 5.6.1). В этом случае записывают статистическую сумму (интеграл) многочастичной системы (5.25), который содержит h^{3N} и $N!$:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(Z^{(1)} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{H^{(1)}(\vec{q}, \vec{p})}{kT}} d\vec{q} d\vec{p} \right)^N. \quad (6.4)$$

6.1.1. Одноатомный газ

Если одноатомные молекулы находятся в сосуде в отсутствии внешних полей, то в этом случае гамильтониан одной частицы равен

$$H^{(1)} = T(p) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (6.5)$$

Функция, входящая в статистический интеграл, также как и сам интеграл, раскладывается на сомножители:

$$\begin{aligned} Z^{(1)} &= \frac{1}{h^3} \int d\vec{q} \int e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \\ &= \left(\frac{\sqrt{2mkT}}{h} \right)^3 V \left(\int e^{-x^2} dx \right)^3 = \left(\frac{\sqrt{2mkT}}{h} \right)^3 V = \frac{V}{\lambda_T^3}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

где мы учли, что допустимые состояния координат — это точки, находящиеся внутри сосуда объема V , а полученный табличный интеграл равен $\sqrt{\pi}$. Краткая окончательная запись для статистического интеграла получается, если ввести характерный тепловой импульс частицы $p_T = \sqrt{2\pi mkT}$ и характерную тепловую длину волны Де-Бройля

$$\lambda_T = \frac{h}{p_T} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

Величина

$$V_Q = \lambda_T^3$$

называется «квантовый объем». Она характеризует объем пространства, который можно соотнести с одним квантовым уровнем рассматриваемой системы. Если число частиц таково, что объем, приходящийся на одну частицу, сопоставим с квантовым объемом, то заселенность уровней нельзя считать малой и нельзя использовать статистику Больцмана (нужно пользоваться квантовыми распределениями).

Проведем несколько оценок:

- Доля заселенных орбиталей в азоте, находящемся при обычных условиях: концентрация

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \approx \frac{10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \approx 0,24 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3};$$

длина волны

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \approx \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{6,28 \cdot 4,67 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ м}.$$

Заселенность равна

$$\frac{NV_Q}{V} = 0,24 \cdot 10^{26} \cdot (6 \cdot 10^{-13})^3 \approx 10^{-12}.$$

Таким образом газы в атмосфере подчиняются статистике Больцмана.

- Найдем температуру, ниже которой газ с обычной концентрации нужно описывать квантовыми распределениями. Применим условие $\frac{NV_Q}{V} \approx 1$, тогда $\lambda_T \approx 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Искомая температура равна

$$T = \frac{h^2}{2\pi mk\lambda_T^2} \approx \frac{6,62^2 \cdot 10^{-68}}{6,28 \cdot 4,67 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 12,25 \cdot 10^{-18}} \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ К}.$$

Получили, что газы практически при любой температуре подчиняются статистике Больцмана.

Статистическую сумму одноатомного идеального газа найдем из (6.4) и (6.6)

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}^3}{h^3} V \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_Q} \right)^N. \quad (6.7)$$

Вычислим все параметры газа по формулам раздела 4.7.2 с учетом формулы Стирлинга $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$.

$$F = -kT \ln(Z) = kT \ln(N!) - NkT \ln\left(\frac{V}{V_Q}\right) = -NkT + NkT \ln\left(\frac{V_Q N}{V}\right). \quad (6.8)$$

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = kT^2 N \frac{\partial \ln(V_Q^{-1})}{\partial T} = kT^2 N \frac{\partial \ln(T^{3/2})}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT. \quad (6.9)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk - Nk \ln\left(\frac{V_Q N}{V}\right) - NkT \frac{\partial \ln(T^{-3/2})}{\partial T} = Nk \left(\frac{5}{2} - \ln\left(\frac{V_Q N}{V}\right) \right). \quad (6.10)$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = NkT \frac{\partial \ln(V)}{\partial V} = \frac{NkT}{V}, \quad (6.11)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT + kT \ln\left(\frac{V_Q N}{V}\right) + NkT \frac{\partial \ln(N)}{\partial N} = kT \ln\left(\frac{V_Q N}{V}\right), \quad (6.12)$$

Получили формулы, часть из которых нам хорошо известна, например формулы (6.9) и (6.11), но есть формулы (6.10) (6.12), содержащие квантовый объем V_Q , т.е. которые не могут быть получены в рамках классической термодинамики. Формула (6.10) называется формулой Сакура – Тетроде.

6.1.2. Многоатомный газ

Для системы многих частиц, согласно теореме Кенига из механики, кинетическая энергия раскладывается на энергию поступательного движения центра масс и внутреннюю энергию движения частей системы относительно центра масс. Поэтому гамильтониан многоатомной молекулы в отсутствии внешних полей будет иметь вид:

$$H^{(1)} = H_{tr}^{(1)} + H_{in}^{(1)},$$

где $H_{tr}^{(1)}$ — энергия движения центра масс, $H_{in}^{(1)}$ — внутренняя энергия частей молекулы.

Обобщенные координаты–импульсы, описывающие поступательное движение центра масс молекулы и относительное смещение ее частей, независимы, поэтому статистическая сумма (интеграл) одной молекулы раскладывается на сомножители:

$$Z^{(1)} = Z_{tr}^{(1)} Z_{in}^{(1)},$$

где $Z_{tr}^{(1)}$ определяется выражением (6.6). Многочастичная статистическая сумма, согласно (6.4), имеет вид

$$Z = Z_{tr} (Z_{in}^{(1)})^N,$$

где Z_{tr} — вклад в статистическую сумму от поступательного движения, который определяется выражением (6.7). Обратите внимание, что делитель $N!$ относят с статистической сумме для поступательных степеней свободы Z_{tr} , которая присутствует у всех газов.

Т.к. термодинамический потенциал связан с логарифмом от статической суммы, появление внутренних степеней свободы у молекулы означает появление дополнительных слагаемых в термодинамическом потенциале и других термодинамических переменных. Как мы видели, поступательное движение центра масс молекулы практически всегда описывается законами классической механики и статистикой Больцмана, поэтому базовые соотношения из раздела 6.1.1 остаются справедливыми для любых газов.

Для внутренней энергии молекул нужно учитывать энергии тех частей системы, которые могут переходить с одного энергетического уровня на другой под действием тепловой энергии $\approx kT$, которая для комнатной температуры составляет 0,03 эВ. Если тепловой энергии не достаточно для изменения состояния системы, например энергия возбуждения ядер в атомах имеет порядок МэВ, то данные степени свободы не учитываются, т.к. всегда находятся в одном состоянии, т.е. являются постоянным множителем в статистической сумме или постоянным слагаемым в термодинамическом потенциале (сдвигают начало отсчета).

Обычно внутреннюю энергию молекулы разделяют на энергию вращательного движения, энергию колебательного движения и энергию электронов, входящих ее состав. Если взаимное влияние вращения, колебаний и электронного возбуждения молекулы не учитывается, то энергия молекулы имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el},$$

а статистическая сумма является произведением:

$$Z_{in}^{(1)} = Z_{rot}^{(1)} Z_{vib}^{(1)} Z_{el}^{(1)} = \sum g_{rot} e^{-\varepsilon_{rot}/kT} \sum g_{vib} e^{-\varepsilon_{vib}/kT} \sum g_{el} e^{-\varepsilon_{el}/kT}, \quad (6.13)$$

где g — кратности вырождения соответствующих энергетических уровней.

Для того чтобы получить качественное представление о величине внутренней энергии и теплоемкости многоатомных газов при разных температурах, оценим вращательную, колебательную и электронную энергии молекулы. Рассмотрим для простоты двухатомную молекулу. Для нее, согласно [4, с. 160], энергии основных возбуждений для разных степеней свободы молекулы с приведенной массой m_0 относятся как

$$\Delta\varepsilon_{el} : \Delta\varepsilon_{vib} : \Delta\varepsilon_{rot} = 1 : \left(\frac{m_e}{m_0}\right)^{1/2} : \frac{m_e}{m_0} \approx 1 : 10^{-2} : 10^{-4},$$

где m_e — масса электрона. Характеристические температуры ($T_c = \Delta\varepsilon/k$), соответствующие энергиям $\Delta\varepsilon_{el}$, $\Delta\varepsilon_{vib}$ $\Delta\varepsilon_{rot}$ равны: 10^5 , 10^3 и 10 Кельвин.

Как показано в примере 4 этой главы, для температуры, меньшей характеристической температуры основного возбуждения $T \ll T_c$, вклад в теплоемкость от соответствующих степеней свободы практически отсутствует. Таким образом, электронные возбуждения молекул, как правило, сказываются на термодинамических свойствах газов только при очень высоких температурах, порядка нескольких десятков тысяч градусов. В то же время вращательные степени свободы вносят заметный вклад в теплоемкости двухатомных молекул вплоть до температур порядка 10 К.

6.1.3. Распределение Максвелла

Для изучения явлений переноса в газах представляет интерес распределение Максвелла, или распределение молекул по скоростям. Функция распределения легко получается из (6.3) и гамильтониана (6.1):

$$dP(\vec{p}) = \rho^{(1)}(\vec{p})d\vec{p} = Ae^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad (6.14)$$

где константа A определяется условием нормировки. Аналогично (6.6) найдем:

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = A\sqrt{2\pi mkT}^3 = 1$$

или

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}^3}.$$

Отсюда окончательно:

$$dP(\vec{p}) = \rho^{(1)}(\vec{p})d\vec{p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}^3} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z.$$

Обратите внимание, что данная функция дает распределение молекул по импульсам с учетом направления движения. Часто полезнее оказывается функция распределения по модулю импульса, когда нам не важно направление движения молекулы. В этом случае переходят к сферическим координатам

$$dp_x dp_y dp_z \rightarrow 4\pi p^2 dp.$$

В результате получается распределение Максвелла:

$$dP(p) = \rho^{(1)}(p)dp = \frac{4\pi p^2}{\sqrt{2\pi mkT}^3} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp.$$

6.1.4. Распределение Больцмана

Рассмотрим случай газа, находящегося во внешнем поле, например гравитационном. В гамильтониане одной молекулы появляется слагаемое $U(\vec{q})$, соответствующее потенциальной энергии молекулы в поле силы тяжести (однородном). Значит, в статистической сумме и в соответствующих функциях распределения появляется множитель $e^{-\frac{U(\vec{q})}{kT}}$. Данное распределение можно рассматривать независимо от распределения скоростей

$$dP(\vec{q}) = B e^{-\frac{U(\vec{q})}{kT}} dq_x dq_y dq_z.$$

Обычно сравнивают вероятности появления молекулы в двух одинаковых объемах пространства, расположенных в разных точках, одну из которых считают началом отсчета. В этом случае получается более удобный вид функции распределения:

$$\frac{dP(\vec{q})}{dP(\vec{q}_0)} = e^{-\frac{U(\vec{q}) - U(\vec{q}_0)}{kT}}$$

или, в краткой записи,

$$P(\vec{q}) = P_0 e^{-\frac{U(\vec{q}) - U_0}{kT}}.$$

6.2. Ферми-газ электронов в металлах

Примером идеального газа фермионов является поведение электронов проводимости в металлах. То, что такие электроны можно считать свободными, объясняется двумя факторами: во-первых, экранировкой потенциалов ядер внутренними электронными оболочками атомов, что приводит к очень слабому взаимодействию электронов с ионами, и, во-вторых, относительно невысокой плотностью электронов проводимости, т.е. отсутствием кулоновского взаимодействия между ними.

Рассмотрим случай распределения Ферми

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

при абсолютном нуле температуры. Будем называть энергией Ферми величину $\mu(T = 0) = E_F$.

Когда $T = 0$ величина $(\varepsilon - E_F)/kT$ принимает только 2 значения:

- если $\varepsilon > E_F$, то $(\varepsilon - E_F)/kT = +\infty$ и $f(\varepsilon) = 0$;
- если $\varepsilon < E_F$, то $(\varepsilon - E_F)/kT = -\infty$ и $f(\varepsilon) = 1$.

График этой функции имеет вид «ступеньки Ферми», показанной на рис. 6.1.

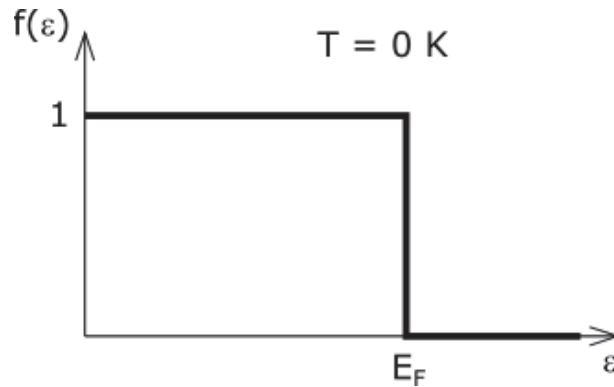


Рис. 6.1. Функция распределения Ферми при $T = 0$

Это случай так называемого полного вырождения. «Ступенька Ферми» означает, что при $T = 0$ все состояния с энергиями $\epsilon < E_F$ полностью заняты, тогда как все состояния с энергиями $\epsilon > E_F$ оказываются пустыми. Это связано с тем, что при $T = 0$ частицы занимают доступные состояния с наименьшей энергией, как показано на рис. 6.2. Поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, то они заполняют все состояния с энергиями от наименьшей, равной нулю, до наибольшей энергии, которая равна энергии Ферми E_F . Для газа невзаимодействующих электронов (ферми-газ) спин равен $\sigma = 1/2$, поэтому степень вырождения каждого энергетического уровня равна $g_\sigma = 2\sigma + 1 = 2$ (см. рис. 6.2).

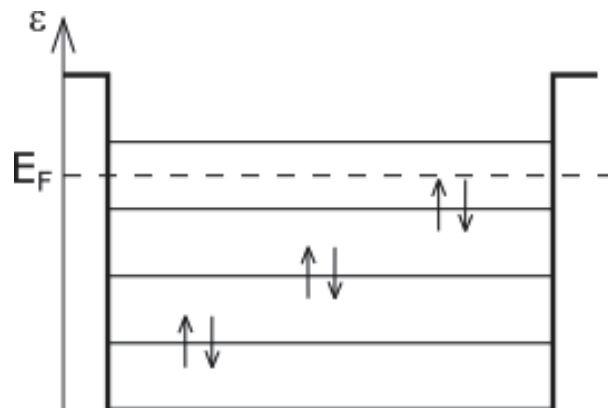


Рис. 6.2. Пример заполнения энергетических уровней для электронов (вырождение уровня равно 2)

Для определения термодинамических характеристик, воспользуемся стандартным алгоритмом, который мы использовали ранее:

- Определим закон дисперсии и плотность состояний.

- Найдем статистическую сумму.
- Определим параметр системы (энергию Ферми) из условия нормировки.
- Найдем термодинамический потенциал и уравнение состояния.

6.2.1. Энергия состояний (уровни энергии)

Найдем уровни энергии одного электрона, находящегося в в ящике объемом $V = L^3$ со стороной L . Стационарное уравнение Шредингера имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) = \varepsilon \psi(x, y, z). \quad (6.15)$$

Ищем решение в виде

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \cdot \psi_2(y) \cdot \psi_3(z).$$

После подстановки и почленного деления на $\psi(x, y, z)$, имеем:

$$\left(\frac{1}{\psi_1} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} + \frac{1}{\psi_2} \frac{d^2 \psi_2(y)}{dy^2} + \frac{1}{\psi_3} \frac{d^2 \psi_3(z)}{dz^2} \right) = -\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}. \quad (6.16)$$

Три слагаемых в левой части уравнения зависят только от x, y, z соответственно. Сумма трех независимых функций может равняться константе только в том случае, если каждая из них есть константа. Следовательно:

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} = -k_x^2; \quad \frac{1}{\psi_2} \frac{d^2 \psi_2(y)}{dy^2} = -k_y^2; \quad \frac{1}{\psi_3} \frac{d^2 \psi_3(z)}{dz^2} = -k_z^2. \quad (6.17)$$

При этом энергия частицы связана с введенными квантовыми числами соотношением (дисперсионное соотношение):

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{p^2}{2m}, \quad (6.18)$$

где $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ — импульс частицы.

Если стенки ящика непроницаемы для электронов, то волновая функция должна обращаться в ноль на гранях куба. Решение уравнений (6.17), удовлетворяющее граничным условиям, имеет вид:

$$\psi_1(x) = A_1 \sin(k_x x); \psi_2(y) = A_2 \sin(k_y y); \psi_3(z) = A_3 \sin(k_z z),$$

где k_x, k_y, k_z могут принимать только дискретный набор значений, определяемый натуральными числами n_x, n_y, n_z :

$$k_x = \frac{\pi n_x}{L}; k_y = \frac{\pi n_y}{L}; k_z = \frac{\pi n_z}{L}. \quad (6.19)$$

Таким образом состояние квантовой частицы в потенциальном ящике определяется тремя натуральными квантовыми числами n_x, n_y, n_z , которые можно рассматривать как составляющие вектора $\vec{n} = (n_x; n_y; n_z)$. Отметим, что

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L} \vec{n}.$$

При этом, в силу (6.18), энергия частицы связана с введенными квантовыми числами соотношением:

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m V^{2/3}} n^2 = \frac{h^2}{8m V^{2/3}} n^2}, \quad (6.20)$$

где n — модуль вектора \vec{n} .

6.2.2. Число состояний (плотность уровней)

В трехмерном пространстве координат n_x, n_y, n_z квантовые состояния изображаются точками с целочисленными значениями координат, причем каждая точка определяет положение конца вектора \vec{n} . Если число состояний велико и точки, соответствующие векторам \vec{n} , расположены плотно, как показано на рис. 6.3, то число уровней с энергией, меньшей ε , можно определить как число точек \vec{n} с положительными координатами, попадающих в шар радиуса n :

$$\omega(\varepsilon) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n^3(\varepsilon). \quad (6.21)$$

Коэффициент $1/8$ соответствует рассмотрению только положительных координат.

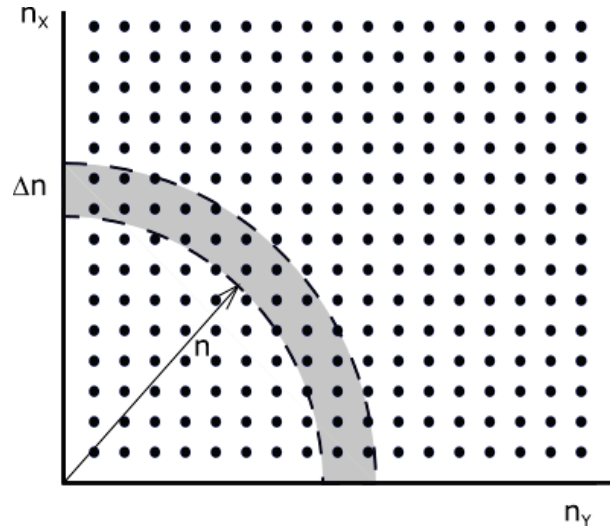


Рис. 6.3. Подсчет числа состояний

Плотность уровней системы находится по определению:

$$D(\varepsilon) = \frac{d\omega}{d\varepsilon} = \frac{d\omega}{dn} \cdot \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{8} n^2(\varepsilon) \frac{dn}{d\varepsilon}. \quad (6.22)$$

Для перехода к энергии нужно воспользоваться соотношением (6.20):

$$n = \frac{2V^{1/3}}{h} \sqrt{2m\varepsilon}; \quad dn = \frac{2V^{1/3}}{h} \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon.$$

В результате получаем плотность уровней:

$$D(\varepsilon) = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \sqrt{\varepsilon}. \quad (6.23)$$

6.2.3. Характеристики

Энергию Ферми можно получить из подсчета числа частиц (5.34) при $T = 0$:

$$N = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \int_0^{E_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \frac{2}{3} E_F^{3/2}. \quad (6.24)$$

Выразим E_F :

$$\mu(T = 0) = E_F = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \right)^2 \left(\frac{3\sqrt{\pi} N}{4V} \right)^{2/3}. \quad (6.25)$$

Энергию системы при $T = 0$ легко получить из общего соотношения (5.38), полученного нами для любого идеального газа с законом дисперсии $\varepsilon = p^2/(2m)$:

$$E = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \int_0^{E_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = V \frac{4}{5\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 E_F^{5/2}. \quad (6.26)$$

Подставим энергию Ферми из уравнения (6.25) и найдем энергию системы:

$$E = V \frac{4}{5\sqrt{\pi}} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \right)^2 \left(\frac{3\sqrt{\pi}N}{4V} \right)^{5/3}.$$

С помощью уравнения состояния идеального газа (5.39), полученного ранее, находим давление:

$$P = \frac{2E}{3V} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \right)^2 \left(\frac{3\sqrt{\pi}N}{4V} \right)^{5/3}. \quad (6.27)$$

Так, что при $T \rightarrow 0$ давление Ферми-газа $P \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$.

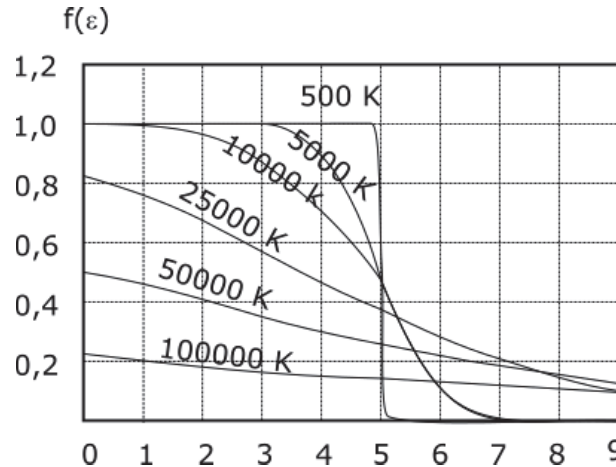


Рис. 6.4. Изменение функции распределения Ферми при изменении температуры

Поведение функции Ферми при конечных температурах показано на рис. 6.4. При конечных температурах, удовлетворяющих условию $kT \ll E_F$ (сильно вырожденный газ), ступенька Ферми сохраняет свою форму, но сглаживается в области энергий $\approx kT$. С ростом температуры, при $kT \gg E_F$, распределение Ферми переходит в распределение Больцмана. Соответственно, μ уменьшается от E_F и становится отрицательным в

больцмановской области. Фактически все формулы этого раздела применимы и при конечных температурах, при условии $kT \ll E_F$. Поправки к полученным формулам имеют порядок $(kT/E_F)^2$.

Температура $T_F = E_F/k$, при которой ступенька Ферми «размывается» и необходимо вводить поправки к полученным выше результатам, называется температурой вырождения, или температурой Ферми. Оценим ее для электронного газа с плотностью $N/V \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $m = m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$:

$$E_F = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{3\sqrt{\pi}N}{4V} \right)^{2/3} = \frac{(6,6 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 3,14 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} (1,33 \cdot 10^{28})^{2/3} \approx 10^{-18} \text{ Дж}$$

$$T_F = \frac{E_F}{k} = \frac{10^{-18}}{1,38 \cdot 10^{-23}} \approx 10^4 - 10^5 \text{ К}$$

Поэтому электронный газ в металлах в нормальных условиях сильно вырожден. В полупроводниках, где концентрация электронов намного ниже, статистика часто бывает больцмановской!

6.2.4. Теплоемкость вырожденного Ферми-газа

Найдем поправки к выражению для полной энергии газа при температурах $kT \ll E_F$. Поправки имеют порядок $(kT/E_F)^2$. Рассмотрим интеграл общего вида с функцией распределения Ферми

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon$$

где $f(\varepsilon)$ — некоторая функция, такая, что интеграл сходится. В случае $kT \ll E_F$, можно показать, что

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon \approx \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f'''(\mu) \quad (6.28)$$

Полагая $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$ (см. формулу (5.37) для идеального газа), находим

$$\Omega = \Omega_0 - V \frac{\sqrt{\pi}^3}{3} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^2 \sqrt{\mu}, \quad (6.29)$$

где первое слагаемое отвечает вкладу при $T = 0$. Рассматривая второе слагаемое как малую поправку к Ω_0 , можно воспользоваться «нулевым

приближением» $\mu \approx \mu(T = 0) = E_F$. Используя выражение для энергии Ферми (6.25), найдем

$$\Omega = \Omega_0 - N(kT)^2 \frac{2\pi^2 m}{h} \left(\frac{\pi V}{6N} \right)^{2/3}.$$

Теперь найдем энтропию

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = NkT \frac{4\pi^2 mk}{h^2} \left(\frac{\pi V}{6N} \right)^{2/3}, \quad (6.30)$$

и теплоемкость

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = NkT \frac{4\pi^2 mk}{h^2} \left(\frac{\pi V}{6N} \right)^{2/3}. \quad (6.31)$$

Так что теплоемкость вырожденного ферми-газа при низких температурах линейна по температуре (теплоемкость Паули).

Используя выражение (6.23) для плотности состояний $D(E)$, можно записать теплоемкость в виде

$$C = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F) T.$$

Это, конечно, неслучайно. Выражение легко интерпретировать физически. В вырожденном Ферми-газе температура затрагивает лишь узкий слой энергий kT в окрестности уровня Ферми. Число электронов в этом слое $dN \propto D(E_F)kT$. При нагревании системы на dT градусов только эти электроны меняют свою энергию на kdT . Тогда полное изменение энергии при нагревании $dE \propto k^2 T D(E_F) dT$, и теплоемкость $C = \frac{dE}{dT} \propto D(E_F) k^2 T$.

6.2.5. Магнетизм идеального Ферми-газа

Намагниченность вырожденного ($kT \ll E_F$) электронного газа в слабом ($\mu_B H \ll kT$) магнитном поле складывается из двух частей: из парамагнитной восприимчивости, связанной с собственным магнитным моментом электронов («парамагнетизм Паули»), и из диамагнитной намагниченности, связанной с квантованием орбитального движения электронов в магнитном поле («диамагнетизм Ландау»).

Вычисления парамагнитной составляющей удобно проводить с помощью потенциала Ω , т.е. в переменных T, V, μ . Тогда

$$M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, V, \mu}. \quad (6.32)$$

Дополнительная, связанная со спином энергия электрона в магнитном поле равна $\pm \mu_B H$ для двух его проекций $\sigma = \pm 1/2$. Соответственно полная энергия электронов принимает значения $\varepsilon = (p^2/2m) \mp \mu_B H$. Поскольку полная энергия ε входит в функцию распределения Ферми всегда в комбинации $(\varepsilon - \mu)$, то появление добавки $\mp \mu_B H$, можно отнести к величине μ , совершив везде замену

$$\mu \rightarrow \mu \pm \mu_B H.$$

Тогда для потенциала Ω в магнитном поле можно записать:

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2} \Omega_0(\mu + \mu_B H) + \frac{1}{2} \Omega_0(\mu - \mu_B H), \quad (6.33)$$

где Ω_0 — потенциал в отсутствие поля, а множитель $1/2$ учитывает уменьшение в два раза числа состояний при фиксированном значении спина. Разлагая выражение по степеням H , находим (члены первого порядка сокращаются):

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \left(\frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \right). \quad (6.34)$$

Отсюда находим выражение для магнитного момента:

$$M = -\mu_B^2 H^2 \left(\frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \right). \quad (6.35)$$

Но производная равна $\frac{\partial \Omega_0}{\partial \mu} = -N$, и парамагнитная восприимчивость, отнесенная к единице объема газа, это

$$\chi_p = -\frac{\mu_B^2}{V} \left(\frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \right) = \frac{\mu_B^2}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (6.36)$$

Пренебрегая малыми, при $kT \ll E_F$, температурными эффектами, т.е. считая газ полностью вырожденным, из выражения для энергии Ферми (6.25) найдем:

$$N = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \frac{2}{3} \mu^{3/2}$$

Тогда из (6.36) находим паулиевскую парамагнитную восприимчивость:

$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \mu^{1/2} \equiv \mu_B^2 D(E_F). \quad (6.37)$$

Таким образом парамагнитная восприимчивость вырожденного электронного газа не зависит от температуры (при $T \ll T_F$) и пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми. Этот результат также имеет простую физическую интерпретацию. Энергии электронных подсистемы с разными спинами в магнитном поле разделяются на величину

$$\Delta E = 2\mu_B H,$$

как показано на левой части рис. 6.5, однако уровень Ферми обеих подсистем должен быть одинаковым, поэтому «выгодные» спиновые состояния приобретают большую заселенность, как показано на правой части рис. 6.5. Разность заселенностей создает магнитный момент

$$M = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) \approx \mu_B D(E_F) \Delta E,$$

который определяет восприимчивость:

$$\chi_p = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_B^2 D(E_F).$$

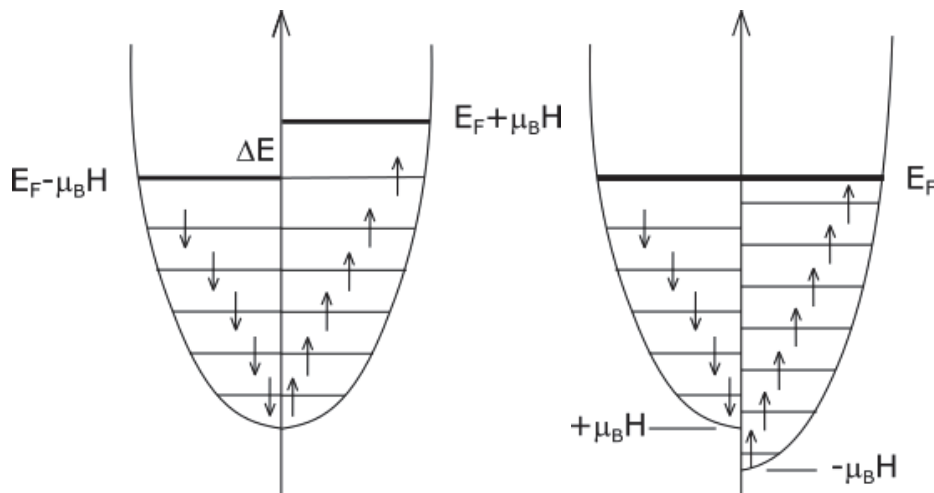


Рис. 6.5. Пояснение рассмотрения магнетизма, как поправки к химическому потенциалу. Левый рисунок — одинаковый хим. потенциал и разная энергия для электронов с разной ориентацией спина, правый рисунок — одинаковая энергия и различный хим. потенциал

6.3. Газ Бозе-частиц

Сначала рассмотрим свойства Бозе-газа из частиц, обладающих массой. Впервые внимание ученых привлекли необычные свойства гелия при низких температурах. Атомы гелия He^4 имеют четное число фермионов в своем составе, магнитные моменты которых скомпенсированы. Таким образом, гелий является веществом, для которого при низких температурах нужно применять статистику Бозе-Эйнштейна

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}.$$

Поскольку число частиц в любом состоянии должно быть неотрицательно, то нужно наложить ограничение на величину химического потенциала: $\varepsilon - \mu \geq 0$. Если нуль отсчета энергии выбрать совпадающим с наименьшим энергетическим состоянием, то условие приобретает вид $\mu \leq 0$. При низких температурах свойства газа Бозе радикально отличаются от свойств газа Ферми. При $T = 0$ все частицы занимают основное состояние с $\varepsilon = 0$, поскольку ограничений, связанных с принципом Паули, для них нет. Следовательно число частиц в этом состоянии равно N .

Рассмотрим уравнение (5.34) для числа частиц идеального газа в случае статистики Бозе. Если при постоянной концентрации частиц понижать температуру, то видно, что хим. потенциал, оставаясь отрицательным, уменьшается по абсолютной величине. При этом он обращается в нуль при некоторой конечной температуре T_0 , определяемой условием:

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} dz. \quad (6.38)$$

Стоящий здесь интеграл — безразмерная константа $\approx 2,315$. Решая уравнение относительно температуры, находим характерную температуру T_0 , называемую температурой Бозе-конденсации:

$$T_0 = \frac{0,0839}{k} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.39)$$

При $T < T_0$ уравнение не имеет отрицательных решений для μ , тогда как в статистике Бозе, как мы видели ранее, хим. потенциал должен быть отрицательным при всех температурах. Это противоречие связано с тем, что в данных условиях незаконен переход от суммирования по квантовым состояниям к интегрированию по непрерывной энергии, который мы использовали при выводе плотности состояний (5.31). При таком

переходе самый первый член в сумме по состояниям, соответствующий основному состоянию с $\varepsilon = 0$, умножается на $D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ и просто выпадает. На самом же деле при понижении температуры Бозе-частицы будут накапливаться («конденсироваться») именно в основном состоянии, пока все не окажется там. Следовательно, правильная плотность состояний должна состоять из двух частей:

$$D(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon} + B\delta(\varepsilon)$$

где A и B — некоторые константы. Физический смысл полученного выражения можно понять из следующих рассуждений. При $T > T_0$ имеет место обычный закон распределения Бозе-Эйнштейна, а при $T \leq T_0$ часть частиц распределена по закону Бозе-Эйнштейна с $\mu = 0$, а оставшиеся частицы образуют Бозе-конденсат, и все находятся в основном состоянии $\varepsilon = 0$.

Для температур ниже температуры конденсации $T < T_0$, число частиц, распределенных по закону Бозе-Эйнштейна с положительными энергиями и $\mu = 0$, можно найти из общих соотношений (5.33) и (5.32) для идеального газа:

$$N_{\varepsilon>0} = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} dz = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (6.40)$$

остальные

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \quad (6.41)$$

частиц находятся в основном состоянии. Это явление накопления макроскопического числа частиц на нулевом уровне и получило название Бозе-конденсации. Подчеркнем, что речь идет о «конденсации» в импульсном пространстве ($p = 0$), и не имеет ничего общего с обычной конденсацией газа в координатном пространстве с образованием жидкости.

Энергия газа при $T < T_0$ и $\mu = 0$ определяется частицами с $\varepsilon > 0$ для которых, согласно (5.38), она равна:

$$E = V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 (kT)^{5/2} \int_0^{+\infty} \frac{z^{3/2}}{e^z - 1} dz = 0,770 \cdot NkT \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (6.42)$$

6.4. Тепловое излучение (газ фотонов)

6.4.1. Законы излучения абсолютно черного тела

Статистическая физика сыграла большую роль в создании квантовой теории при рассмотрении вопроса об излучении «абсолютно черного тела» (АЧТ). Классическая электромагнитная теория света столкнулась с непреодолимыми трудностями при рассмотрении теплового излучения. Напомним основные закономерности, которые были установлены экспериментально.

Закон Кирхгофа гласит, что в тепловом равновесии отношение излучательной способности к поглощательной способности для всех тел есть некоторая универсальная функция:

$$\frac{R(\nu, T)}{A(\nu, T)} = f(\nu, T).$$

Здесь $R(\nu, T)$ — излучательная способность, или энергия излучения единицы поверхности тела в единицу времени при температуре в интервале частот $(\nu; \nu + d\nu)$, а $A(\nu, T)$ — аналогично определенная поглощательная способность. Т.к. АЧТ — это тело, которое поглощает все излучения любой частоты падающей на него, то для него $A = 1$. Таким образом универсальная функция $f(\nu, T)$ есть ничто иное, как излучательная способность АЧТ:

$$R(\nu, T) = f(\nu, T).$$

Излучательную способность АЧТ можно связать со спектральной плотностью энергии излучения:

$$f(\nu, T) = \frac{c}{4}\rho(\nu, T),$$

которая в свою очередь связана со спектральной интенсивностью излучения $I(\nu, T)$ — энергией, излучаемой в единицу телесного угла в единицу времени с единицы площади поверхности АЧТ. Таким образом исследуя интенсивность излучения АЧТ можно получить важную информацию о равновесном тепловом излучении всех тел.

Еще в XIX веке были установлены 2 основных закона, описывающие поведение $f(\nu, T)$: закон Стефана – Больцмана

$$\int_0^{\infty} f(\nu, T) d\nu = \sigma T^4$$

или

$$\rho(T) = \frac{4}{c}\sigma T^4,$$

и закон смещения Вина

$$\lambda_{max}T = const.$$

Теоретическое получение функции $f(\nu, T)$ было сделано Планком уже в XX веке, и явилось первым примером использования квантовой статистики.

6.4.2. Статистика идеального газа фотонов

Равновесное электромагнитное излучение (излучение «абсолютно черного тела») обладает следующими свойствами.

1. Фотоны являются бозонами, т.к. спин фотонов равен 1. Поляризация фотона может принимать три значения: $-1, 0, +1$, однако продольную поляризацию $s = 0$, можно исключить выбором калибровки.
2. Фотоны образуют идеальный газ, т.к. не взаимодействуют друг с другом.

Замечание. Отсутствие взаимодействия фотонов означает, что в таком газе отсутствует механизм установления равновесия. Поэтому равновесный характер газа фотонов обуславливается лишь при наличии термостата. Поэтому будем рассматривать газ фотонов, заключенный в замкнутом объеме с непрозрачными стенками, при определенной температуре T . Атомы стенок поглощают и излучают фотоны — это и есть термостат, который приводит к установлению равновесия.

Важная особенность газа фотонов заключается в том, что число фотонов N не является постоянным, а напрямую определяется условием теплового равновесия, которое при фиксированном объеме и температуре заключается в минимальности энергии Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \quad (6.43)$$

или, что то же самое, $\mu = 0$.

6.4.3. Энергия состояний

Согласно волновой теории света излучение — это электромагнитная волна. Уравнение для одной из поляризаций (одного из возможных направлений напряженности электрического поля \vec{E}) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 E(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E(x, y, z, t)}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, y, z, t)}{\partial t^2},$$

где c — скорость света.

В замкнутой полости реализуются только стационарные решения с нулевым значением функции на границе, которые являются решением уравнения Лапласа:

$$\frac{\partial^2 E(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E(x, y, z)}{\partial z^2} = 0.$$

Для простоты рассмотрим куб с ребром L , тогда напряженность можно представить в виде $E(x, y, z) = e_1(x)e_2(y)e_3(z)$ и уравнение превращается в

$$\frac{1}{e_1(x)} \frac{\partial^2 e_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{e_2(y)} \frac{\partial^2 e_2(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{e_3(z)} \frac{\partial^2 e_3(z)}{\partial z^2} = 0. \quad (6.44)$$

Три слагаемых в левой части уравнения зависят только от x , y и z соответственно. Сумма трех независимых функций может равняться константе только в том случае, если каждая из них есть константа. Следовательно:

$$\frac{1}{e_1} \frac{d^2 e_1(x)}{dx^2} = k_x^2, \quad \frac{1}{e_2} \frac{d^2 e_2(y)}{dy^2} = k_y^2, \quad \frac{1}{e_3} \frac{d^2 e_3(z)}{dz^2} = k_z^2. \quad (6.45)$$

Условие равновесия газа фотонов эквивалентно рассмотрению полости с идеально отражающими стенками, для которых реализуются только стационарные решения с нулевым значением функции на границе:

$$e_1(x) = A_1 \sin(k_x \cdot x); \quad e_2(y) = A_2 \sin(k_y \cdot y); \quad e_3(z) = A_3 \sin(k_z \cdot z), \quad (6.46)$$

где k_x , k_y , k_z могут принимать только дискретный набор значений, определяемый натуральными числами n_x , n_y , n_z :

$$k_x = \frac{\pi n_x}{L}; \quad k_y = \frac{\pi n_y}{L}; \quad k_z = \frac{\pi n_z}{L}. \quad (6.47)$$

Длина волны собственного колебания определяется суммой квадратов целых чисел:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \equiv k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (6.48)$$

Поэтому то или иное собственное колебание удобно изображать радиус-вектором \vec{n} в трехмерном пространстве:

$$L = \frac{\lambda}{2} n, \quad (6.49)$$

где n — модуль вектора \vec{n} .

Для полной аналогии между фотонами и электронами укажем, что дисперсионное соотношение (зависимость частоты от волнового вектора) для фотонов это $\omega(k) = c \cdot k$. Если использовать гипотезу Планка, развитую Эйнштейном, то можно записать:

$$\varepsilon = \hbar\omega = c \cdot \hbar k = c \cdot p. \quad (6.50)$$

Откуда можно получить связь энергии и чисел n :

$$\boxed{\varepsilon = \frac{c\pi\hbar}{V^{1/3}}n = \frac{c \cdot h}{2V^{1/3}}n.} \quad (6.51)$$

6.4.4. Число состояний

В трехмерном пространстве координат n_x, n_y, n_z квантовые состояния изображаются точками с целочисленными значениями координат, причем каждая точка определяет положение конца вектора \vec{n} . Если число состояний велико и точки, соответствующие векторам \vec{n} , расположены плотно, то число уровней с энергией меньшей E можно определить, как число точек \vec{n} с положительными координатами, попадающих в шар радиуса n :

$$\omega(\varepsilon) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi n^3(\varepsilon). \quad (6.52)$$

Коэффициент $1/8$ соответствует рассмотрению только положительных координат.

Плотность уровней системы находится по определению:

$$D(\varepsilon) = \frac{d\omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{d\omega}{dn} \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{8} n^2(\varepsilon) \frac{dn}{d\varepsilon}. \quad (6.53)$$

Для перехода к энергии нужно воспользоваться соотношением (6.51):

$$n = \frac{2V^{1/3}}{c \cdot h} \varepsilon; \quad dn = \frac{2V^{1/3}}{c \cdot h} d\varepsilon.$$

В результате имеем:

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi}{8} \left(\frac{2V^{1/3}}{c \cdot h} \right)^3 = \frac{4\pi V \varepsilon^2}{c^3 h^3}. \quad (6.54)$$

Формула (6.54) первоначально была получена для частоты излучения:

$$\boxed{D(\varepsilon)d\varepsilon \equiv D(\nu)d\nu = \frac{4\pi V \varepsilon^2}{c^3 h^3} d\varepsilon = \frac{4\pi V \nu^2}{c^3} d\nu,} \quad (6.55)$$

где мы воспользовались формулой Планка $\varepsilon = h\nu$.

6.4.5. Формула Планка

Релеем и Джинсом на основе формулы (6.54) было получено следующее соотношение для спектральной плотности теплового излучения:

$$\rho(\nu, T) = \frac{g_s D(\nu) \langle \varepsilon \rangle}{V}, \quad (6.56)$$

где $g_s = 2$ — вырождение состояния, $D(\nu)$ — плотность состояний, $\langle \varepsilon \rangle$ — средняя энергия, приходящаяся на одно состояние.

Ошибка Релея и Джинса заключалась в том, что они приписали каждому состоянию энергию kT (как в распределении Больцмана). В результате получилась формула:

$$\rho(\nu, T) \stackrel{?}{=} \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}, \quad (6.57)$$

которая дает хорошее описание плотности для малых частот ($\propto \nu^2$) и расходится при больших частотах («ультрафиолетовая катастрофа»).

Конечно, для получения правильного результата следует рассмотреть излучение с позиций квантовой механики, т.е. каждой волне с частотой ν сопоставить квант света — фотон — с энергией $\varepsilon = h\nu$, и использовать распределение Бозе–Эйнштейна и считать уровни заполненными по-разному.

Функция распределения фотонов по квантовым состояниям с определенными значениями энергии $\varepsilon = h\nu$ дается формулой Бозе–Эйнштейна с $\mu = 0$:

$$f_\omega = \frac{1}{e^{(h\nu)/kT} - 1}, \quad (6.58)$$

которая в теории излучения носит название распределения Планка. Исторически она была получена раньше более общего распределения Бозе–Эйнштейна.

Если сравнить энергию системы, записанную через спектральную плотность излучения и через среднюю энергию фотонов, имеющих распределение Бозе:

$$E = V \int \rho(\nu, T) d\nu = \int \frac{g_s D(\nu) h\nu}{e^{(h\nu)/kT} - 1} d\nu, \quad (6.59)$$

то можно найти формулу Планка:

$$\boxed{\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{(h\nu)/kT} - 1}}. \quad (6.60)$$

Здесь мы учли, что $g_s = 2$.

Распределение Планка удобнее привести к безразмерному виду при помощи замены

$$x = \frac{h\nu}{kT}.$$

Вид безразмерной функции Планка

$$f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}$$

показан на рис. 6.6. Она имеет максимум при $x = \frac{h\nu_m}{kT} = 2,822$. Таким образом при повышении температуры максимум распределения смещается пропорционально температуре (закон смещения Вина):

$$\nu_m = \frac{2,822k}{h}T.$$

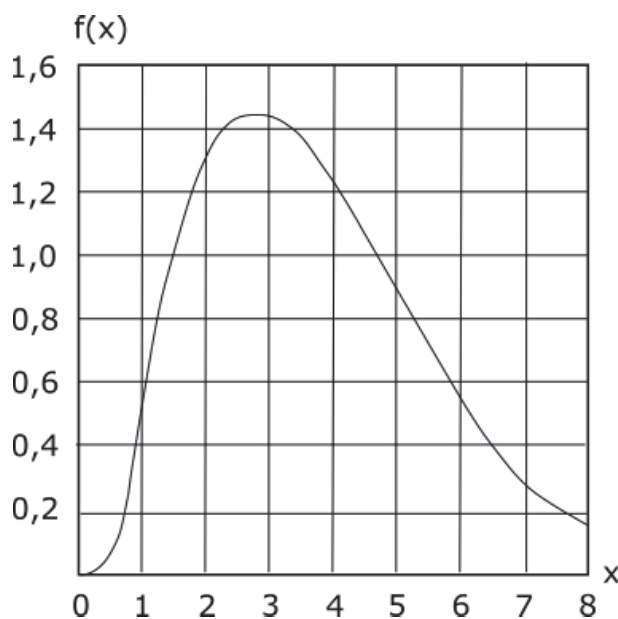


Рис. 6.6. Функция Планка

6.4.6. Термодинамика газа фотонов

Вычислим термодинамические характеристики фотонного газа, находящегося при постоянных ($V, T, \mu = 0$). Воспользуемся выражением для

большого потенциала Ω и, подобно тому, как мы делали это ранее (5.35), найдем:

$$\Omega = \int_0^{+\infty} kT \zeta \ln(1 - \zeta e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}) g_s D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.61)$$

Положим $\mu = 0$ (фотоны), $\zeta = +1$ (бозе-газ), воспользуемся выражением (6.54) для $D(\varepsilon)$ и перейдем к безразмерной переменной $z = \varepsilon/kT$:

$$\Omega = \frac{8\pi V}{c^3 h^3} (kT)^4 \int_0^{+\infty} z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz. \quad (6.62)$$

Интегрируя по частям находим:

$$\Omega = -\frac{8\pi V}{c^3 h^3} (kT)^4 \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} dz. \quad (6.63)$$

Интеграл можно вычислить, он равен $\frac{\pi^4}{15}$, поэтому

$$\Omega = -\frac{8\pi^5 V}{45 c^3 h^3} (kT)^4 = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4, \quad (6.64)$$

где постоянная Стефана – Больцмана задается соотношением

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3}.$$

Теперь мы можем найти давление, создаваемое излучением:

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (6.65)$$

энтропию фотонного газа:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3, \quad (6.66)$$

энергию излучения:

$$E = \Omega + TS - \mu N = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = -3\Omega. \quad (6.67)$$

Причем для плотности энергии излучения имеем закон Стефана – Больцмана:

$$\frac{E}{V} = \frac{4}{c} \sigma T^4. \quad (6.68)$$

Заметим, что при $\mu = 0$ свободная энергия Гельмгольца совпадает с большим термодинамическим потенциалом: $F = \Omega + N\mu = \Omega$, поэтому приведенные выше формулы можно было записать с использованием энергии Гельмгольца F . Также можно заметить, что термодинамический потенциал Гиббса $G = \mu N$ обращается в нуль в соответствии с условием $\mu = 0$.

6.5. Колебания решетки кристалла (газ фононов)

6.5.1. Экспериментальные факты

Основные экспериментальные закономерности поведения теплоемкости одноатомных кристаллов состоят в следующем:

1. При температурах порядка комнатной и выше молярная теплоемкость всех кристаллов одинакова и равна $C_V = 3R$ (закон Дюлонга и Пти)
2. При понижении температуры теплоемкость быстро убывает до нуля, причем вблизи нуля температурная зависимость имеет вид: $C_V = \alpha T^3$, где α — константа для данного металла.

Мы будем рассматривать только теплоемкость решетки твердого тела, не учитывая электронные степени свободы. В простом, но достаточно хорошем приближении, электронные вклады следует аддитивно добавлять ко всем термодинамическим величинам.

6.5.2. Статистические теории решеточной теплоемкости

Атомы (молекулы), составляющие тело, совершают колебания вблизи некоторых положений равновесия, образующих кристаллическую решетку. Если N — число атомов, образующих тело, то полное число колебательных степеней свободы равно $3N$ ¹. С точки зрения аналитической механики система с $3N$ связанными степенями колебательного движения может быть сведена к системе $3N$ независимых осцилляторов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию.

В соответствии с квантовой механикой уровни энергии осциллятора определяются формулой:

$$\varepsilon_n = h\nu(n + 1/2), \quad (6.69)$$

где ν — частоты нормальных колебаний, n — колебательное квантовое число.

При малых T ($h\nu \gg kT$) в сумме по ν играют лишь члены с малыми частотами нормальных колебаний. Тогда стат. сумма одного осциллятора равна

$$Z^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (6.70)$$

¹Мы опять пренебрегаем понижением числа степеней свободы на 6, которое связано с ограничениями, накладываемыми условием неподвижности системы $\vec{P} = 0, \vec{L} = 0$.

Следовательно, свободная энергия, связанная с тепловыми колебаниями решетки, имеет вид:

$$F = -kT \sum_{\nu=1}^{3N} \ln(Z) = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{h\nu}{2} + kT \sum_{\nu=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right). \quad (6.71)$$

6.5.3. Теория теплоемкости Эйнштейна

Эйнштейн впервые применил квантовую теорию для описания колебаний атомов. В модели, которую он предложил, предполагается, что колебания атомов независимы друг от друга и происходят с одинаковой частотой ν . В этом случае свободная энергия принимает простой вид:

$$F = \frac{3Nh\nu}{2} + 3NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right). \quad (6.72)$$

Тогда мы можем записать выражение для средней внутренней энергии решетки

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3Nh\nu}{2} + \frac{3Nh\nu}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)}. \quad (6.73)$$

Определим характеристическую температуру Эйнштейна $\theta = h\nu/k$. Тогда молярная теплоемкость равна

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta}{T}} \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^{-2}. \quad (6.74)$$

При высоких температурах ($T \gg \theta$) из данной формулы получаем классическое значение молярной теплоемкости $C_V = 3R$, а при низких температурах:

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta}{T}}.$$

Данное выражение предсказывает спадание теплоемкости до нуля при $T \rightarrow 0$, причем это убывание при снижении температуры определяется экспоненциальной функцией, однако в эксперименте наблюдается степенная зависимость. Таким образом, теория Эйнштейна объяснила температурную зависимость теплоемкости кристалла, однако при низких температурах наблюдается заметное расхождение между теорией и опытом.

6.5.4. Теория теплоемкости Дебая

Дебай уточнил теорию Эйнштейна, отказавшись от предположения, что все нормальные колебания имеют одну и ту же частоту. Дебай принял, что в системе из большого числа частиц возможные частоты колебаний почти непрерывно заполняют целую область частот, причем число колебаний внутри интервала частот от ν до $\nu + d\nu$, равно

$$dN_\nu = D(\nu)d\nu,$$

причем плотность колебательных состояний, или плотность фононного спектра $D(\nu)$, удовлетворяет условию

$$\int_0^\infty D(\nu)d\nu = 3N.$$

Внутреннюю энергию системы можно найти, усреднив колебательную энергию одного осциллятора с частотой ν по спектру кристалла, в результате чего получаем

$$E = \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \right) D(\nu)d\nu. \quad (6.75)$$

Для вычисления функции $D(\nu)$ Дебай принял несколько упрощающих предположений. Во-первых, он ограничился только длинноволновыми звуковыми колебаниями, когда длина волны λ значительно выше параметра решетки a , во-вторых пренебрег анизотропностью кристалла. В изотропном кубическом кристалле со стороной L тепловое движение приводит к возникновению системы стоячих звуковых колебаний с такими длинами волн, чтобы между гранями кристалла укладывалось целое число полуволн. Так как условия для световых колебаний (фотонов) и тепловых колебаний (фононов) совпадают, то ясно, что число таких колебаний в интервале $d\nu$ совпадает с числом световых колебаний, найденном ранее (6.55):

$$dN = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (6.76)$$

где теперь c — скорость звуковой волны. Тогда получаем

$$D(\nu) = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2. \quad (6.77)$$

Необходимо учесть, однако, что могут существовать звуковые волны двух типов — продольные, скорость которых обозначим через c_1 , и поперечные,

имеющие скорость c_2 . Следовательно, каждой частоте могут соответствовать три волны: одна продольная и две поперечных. Тогда полное число колебаний (волн) равно:

$$D(\nu) = 4\pi V\nu^2 \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{2}{c_2^3} \right). \quad (6.78)$$

Введем некоторую среднюю скорость звука соотношением

$$\frac{3}{c^3} = \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{2}{c_2^3} \right), \quad (6.79)$$

тогда

$$D(\nu) = \frac{12\pi V\nu^2}{c^3}.$$

Дебай понимал, что выражение (6.77) справедливо только для низких частот, однако предположил, что можно получить разумные результаты, если: а) распространить этот закон на более высокие частоты; б) ограничить возможный спектр частот некоторой предельной частотой ν_D , называемой частотой Дебая, которую можно определить из условия:

$$\int_0^{\nu_D} D(\nu) d\nu = 3N.$$

Получаем, что частота Дебая определяется соотношением

$$\nu_D = c \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \approx c/a.$$

Таким образом, в модели Дебая распределение частот колебаний, или плотность состояний фононов, имеет вид:

$$D(\nu) = \begin{cases} \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3} & \nu \leq \nu_D \\ 0 & \nu > \nu_D \end{cases}. \quad (6.80)$$

В настоящее время эксперименты по рассеянию нейтронов на колебаниях решетки позволяют определить реальный вид спектра, пример которого приведен на рис. 6.7.

В области малых частот реальная плотность состояний всегда имеет дебаевскую зависимость $\propto \nu^2$, но при более высоких частотах зависимость может стать более сложной. Тем не менее модель Дебая почти всегда дает приемлемое по точности описание теплоемкости твердых тел. Дебаевская частота при этом рассматривается как подгоночный параметр, определяемый из эксперимента.

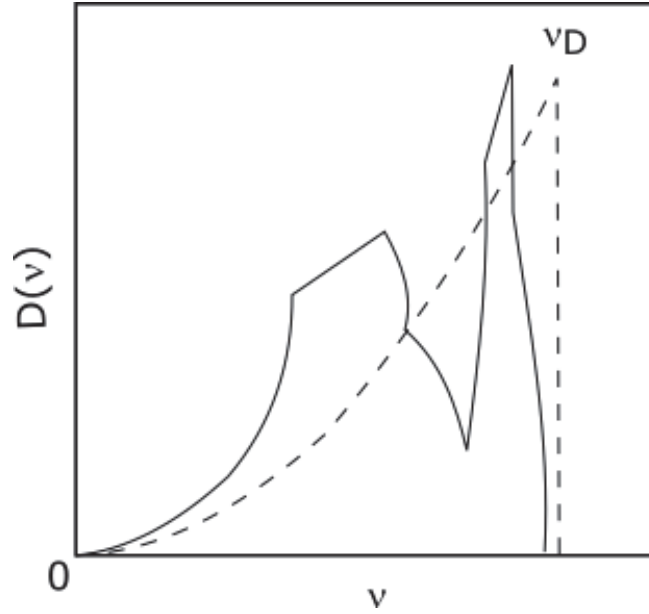


Рис. 6.7. Плотность состояний фононов реального материала и модели Дебая. Сплошная кривая — результат эксперимента, штриховая линия — модель Дебая (проведена так, чтобы площади под кривыми были равны)

Используя распределение частот Дебая (6.80) и переходя в выражении (6.71) к интегрированию, получаем свободную энергию в виде:

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{9NkT}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) d\nu, \quad (6.81)$$

где $\varepsilon_0 = 9h\nu_D/8$ — энергия нулевых колебаний.

Введем дебаевскую температуру $\theta_D = h\nu_D/k$, тогда можно представить свободную энергию в виде:

$$F = N\varepsilon_0 + 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} z^2 \ln (1 - e^{-z}) dz. \quad (6.82)$$

Интегрируя по частям и вводя функцию Дебая

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3}{e^z - 1} dz, \quad (6.83)$$

получим свободную энергию в виде

$$F = N\varepsilon_0 + NkT \left\{ 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right\}. \quad (6.84)$$

Внутренняя энергия, согласно (6.75), равна

$$E = N\varepsilon_0 + 3NkTD \left(\frac{\theta_D}{T} \right), \quad (6.85)$$

а теплоемкость —

$$C = 3NkT \left\{ D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\theta_D}{T} D' \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right\}. \quad (6.86)$$

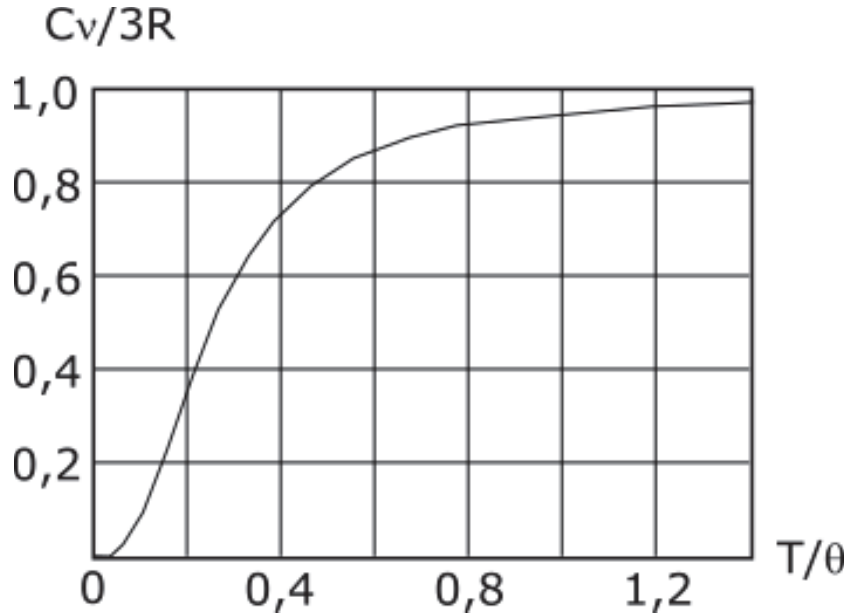


Рис. 6.8. График зависимости молярной теплоемкости от температуры в модели Дебая

При $T \ll \theta$ аргумент функции Дебая велик, и можно заменить верхний предел на бесконечность, тогда интеграл равен $\pi/15$, так что в полном соответствии с экспериментом

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}, \quad C \approx \frac{12N\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3.$$

При $T \ll \theta$ аргумент функции Дебая $x \approx 1$, так что в первом приближении $D(x) \approx 1$, что дает $C = 3N$, т.е. закон Дюлонга–Пти.

Как видно из рис. 6.8, переход от низкотемпературного к высокотемпературному режиму происходит вблизи значения $T = \theta_D/4$. Таким образом, теплоемкость постоянная (закон Дюлонга–Пти) при $T > \theta/4$, и пропорциональна T^3 при $T < \theta/4$. Если исключить несколько особых случаев, например алмаз, для которого $\theta_D \approx 2000K$, то для большинства веществ $\theta_D \approx 100 - 500K$.

В области низких температур $T \ll \theta/4$ начинает проявляться линейный по T вклад в теплоемкость от свободных электронов, который достаточно мал по величине и не заметен на фоне решеточного вклада при высоких температурах. Для его выделения удобно строить экспериментальную зависимость теплоемкости металлов в координатах C/T и

T^2 . Поскольку для этих температур $C = \gamma T + \beta T^3$, то $C/T = \gamma + \beta T^2$, и γ находится как точка пересечения прямой βT^2 с осью C/T .

6.6. Задания

6.6.1. Примеры решения задач

1. Найти распределение вероятностей для скорости относительного движения двух одинаковых молекул $\vec{v}_o = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. Найти $\langle |\vec{v}_o| \rangle$.

Решение

Для получения нужного распределения мы должны перейти от переменных (\vec{v}_1, \vec{v}_2) к новым переменным (\vec{V}, \vec{v}_o) , где $\vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$ — скорость центра масс системы двух молекул, $\vec{v}_o = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ — относительная скорость двух частиц.

Согласно распределению по скоростям для независимых частиц:

$$dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = dP(\vec{v}_1) \cdot dP(\vec{v}_2) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}} d\vec{v}_1 \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}} d\vec{v}_2 = \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2}{2kT}} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2. \quad (6.87)$$

При переходе к новым переменным вероятность меняться не должна:

$$dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = dP(\vec{V}, \vec{v}_o).$$

Для удобства введем величины: $M = m_1 + m_2$ — полная масса, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса. Заметим, что $M\mu = m_1 m_2$ (очевидно), $MV^2 + \mu v_o^2 = m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2$ (докажите). Преобразование дифференциалов можно найти через якобиан:

$$\frac{\partial(\vec{V}, \vec{v}_o)}{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}_1} & \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}_2} \\ \frac{\partial \vec{v}_o}{\partial \vec{v}_1} & \frac{\partial \vec{v}_o}{\partial \vec{v}_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{m_1}{m_1 + m_2} & \frac{m_2}{m_1 + m_2} \\ 1 & -1 \end{vmatrix} = 1, \quad (6.88)$$

т.е. $d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{V} d\vec{v}_o$.

В результате получаем, что выражение (6.87) преобразуется к виду:

$$dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \frac{(M\mu)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} e^{-\frac{MV^2 + \mu v_o^2}{2kT}} d\vec{V} d\vec{v}_o = \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{MV^2}{2kT}} d\vec{V} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_o^2}{2kT}} d\vec{v}_o = dP(\vec{V}) \cdot dP(\vec{v}_o). \quad (6.89)$$

Получается, что распределения скорости центра масс и относительной скорости молекул можно рассматривать отдельно. Распределение для относительной скорости имеет вид:

$$dP(\vec{v}_o) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_o^2}{2kT}} d\vec{v}_o. \quad (6.90)$$

Находим среднее значение модуля относительной скорости:

$$\langle |\vec{v}_o| \rangle = \int |\vec{v}_o| dP(\vec{v}_o) = \int_0^\infty v_o \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_o^2}{2kT}} 4\pi v_o^2 dv_o. \quad (6.91)$$

Здесь мы воспользовались переходом к сферическим координатам: $d\vec{v}_o \rightarrow 4\pi v_o^2 dv_o$, что можно сделать для бесконечных пределов интегрирования. Сделаем замену переменной:

$$\langle |\vec{v}_o| \rangle = 2\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{\mu v_o^2}{2kT}} v_o^2 dv_o^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \int_0^\infty e^{-y} y dy. \quad (6.92)$$

Полученный интеграл берется по частям, он равен 1. В результате получаем

$$\langle |\vec{v}_o| \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT(m_1 + m_2)}{\pi m_1 m_2}}, \quad (6.93)$$

для одинаковых молекул

$$\langle |\vec{v}_o| \rangle = \sqrt{\frac{16kT}{\pi m}}.$$

2. Рассмотрим изменение одной из независимых переменных в выражении энергии, например компоненты импульса p_i . Пусть энергия содержит p_i в виде аддитивного квадратичного члена: $E = ap_i^2 + b$, где b не зависит от p_i . Показать, что средняя энергия, связанная с переменной p_i равна $\langle \varepsilon(p_i) \rangle = kT/2$.

Решение

Средняя энергия, связанная с переменной p_i , равна

$$\langle \varepsilon(p_i) \rangle = \frac{\int ap_i^2 e^{-\frac{ap_i^2}{kT}} dp_i}{\int e^{-\frac{ap_i^2}{kT}} dp_i},$$

так как другие члены в показателе степени дадут одинаковые множители в числителе и знаменателе, которые можно сократить.

Для вычисления полученного выражения воспользуемся интегралами из приложения П.4.2:

$$\int ap_i^2 e^{-\frac{ap_i^2}{kT}} dp_i = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{\pi}{(a/kT)^3}},$$

$$\int e^{-\frac{ap_i^2}{kT}} dp_i = \sqrt{\frac{\pi}{a/kT}}.$$

Используя эти формулы, получаем теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы:

$$\langle \varepsilon(p_i) \rangle = \frac{1}{2} kT.$$

3. Разреженный газ находится в сосуде объема V и при давлении p . Полагая, что молекулы газа характеризуются максвелловским распределением по скоростям, вычислить скорость истечения газа в вакуум из небольшого отверстия площадью S .

Решение

Поскольку газ вытекает в вакуум, поток частиц снаружи внутрь сосуда отсутствует, и число молекул, вылетающих из отверстия за время δt , равно

$$-\delta N = \sum_{v_x > 0} f(\vec{v}) N \frac{S v_x \delta t}{V},$$

где знак минус соответствует тому, что молекулы покидают сосуд и число молекул, пересекших площадку S , определяется как число молекул в косом цилиндре, имеющем основание S и образующую $\vec{v} \delta t$. $f(\vec{v})$ — функция распределения Максвелла по скоростям и $n = N/V$ — концентрация молекул газа. Следовательно скорость, с которой газ вытекает из отверстия, равна

$$-\frac{\delta N}{\delta t} = \sum_{v_x > 0} n S v_x f(\vec{v}).$$

Представим функцию распределения в виде произведения функций для компонент скорости:

$$P(\vec{v}) = f(\vec{v}) d\vec{v} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z,$$

и заменим суммирование интегрированием:

$$\begin{aligned} -\frac{\delta N}{\delta t} &= n S \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^\infty f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^\infty f(v_z) dv_z = \\ &= n S \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = n S \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = S \sqrt{\frac{np}{2\pi m}}. \end{aligned}$$

В последнем равенстве мы воспользовались уравнением состояния идеального газа.

4. Рассмотрите молекулу идеального газа, имеющую два колебательных уровня энергии ε_0 и ε_1 с кратностями вырождения g_0 и g_1 соответственно. Найдите поправки, связанные с внутренней энергией молекулы, к
- статистической сумме Z ,
 - термодинамическому потенциалу F ,
 - внутренней энергии,
 - теплоемкости при постоянном объеме.

Рассмотрите случаи малой ($\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \gg kT$) и большой ($\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \ll kT$) тепловой энергии.

Решение

Статистическая сумма для идеального газа с внутренними степенями свободы молекул можно расписать (см. раздел 6.1.2) в виде произведения

$$Z = Z_{tr}(Z_{in}^{(1)})^N.$$

В нашем случае статистическую сумму для внутренних степеней свободы одной молекулы можно записать в виде

$$Z_{in}^{(1)} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}.$$

Энергия Гельмгольца равна

$$F = F_0 + \Delta F = F_0 - kT \ln(Z_{in}^{(1)})^N,$$

где F_0 — вклад в энергию, связанный с поступательными степенями свободы, ΔF — добавка от внутренних степеней свободы. Выполним преобразования, чтобы в явном виде получить разность энергии уровней $\delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$:

$$\begin{aligned} \ln(Z_{in}^{(1)}) &= \ln(g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}) = \ln(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} [g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{kT}}]) = \\ &= -\frac{\varepsilon_0}{kT} + \ln(g_0 + g_1 e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}}). \end{aligned} \quad (6.94)$$

Повторим выкладки раздела 6.1.1 для добавок ко всем величинам:

$$\Delta F = -kT \ln(Z_{in}^{(1)})^N = N\varepsilon_0 - NkT \ln(g_0 + g_1 e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}}),$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= kT^2 \frac{\partial \ln(Z_{in}^{(1)})^N}{\partial T} = N\varepsilon_0 + NkT^2 \frac{\partial \ln(g_0 + g_1 e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}})}{\partial T} = \\ &= N\varepsilon_0 + NkT^2 \frac{g_1 \frac{\delta\varepsilon}{kT^2} e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}}}{g_0 + g_1 e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}}} = N\varepsilon_0 + N\delta\varepsilon \left(\frac{g_0 e^{\frac{\delta\varepsilon}{kT}}}{g_1} + 1 \right)^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_V &= \frac{\partial(\Delta E)}{\partial T} = N\delta\varepsilon \frac{g_0}{g_1} \frac{\delta\varepsilon}{kT^2} e^{\frac{\delta\varepsilon}{kT}} \left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\delta\varepsilon}{kT}} + 1 \right)^{-2} = \\ &= Nk \left(\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\delta\varepsilon}{kT}} \left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\delta\varepsilon}{kT}} + 1 \right)^{-2}.\end{aligned}$$

Рассмотрим предельные случаи. Для большой энергии возбуждения $\delta\varepsilon \gg kT$ уровень 1 практически не заселен:

$$\Delta E \approx N \left(\varepsilon_0 + \delta\varepsilon \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}} \right),$$

$$\Delta C_V \approx Nk \left(\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\delta\varepsilon}{kT}}.$$

Для больших температур $\delta\varepsilon \ll kT$ уровни заселены пропорционально соответствующей степени вырождения:

$$\begin{aligned}\Delta E &\approx N\varepsilon_0 + N(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \left(\frac{g_0}{g_1} + 1 \right)^{-1} = \\ &= N\varepsilon_0 \left(1 - \frac{g_1}{g_0 + g_1} \right) + N\varepsilon_1 \frac{g_1}{g_0 + g_1} = N \frac{g_0\varepsilon_0 + g_1\varepsilon_1}{g_0 + g_1},\end{aligned}\quad (6.95)$$

$$\Delta C_V \approx Nk \left(\frac{\delta\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{g_0 g_1}{(g_0 + g_1)^2}.$$

5. Вывести закон излучения Планка для двумерного пространства. Используя полученный при этом результат, вывести закон Стефана–Больцмана для двумерного пространства.

Решение

Повторим основные выкладки раздела 6.4 для двухмерного случая. В двухмерном случае энергия и квантовые числа связаны соотношением

$$\varepsilon = \frac{c \cdot h}{2L} n, \quad (6.96)$$

где c — скорость света, h — постоянная Планка, $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2}$ — модуль вектора «квантовых чисел», L — размер ячейки.

Если число состояний велико, то число уровней с энергией меньшей E можно определить, как число точек \vec{n} с положительными координатами, попадающих в круг радиуса n :

$$\omega = \frac{1}{4}\pi n^2 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2L\varepsilon}{c \cdot h} \right)^2 = \frac{\pi L^2 \varepsilon^2}{c^2 h^2} = \frac{\pi L^2 \nu^2}{c^2}. \quad (6.97)$$

Коэффициент $1/4$ соответствует рассмотрению только положительных координат. Плотность уровней системы находится по определению:

$$D(\nu) = \frac{d\omega}{d\nu} = \frac{2\pi L^2 \nu}{c^2}. \quad (6.98)$$

$$E = \int \frac{g_s D(\nu) h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \int \frac{4\pi L^2 h}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = L^2 \int \rho(\nu, T) d\nu, \quad (6.99)$$

откуда можно найти формулу Планка для двухмерной системы:

$$\rho(\nu, T) = \frac{4\pi}{c^2} \frac{h\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (6.100)$$

и закон Стефана–Больцмана:

$$\frac{E}{L} = \frac{4\pi h}{c^2} \int \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \frac{4}{c} \left(\frac{\pi k^3}{ch^2} \int \frac{x^2}{e^x - 1} dx \right) T^3. \quad (6.101)$$

6.6.2. Газ молекул

1. Почему внутренняя энергия ядер атомов не сказывается на термодинамических характеристиках идеального газа?
2. Что такое квантовый объем? Как он связан с условием классичности идеального газа?
3. Какие данные необходимы для вычисления химического потенциала азота в атмосфере?
4. Как соотносятся парциальные давления азота и кислорода в атмосфере?
5. Как меняется концентрация газа частиц со спином в неоднородном магнитном поле?
6. Вычислить большую статсумму для идеального газа в классическом режиме. Найти большой термодинамический потенциал, энтропию, среднее число частиц и давление газа. Показать, что число частиц распределено по закону Пуассона.

7. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекулы идеального газа. Кинетическая энергия вращения молекулы равна

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2} (I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2),$$

где ω_i — компоненты вектора угловой скорости, I_i — главные моменты инерции. Найти $\langle \omega_x^2 \rangle$. Вычислить вращательную статсумму нелинейной многоатомной молекулы в классическом приближении.

8. Найти распределение вероятностей для кинетической энергии молекулы идеального газа. Вычислить среднее и наиболее вероятное значения кинетической энергии.
9. Для молекул идеального газа вычислить $\langle v^n \rangle$, а также наиболее вероятную абсолютную скорость.
10. Найти распределение молекул идеального газа по скоростям v_{\parallel} (вдоль некоторой оси) и v_{\perp} (в перпендикулярном направлении). Вычислить $\langle \Delta v_{\perp}^2 \rangle$.
11. Атомы идеального газа в состоянии покоя излучают монохроматический свет с длиной волны λ_0 и интенсивностью I_0 . Найти распределение интенсивности излучения газа из N атомов при температуре T .
12. Найти число молекул идеального газа, сталкивающихся в единицу времени с единицей поверхности стенки, скорость которых в направлении нормали к стенке превышает v_0 .
13. В молекулярном пучке, выходящем через небольшое отверстие в стенке сосуда с идеальным газом при температуре T , найти
- среднюю скорость молекул $\langle v \rangle$,
 - среднюю энергию молекул $\langle \varepsilon \rangle$.
14. Найти силу сопротивления, действующую на куб с ребром a ,двигающийся в разреженном газе при температуре T со скоростью v , перпендикулярной грани куба. Столкновения молекул с гранями куба считать абсолютно упругими.
15. Сфера радиуса R движется со скоростью v в идеальном газе с плотностью ρ и температурой T . В предположении, что столкновения частиц газа со сферой абсолютно упругие, определить силу сопротивления, испытываемого сферой при ее движении.
16. Вычислить теплоемкость C_V бесконечно высокого столба идеального газа из N частиц массы m в поле силы тяжести. Найти высоту центра масс столба над поверхностью земли.
17. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость классического идеального одноатомного газа, рассматривая его статистическую сумму в каноническом ансамбле.

18. Удельная теплоемкость двухатомного газа. Рассмотрим идеальный двухатомный газ (например N_2), при абсолютной Температуре T , близкой к комнатной. Эта температура достаточно низка, чтобы молекула почти всегда находилась в низшем колебательном состоянии, но достаточно высока для возбуждения большого числа вращательных состояний.
- а) Воспользовавшись результатом задачи 2 раздела 4, напишите выражение для средней энергии двухатомной молекулы газа. Эта энергия состоит из кинетической энергии движения центра масс и энергии вращения молекулы вокруг центра масс.
- б) Воспользовавшись ответом на задание а), найдите молярную теплоемкость C_V при постоянном объеме для идеального двухатомного газа. Чему равно численное значение C_V ?
19. Найти внутреннюю энергию, свободную энергии и теплоемкость при постоянном объеме C_V для N молекул идеального одноатомного газа, находящихся в трубе высотой h_0 и площадью сечения S , в однородном поле тяжести напряженностью g . Определить C_V в предельных случаях $mgh_0/(kT) \gg 1$ и $mgh_0/(kT) \ll 1$.
20. Определить среднее число столкновений молекул одноатомного максвелловского газа с единичной площадью поверхности сосуда, в котором он находится, в единицу времени.
21. Определить среднюю энергию молекул максвелловского газа в веерообразном пучке, который выходит через небольшое отверстие в стенке сосуда в вакуум, и среднее значение косинуса угла между направлением скорости вылетающих молекул и нормалью к стенке сосуда.
22. Определить среднее значение высоты молекул в столбе одноатомного идеального газа из N молекул в трубе высотой h_0 и площадью сечения S , находящегося в однородном поле тяжести напряженностью g .
23. Исходя из соображений механического подобия, определить характер зависимости свободной энергии от температуры и объема для одноатомного классического неидеального газа, у которого потенциальная энергия межчастичного взаимодействия есть однородная функция n -го порядка от координат молекул.
24. Предположим, что мы имеем колонку бесконечной высоты с классическим газом, состоящим из N невзаимодействующих тождественных атомов массы M , помещенным в однородное гравитационное поле и находящимся в тепловом равновесии.
- Найти:
- а) классическую статистическую сумму;
- б) среднюю энергию, приходящуюся на 1 атом;
- в) теплоемкость, приходящуюся на атом.

25. Показать, что средняя квадратичная скорость атомов газа, имеющих максвелловское распределение скоростей, при постоянных объеме и температуре равна

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

а наиболее вероятная скорость ($\rho(v_B) \rightarrow \max$)

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

26. Вычислить давление на стенку сосуда, производимое идеальным газом, содержащим N атомов в объеме V при температуре T . Следует использовать максвелловский закон распределения скоростей и рассмотреть изменение импульса при отражении атома от стенки.
27. Определить полное число молекул, сталкивающихся с площадкой единичной площади стенки за единицу времени, при максвелловском распределении скоростей.
28. Показать, что флуктуации скорости атомов газа с максвелловским распределением скоростей определяются формулой

$$\sigma_v^2 = \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right).$$

Показать далее, что флуктуации энергии атома в одноатомном газе с максвелловским распределением скоростей даются формулой

$$\sigma_\varepsilon^2 = \frac{3}{2}(kT)^2.$$

29. Найти распределение скоростей в направлении z для молекул, вылетающих из малого отверстия в стенке, лежащей в плоскости xy . Для того чтобы газ вблизи отверстия не возмущался наличием последнего, необходимо потребовать, чтобы радиус отверстия был мал по сравнению со средней длиной свободного пробега молекулы.
30. Предположим, что энергия молекулы есть сумма независимых слагаемых, соответствующих поступательному движению, вращению, колебанию и т. д. Показать, что полная статистическая сумма может быть записана в виде произведения отдельных статистических сумм $Z = Z_t Z_r Z_v \dots$
31. Очень чувствительные пружинные весы состоят из кварцевой пружины, закрепленной в неподвижной опоре. Постоянная пружины равна α (при растяжении пружины на величину x возникает возвращающая сила $-\alpha x$). Температура равна T , ускорение силы тяжести $-g$.

- а) Каково среднее растяжение $\langle x \rangle$ пружины, к которой подвешен небольшой груз массой M ?
- б) Чему равна величина $\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ тепловой флуктуации груза около положения равновесия?
- в) Измерение массы теряет смысл, если флуктуации настолько велики, что $\sigma_x \geq \langle x \rangle$. Каково минимальное значение массы M , измеримой с помощью таких весов?
32. Показать, что энтропия, связанная с внутренними степенями свободы, равна

$$S = Nk \ln(Z_{int}) + NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_{int}) = Nk \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(Z_{int})).$$

6.6.3. Фермионы

1. Чему равно значение $f(E_F)$ на уровне Ферми?
2. Почему при рассмотрении электронного ферми-газа в металлах учитывается лишь небольшая доля всех электронов, содержащихся в веществе?
3. Оцените давление электронного газа в металле. Что мешает этому газу улечься?
4. Почему не рассматриваются примеры вырожденных ферми-газов из атомов и молекул?
5. Исследовать зависимость химического потенциала от температуры для вырожденного ферми-газа в одно- и двумерном случаях.
6. Модель звезды «белый карлик»: масса $M \approx 10^{33}$ г, состав гелий, плотность $\approx 10^7$ г/см³, температура $\approx 10^7$ К (атомы полностью ионизированы). Оценить
 - а) температуру Ферми;
 - б) давление электронного газа;
 - в) собственную гравитационную энергию звезды.
7. Для вырожденного газа Ферми вычислить $C_P - C_V$ и изотермическую сжимаемость β_T .
8. В электронном газе найти распределение электронов по компоненте скорости v_x . Найти $\langle v_x^2 \rangle$ при $T = 0$.
9. Найти среднее число столкновений частиц с единицей поверхности стенки за единицу времени для газа Ферми при $T = 0$.
10. Энергия электронов в металле равна $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2)/2m_1 + p_z^2/2m_2$. Найти энергию Ферми. Вычислить $\langle v_z^2 \rangle$ при $T = 0$.
11. Найти плотность термоэлектронного тока для металла с потенциальным барьером на поверхности $U \gg kT$.

12. Найти термодинамические характеристики ультрарелятивистского сильно вырожденного газа Ферми (энергия частицы равна $\varepsilon = c|p|$, p — импульс, c — скорость света).
13. Вычислить пара- и диамагнитную восприимчивость электронов, используя статистику Больцмана.
14. Вычислить парамагнитную восприимчивость вырожденного электронного газа.
15. Для полупроводника с отрицательной проводимостью (n -типа) получить соотношение

$$n = \frac{n_D N}{2(N_D n_D)} e^{-E_D/kT}, \quad N = 2(\sqrt{2\pi m_e kT/h})^3,$$

где N_D — число доноров, n_D — число занятых донорных уровней. Примесный уровень может быть занят только одним электроном, электронный газ не вырожден. Найти энергию Ферми в предельных случаях низких и высоких температур.

16. Вычислить магнитную восприимчивость системы электронов на донорных уровнях, предполагая, что каждый уровень может быть занят только одним электроном.
17. Показать непосредственным вычислением, что кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу ферми-газа при абсолютном нуле температуры, равна

$$E = \frac{3}{5}\mu_0.$$

18. Показать непосредственным вычислением, что для ферми-газа свободных электронов имеет место следующее соотношение:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N)^{2/3},$$

где N есть число частиц в единице объема. Найти давление электронного газа при температуре 0 К.

6.6.4. Бозоны

1. Что такое бозе-конденсация?
2. Какова формальная температура бозе-конденсации фотонов?
3. Чему равен термодинамический потенциал черного излучения?
4. Сформулируйте закон Стефана – Больцмана.
5. Оцените силу, с которой излучение Солнца давит на Землю.
6. Сформулируйте основные положения модели Дебая для колебаний атомов твердого тела.

7. Найти химический потенциал двумерного бозе-газа. Возможна ли бозе-конденсация в этом случае?
8. Найти среднее число фотонов и среднее значение частоты фотона в равновесном тепловом излучении.
9. Найти уравнение адиабатического процесса для равновесного теплового излучения.
10. Найти адиабатическую сжимаемость равновесного теплового излучения.
11. Абсолютно черный шар радиуса $R = 0,1$ м с начальной температурой $T_1 = 10^3$ К охлаждается вследствие излучения в среду с температурой 0 К. За какое время температура шара достигнет величины $T_2 = 100$ К, если его теплоемкость равна $C_V = 500$ Дж/(кг К) и плотность $\rho = 8$ г/см³?
12. Определить поправку к теплоемкости твердого тела при высоких температурах в низшем приближении по отношению θ_D/T где θ_D — температура Дебая.
13. Определить максимальную работу, которую можно получить при выравнивании температур двух одинаковых твердых тел с начальными температурами T_1 и T_2 , существенно большими температуры Дебая.
14. Молекулы идеального Бозе-газа имеют во внешнем поле потенциальную энергию а) $U = \alpha z$, б) $U = \alpha z^2$ (α — постоянная). Найти температуру конденсации и скачок теплоемкости.
15. Проверить приближенное равенство $C_V \approx C_p$ для твердых тел при низких и высоких температурах.
16. Пусть мы имеем волнообразное возбуждение некоторого типа в твердом теле с дисперсионным соотношением

$$\omega = Ak^2.$$

Показать, что возбуждение вносит вклад в теплоемкость (при низких температурах), пропорциональный $T^{3/2}$. Такое поведение теплоемкости имеет место для спиновых волн (ферромагнонов) в ферромагнетике.

Приложение

П.1. Свойства вероятности

Для детального знакомства с теорией вероятности можно порекомендовать дополнительную литературу [5, 6]. Здесь приведен краткий набор терминов и свойств вероятности, который необходим для обсуждения статистической физики.

1. Вероятность лежит в промежутке от 0 до 1: $0 \leq P_i \leq 1$.
2. Событие называется достоверным, если оно происходит при любом испытании. Вероятность достоверного события равна 1.
3. Событие называется невозможным, если оно не происходит никогда, например выпадение числа 7 при бросании кубика. Вероятность невозможного события равна 0.
4. Если событие A подразделяется на частные случаи B и C , то $P(A) = P(B) + P(C)$. Например, выпадение числа кратного 3 на кубике — это выпадение 3 или 6. Поэтому вероятность выпадения числа кратного 3 равна $P_{3,6} = P_3 + P_6 = 1/3$.
5. Противоположным событием к A называется событие, которое происходит всегда, когда не происходит A . Например, выпадение числа меньшего 6 на кубике противоположно выпадению 6. Вероятность противоположного события равна $1 - P(A)$. Вероятность выпадения числа меньше 6 на кубике равна $1 - 1/6 = 5/6$.
6. Если событие A влечет за собой событие B , то $P(A) \leq P(B)$.
7. Согласно теореме об умножении вероятностей, вероятность одновременного осуществления двух любых событий можно найти по формуле: $P(AB) = P(A)P(B|A) = P(B)P(A|B)$, где $P(B|A)$ — условная вероятность, т.е. вероятность того, что произойдет событие B , если известно, что событие A случится обязательно. Т.е. вероятность произведения двух событий равна произведению вероятности одного из этих событий на вероятность другого, при условии, что первое событие произошло.

Покажем, как получается эта формула. Пусть полное число испытаний равно n , число испытаний, в которых произошло событие A , равно k , и из них в $r \leq k$ событиях также произошло событие B . Тогда $P(A|B) = \frac{r}{k} = \frac{r/n}{k/n} = \frac{P(AB)}{P(A)}$, получили искомую формулу.

Для примера рассмотрим вероятность выпадения на кубике числа кратного трем (событие B), если известно, что выпала четная цифра (событие A). Вероятность $P(A) = 1/2$, вероятность события $P(B|A) = 1/3$, т.к. из цифр 2, 4, 6 (варианты события A) к событию B приводит только выпадения 6. В результате получаем, что вероятность одновременного выпадения четного числа и числа кратного трем равна $P(AB) = P(A)P(B|A) = 1/2 \cdot 1/3 = 1/6$.

8. Если $P(B) = P(B|A)$, то события A и B называются независимыми. Например, результаты двух бросков кубика будут независимы, т.к. результат первого броска не меняет вероятности для последующих.

П.2. Элементы комбинаторики (подсчет числа вариантов)

Использование теории вероятности часто сводится к выбору нужных вариантов из множества значений. Обычно множество значений — это набор элементарных равновероятных событий, а интересующее нас событие определяется некоторым условием. Выбор всех элементарных событий, удовлетворяющих условию, и определение их количества в полном наборе решают задачу нахождения вероятности. Действительно, если всего есть n элементарных событий, а условию удовлетворяют k из них, то, при равной вероятности элементарных событий, вероятность искомого события — k/n .

Рассмотрим несколько распространенных задач на подсчет числа вариантов.

1. Есть N коробок, в которые можно положить m **разных** предметов. Сколько вариантов раскладки существует?
 - В коробку можно класть любое число предметов.
Для первого предмета — N вариантов, для второго — N , третьего — N ... Итого — N^m вариантов.
 - В коробку можно класть не более одного предмета.
Для первого предмета — N вариантов, для второго — $N-1$, третьего — $N-2$... Итого — $N!/(N-m)!$ вариантов.
 - Случаи коробок промежуточной вместимости рассматриваются сложнее.
2. Есть N коробок, в которые можно положить m **одинаковых** предметов. Сколько вариантов раскладки существует?
Этот случай отличается от предыдущего тем, что можно предметы менять местами (для наблюдателя они не различимы). Поэтому сначала

нужно разложить предметы по порядку, а затем помещать их в ящики. Число различных вариантов разместить m предметов по порядку равно $m!$. Число вариантов заполнения коробок равно:

- В коробку можно класть любое число предметов —

$$\frac{N^m}{m!}$$

вариантов.

- В коробку можно класть не более одного предмета —

$$C_N^m = \frac{N!}{(N-m)!m!}$$

вариантов. C_N^m называется число сочетаний из N по m .

П.3. Биномиальное распределение

Рассмотрим биномиальное распределение, которое часто встречается в статистической физике. Пусть имеется серия из n простых опытов, результат каждого из которых принимает значения $x = 1$ («успех») или $x = 0$ («неудача») с вероятностями p и $q = 1 - p$ соответственно. Событием будет являться значение величины $z = \sum_{i=1}^n x_i$. Вероятность появления определенного z дается биномиальным распределением:

$$P(z) = B(n, p) = \frac{n!}{(n-z)!z!} p^z q^{n-z}.$$

Эту формулу легко получить, если считать, что $x = 1$ выпадает в определенных опытах (вероятность p^z), $x = 0$ выпадает в оставшихся $n - z$ опытах (вероятность q^{n-z}), а места для размещения «нужных» опытов выбираются в последовательности из n бросков $C_n^z = \frac{n!}{(n-z)!z!}$ способами, т.е. вероятность получить нужную сумму при размещении единиц на произвольных местах в C_n^z раз выше, чем на заранее определенных.

- Среднее значение $\langle x \rangle = p$, поэтому среднее значение $\langle z \rangle = np$.
- Дисперсия $\sigma_x^2 = p(1 - p) = pq$, откуда можно найти $\sigma_z^2 = npq$.

У биномиального распределения существуют два предельных случая.

- Пусть, при неизменном p , $n \rightarrow \infty$, тогда биномиальное распределение превращается в нормальное (Гауссово) распределение с найденными средним значением и дисперсией:

$$P(z) = \frac{n!}{(n-z)!z!} p^z q^{n-z} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} e^{-\frac{(z-np)^2}{2npq}} \quad (\text{П.1})$$

Этим свойством часто пользуются при рассмотрении моделей в статистической физике.

- Если $n \rightarrow \infty$, а вероятность p меняется в ходе эксперимента, причем $p = \lambda/n$, то биномиальное распределение превращается в распределение Пуассона:

$$P(z) = \frac{n!}{(n-z)!z!} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^z \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^{n-z} \rightarrow \frac{\lambda^z}{z!} e^{-\lambda}. \quad (\text{П.2})$$

Распределение Пуассона дает число событий, произошедших за фиксированное время, при условии, что данные события независимы и происходят с некоторой фиксированной средней частотой.

П.4. Математические формулы

П.4.1. Формула Стирлинга

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N \exp\left(-N + \frac{1}{12N} + \dots\right) \quad (\text{П.3})$$

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N + \ln(N) \quad (\text{П.4})$$

П.4.2. Интеграл Пуассона

Интегралом Пуассона называется интеграл вида:

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (\text{П.5})$$

Значение J можно получить из J^2 , используя соотношение

$$J^2(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \rho e^{-\alpha\rho^2} d\varphi d\rho = \frac{\pi}{\alpha}. \quad (\text{П.6})$$

Мы перешли здесь от интеграла в декартовых координатах к интегралу в полярных координатах, где $\rho^2 = x^2 + y^2$, а элемент площади $dx \cdot dy$ равен $\rho d\varphi \cdot d\rho$. Интеграл по ρ вычисляется очень просто.

Часто пределы интегрирования меняют:

$$I(\alpha) = \frac{J(\alpha)}{2} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (\text{П.7})$$

Через интеграл Пуассона можно выразить другие полезные интегралы:

$$\frac{d}{d\alpha} I(\alpha) = - \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}. \quad (\text{П.8})$$

Библиографический список

1. Bridgman P. W. A Complete Collection of Thermodynamic Formulas // Phys. Rev. — 1914. — Vol. 3. — P. 273–281.
2. Волькенштейн М.В. Энтропия и информация. — М.: Наука, 1986.
3. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977.
4. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. — СПб.: Лань, 2007.
5. Гнеденко Б.В. Курс теории вероятностей. — URSS, 2010.
6. Бородин А.Н. Элементарный курс теории вероятностей и математической статистики. — СПб.: Лань, 2006.

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 01.04.2019. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 9,30. Тираж 30 экз. Заказ 81/176.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.