

В.П. Смирнов

КУРС СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Конспект лекций

$$S = k \ln(\Delta w)$$

$$Z = \int \exp(-H/kT) d\Gamma$$

$$F = - kT \ln(Z)$$

$$dF = - S dT - p dV + \mu dN$$

Санкт-Петербург

2010

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

В.П. Смирнов

КУРС СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Конспект лекций



Санкт-Петербург

2010

В.П. Смирнов. Курс статистической физики. Конспект лекций – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 99 с.

Конспект лекций содержит основы равновесной и неравновесной, классической и квантовой статистической физики. Изложение основного материала иллюстрируется большим количеством подробно разобранных примеров применения методов статистической физики для определения термодинамических характеристик простейших моделей физических систем.

Курс адресован студентам инженерно-физического факультета, обучающимся по специальностям: 140400 (техническая физика), 20020101 (биомедицинская оптика), 20020104 (лазерная технология), 20020107 (оптика светового дизайна)

Рекомендовано к печати Ученым Советом естественнонаучного факультета СПбГУ

ИТМО (протокол № 3 от 9 ноября 2010 года)



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2010

© В.П. Смирнов, 2010

Содержание

1	Введение	5
2	Основы классической статистической физики	5
2.1	Внешние и внутренние параметры макроскопической системы. Термодинамическое равновесие	5
2.2	Классический способ описания механической системы. Фазовое пространство	7
2.3	Функция статистического распределения	8
2.4	Средние значения физических величин	9
2.5	Статистический ансамбль систем	9
2.6	Статистическая независимость систем	10
2.7	Дисперсия, средне квадратичная и относительная флуктуации физических величин	11
2.8	Теорема Лиувилля	13
2.9	Интегралы движения замкнутой системы и функция распределения .	15
2.10	Статистическое определение энтропии	16
2.11	Микроканоническое распределение	18
2.12	Каноническое распределение	21
2.13	Большое каноническое распределение	24
2.14	Слабо неидеальный одноатомный газ	28
3	Элементы квантовой статистической физики	31
3.1	Квантовое микроканоническое распределение	34
3.2	Квантовое каноническое распределение	35
3.3	Квантовое большое каноническое распределение	35
3.4	Идеальный газ гармонических осцилляторов	35
3.5	Идеальный газ плоских ротаторов	38
3.6	Идеальный одноатомный газ (метод квантового канонического распределения)	41
3.7	Теплоемкость многоатомных газов	41
3.8	Идеальные квантовые газы тождественных частиц	44
3.9	Статистика Ферми-частиц. Распределение Ферми–Дирака	48
3.10	Статистика Бозе-частиц. Распределение Бозе–Эйнштейна	49
3.11	Распределение Максвелла–Больцмана	50
3.12	Статистика фотонного газа	51
3.13	Законы теплового излучения	54
3.14	Идеальный газ тождественных фермионов в случае сильного вырождения	56
3.15	Теплоемкость кристаллической решетки	59

4	Флуктуации физических величин	66
4.1	Флуктуации энергии и температуры	67
4.2	Флуктуации числа частиц и объема	68
4.3	Флуктуации в измерительных приборах	70
4.4	Флуктуации термодинамических величин	71
4.5	Шумовые токи	77
5	Элементы статистической теории неравновесных процессов	80
5.1	Одночастичная функция распределения	80
5.2	Выражение для энтропии через одночастичную функцию распределения	81
5.3	Уравнение для одночастичной функции распределения	82
5.4	Кинетическое уравнение Больцмана	84
5.5	Равновесная функция распределения как частное решение кинетического уравнения Больцмана	87
5.6	H -теорема Больцмана (закон возрастания энтропии)	87
5.7	Уравнение для одночастичной функции распределения в квантовом случае	88
5.8	Одночастичная функция распределения при малом времени релаксации	89
5.9	Электропроводность металлов	90
5.10	Уравнение диффузии	91
5.11	Функция распределения в диффузионном приближении	93
6	Вопросы к курсу	93
7	Л и т е р а т у р а	98

1 Введение

Предметом статистической физики является изучение закономерностей, которым подчиняются поведение и свойства **макроскопических систем** (тел), т.е. систем, состоящих из очень большого числа отдельных частиц — атомов или молекул.

Задачей статистической физики является получение свойств макроскопических систем и закономерностей их поведения в различных процессах на основании знания свойств составляющих их частиц и законов их движения. Как известно, движение микроскопических частиц подчиняется законам квантовой механики. Поэтому естественно при установлении свойств макроскопических тел исходить из квантово-механических законов движения частиц. Только в этом случае следует ожидать получения закономерностей поведения макротел, адекватных опыту, особенно в состояниях, в которых квантово-механическое описание резко отличается от классического. Однако существуют системы, в которых движение микрочастиц в достаточно хорошем приближении может рассматриваться как классическое, т.е. происходящее по законам классической механики. В зависимости от того, какая механика (классическая или квантовая) используется для описания движения микрочастиц системы, различают **классическую** или **квантовую** статистическую физику (классическую или квантовую статистику).

2 Основы классической статистической физики

2.1 Внешние и внутренние параметры макроскопической системы. Термодинамическое равновесие

При **макроскопическом описании** системы, т.е. при описании, в котором игнорируется микроскопическое строение системы, для задания ее состояний используется некоторая совокупность **макроскопических параметров**. Эти параметры по своему характеру могут быть разделены на две группы: внешние и внутренние. Выделенная к рассмотрению система взаимодействует с внешними (не вошедшими в систему) телами. Макроскопические характеристики внешних тел, от которых зависит состояние рассматриваемой системы, называются **внешними параметрами**. Ими являются, например, координаты, задающие положение тел-источников полей (электрических, магнитных, гравитационных). Чаще в качестве таких параметров рассматриваются сами напряженности полей, являющиеся функциями координат тел-источников. В случае газа в некотором сосуде можно его стенки описать как некоторое силовое поле, препятствующее выходу молекул газа за пределы объема сосуда. В этом случае в качестве параметра, характеризующего это силовое воздействие на газ, выбирается объем сосуда.

Имеется также специфическое молекулярное воздействие внешних тел на систему. Интенсивность молекулярного движения, которое в термодинамике характеризуется **температурой**, влияет на рассматриваемую систему. Поэтому температура

T окружающих тел может считаться внешним параметром. Если такое воздействие отсутствует или влиянием такого воздействия на систему можно пренебречь, то говорят об **адиабатической** изоляции системы (система окружена адиабатической оболочкой). В этом случае состояние системы не зависит от температуры окружающих тел.

Макроскопические величины, характеризующие свойства самой системы, называются **внутренними параметрами**. Например, давление p , поляризация диэлектрика \mathbf{P} , намагниченность магнетика \mathbf{M} и т.д. С микроскопической точки зрения внутренние параметры могут быть определены как усредненные по системе функции координат и импульсов частиц, составляющих систему. Этот способ их получения нас и будет интересовать прежде всего. Степень молекулярного движения в системе может быть охарактеризована также температурой. Поэтому температуру системы можно считать также внутренним параметром.

Как показывает опыт замкнутая система или система, находящаяся в определенных внешних условиях, с течением времени приходит в некоторое состояние, которое затем уже более не изменяется. Если в этом состоянии отсутствует результирующий обмен энергией между системой и окружающими телами и между отдельными частями самой системы, то такое состояние системы называется **равновесным (или состоянием термодинамического равновесия)**. В равновесном состоянии внутренние параметры являются функциями внешних.

Физические величины, характеризующие систему, делятся на **экстенсивные** (пропорциональные числу частиц в системе, например такие как **внутренняя энергия E , объем V , масса m** и т.д.) и **интенсивные**, такие как **температура T , давление p , химический потенциал μ** , которые принимают в равновесном состоянии одинаковые значения для всех частей системы (при отсутствии внешних полей).

Методом равновесных состояний могут рассматриваться также и **квазистатические процессы**, происходящие достаточно медленно, что позволяет в каждый данный момент рассматривать систему как находящуюся в равновесном состоянии, полностью определяемом внешними условиями в данный момент времени. Весь процесс тогда представляется как последовательность равновесных состояний. Если заставить внешние параметры принимать те же значения, но в обратной последовательности, то рассматриваемая система при квазистатическом процессе будет проходить ту же последовательность своих равновесных состояний, но выстроенную в обратном порядке. Поэтому квазистатические процессы называют **обратимыми**.

Время, в течении которого система при заданных внешних условиях переходит от неравновесного состояния к равновесному, называется **временем релаксации** τ .

2.2 Классический способ описания механической системы. Фазовое пространство

Пусть система (макроскопическое тело) состоит из N частиц. Так как каждая частица имеет три степени свободы, то общее число степеней свободы системы равно $s = 3N$. В классической механике **состояние системы** определяется заданием $6N = 2s$ переменных: координат \mathbf{r}_i и импульсов $\mathbf{p}_i = m\dot{\mathbf{r}}_i = m\mathbf{v}_i$ (m — масса частицы, $i = 1, 2, \dots, N$). В дальнейшем для координат будем использовать обозначение q_i , а для импульсов — p_j ($j = 1, 2, \dots, 3N$). Всю совокупность координат q_j будем обозначать одной буквой q . Аналогично для совокупности импульсов p_j — p .

Напишем выражение для **функции Гамильтона** H как функции координат и импульсов (имеет смысл полной энергии системы)

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + U(q), \quad (1)$$

$U(q)$ — сумма потенциальной энергии взаимодействия частиц системы и потенциальной энергии частиц во внешних полях. **Канонические (гамильтоновы) уравнения движения** имеют вид:

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}. \quad (2)$$

Они эквивалентны обычным **уравнениям движения Ньютона**. Действительно, например, для $x_1 = q_1$

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \dot{q}_1 = \frac{p_1}{m}; & \dot{p}_1 &= \frac{\partial U}{\partial x_1} = F_{1x}; \\ p_1 &= m\dot{x}_1; & m\ddot{x}_1 &= F_{1x} \quad \text{и т.д.} \end{aligned}$$

При движении системы переменные q и p суть функции времени: $q(t)$, $p(t)$. Решение механической задачи сводится к интегрированию уравнений движения с **начальными условиями**

$$q_j(0) = q_j^{(0)} \quad p_j(0) = p_j^{(0)}.$$

решение такой задачи — это практически неосуществимое дело при больших N . В макроскопическом теле $N \approx 10^{23}$.

Макроскопическое состояние макротела не требует столь большого числа параметров для своего описания. Для простоты ограничимся состояниями, которые обычно называются равновесными. К примеру, макроскопическое состояние газа вполне определяется заданием трех параметров: температуры T , объема V и числа частиц N . Макроскопическое состояние может не изменяться, хотя частицы, составляющие тело, находятся в постоянном движении, и происходит постоянная смена микроскопических состояний. Множество микросостояний соответствуют одному и тому же макросостоянию. В статистической физике вычисление параметров, характеризующих макросистему, не требует точного решения механической задачи. Рассмотрим подход, используемый в статистической физике.

2.3 Функция статистического распределения

Определим **фазовое пространство** системы N частиц как пространство $6N$ измерений, в котором по взаимно ортогональным осям откладываются координаты q_j и импульсы p_j частиц системы.

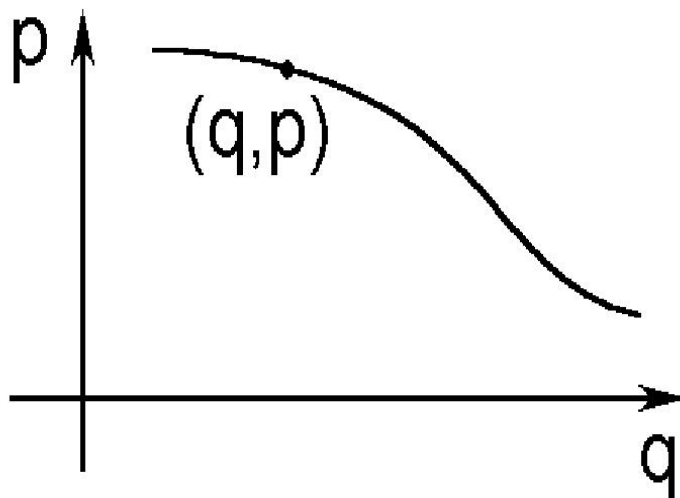


Рис. 1: Фазовое пространство, изображающая точка (q, p) и фазовая траектория.

Состояние механической системы (q, p) изображается точкой в фазовом пространстве. Условно изобразим фазовое пространство в виде двумерного с осями (q) и (p) , которые символизируют $3N$ -мерные координатное и импульсное пространства соответственно (см. рис. 1). Изменение состояния системы во времени согласно уравнениям движения (2) вызывает изменение положения изображающей точки в фазовом пространстве. Вычерчиваемая ею кривая носит название **фазовой траектории**.

Будем наблюдать за системой очень большой промежуток времени. Фазовая траектория зачертит в фазовом пространстве некоторый объем. Система за очень большой промежуток времени побывает, если не во всех возможных для нее микроскопических состояниях, то, по крайней мере, близких ко всем возможным своим состояниям. Выделим в фазовом пространстве малый объем $dq dp = \prod_{j=1}^{3N} dq_j dp_j$. Пусть за время наблюдения τ система провела в объеме $dq dp$ время dt . Отношение dt/τ , очевидно, будет характеризовать движение системы и при больших τ давать вероятность обнаружить систему в объеме $dq dp$. Эта вероятность пропорциональна объему $dq dp$. Введем **функцию статистического распределения** ρ , зависящую от q и p таким образом, чтобы вероятность dw обнаружить систему в элементе $dq dp$ фазового пространства была равна

$$\frac{dt}{\tau} \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} dw = \rho(q, p) dq dp. \quad (3)$$

Так как вероятность обнаружить систему в каком-либо из ее состояний равна

1, то

$$\int \rho(q, p) dq dp = 1 . \quad (4)$$

Функцию $\rho(q, p)$ для краткости называют просто функцией распределения. По смыслу — это плотность вероятности обнаружить систему в состояниях, соответствующих точкам в элементе $dq dp$ фазового пространства (вероятность, отнесенная к единице объема пространства).

2.4 Средние значения физических величин

Многие **физические величины** являются функциями динамических переменных q и p : $A = A(q, p)$. Например, суммарный импульс системы $\mathbf{P}(p) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$, суммарный момент импульса $\mathbf{M}(q, p) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$, полная энергия системы, даваемая функцией Гамильтона (1) и т.д. При движении системы изменяются $q(t)$ и $p(t)$, меняются и значения физической величины $A(q(t), p(t))$.

Вычислим **среднее значение** \bar{A} физической величины A за большой промежуток времени наблюдения (**среднее по времени**) τ

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(q(t), p(t)) dt \xrightarrow[\tau \rightarrow \infty]{} \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp .$$

В последнем интеграле (его кратность равна $6N$) интегрирование проводится по всему фазовому пространству. Величину \bar{A} называют **статистическим средним значением** физической величины A .

При измерении физическая величина A проявляет себя как случайная величина, т.е. как величина, принимающая "случайным образом" разные значения в разные моменты времени. Как мы увидим в дальнейшем для макроскопической системы она принимает с большими вероятностями значения, близкие к ее среднему статистическому \bar{A} . Вероятности наблюдать значения, сильно отличающиеся от \bar{A} , чрезвычайно малы.

Говорят, что система находится в **состоянии статистического равновесия**, если физические величины, характеризующие макроскопическое состояние, с большой вероятностью равны их статистическим средним. Причем это верно как для системы в целом, так и для любой ее макроскопической части.

В статистической физике принимается, что состояние статистического равновесия совпадает с состоянием термодинамического (или теплового) равновесия.

2.5 Статистический ансамбль систем

Пусть система в начальный момент времени находится в состоянии, далеком от равновесного. С течением времени она перейдет к равновесному состоянию и далее будет оставаться в этом состоянии сколь угодно долго. Фиксируем в фазовом

пространстве микроскопические состояния системы в моменты времени

$$t_n = \delta t \cdot n \quad (n = 0, 1, 2, \dots, M - 1).$$

Пусть общее число изображающих точек M — очень большое число. Число изображающих точек в объеме $dqdp$ фазового пространства равно $M\rho dqdp$. Действительно, отношение этого числа к общему числу изображающих точек M

$$\frac{M\rho dqdp}{M} = \rho dqdp = dw$$

дает вероятность найти систему в состояниях выделенного объема фазового пространства $dqdp$. Таким образом, изображающие точки распределены в фазовом пространстве с плотностью $M\rho$, пропорциональной функции распределения ρ . Вместо того, чтобы говорить о движении одной системы во времени и об ее изображающих точках, соответствующих ее состояниям в различные моменты времени, в статистической физике пользуются также понятием статистического ансамбля систем.

Статистический ансамбль — это совокупность очень большого числа M одинаково устроенных физических систем (одинаковые функции Гамильтона), но находящихся в различных микросостояниях. Статистический ансамбль может быть охарактеризован **функцией статистического распределения** $\rho(q, p)$.

Для среднего значения физической величины A по статистическому ансамблю имеем

$$\frac{\int A(q, p) M\rho(q, p) dqdp}{\int M\rho(q, p) dqdp} = \int A(q, p) \rho(q, p) dqdp = \bar{A}.$$

Поэтому \bar{A} называют еще **средним по статистическому ансамблю**.

2.6 Статистическая независимость систем

Если система состоит из двух невзаимодействующих подсистем, то состояния одной из них никак не зависят от того, в каких состояниях находится другая. Такие системы называются **статистически независимыми**. В этом случае функция распределения всей системы $\rho(q, p)$ равна произведению функций распределения подсистем $\rho_1(q^{(1)}, p^{(1)})$ и $\rho_2(q^{(2)}, p^{(2)})$:

$$\rho(q, p) = \rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \cdot \rho_2(q^{(2)}, p^{(2)}) \quad (5)$$

Действительно, вероятность обнаружить, например, первую подсистему в элементе $dq^{(1)} dp^{(1)}$ ее фазового пространства равна

$$\begin{aligned} dw_1 &= \int \rho(q, p) dq dp = \rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) dq^{(1)} dp^{(1)} \int \rho_2(q^{(2)}, p^{(2)}) dq^{(2)} dp^{(2)} = \\ &= \rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) dq^{(1)} dp^{(1)}, \end{aligned}$$

где интегрирование ведется по фазовому пространству $(q, p)_2$ второй подсистемы. Выражение (5) является математическим выражением статистической независимости подсистем. Его можно распространить на большее число подсистем.

$$\rho(q, p) = \prod_{\ell} \rho_{\ell}(q^{(\ell)}, p^{(\ell)}) \quad (6)$$

Разобьем макроскопическую систему на две подсистемы такие, что каждую еще можно считать макроскопической, т.е. состоящей из очень большого числа частиц. Меж-молекулярные взаимодействия имеют малый радиус, поэтому взаимодействие подсистем будет осуществляться только частицами, находящимися вблизи поверхности раздела подсистем. Но таких частиц много меньше, чем общее число частиц в подсистемах. Поэтому взаимодействие подсистем можно считать слабым. Состояние одной подсистемы очень слабо зависит (почти не зависит, по крайней мере в течение некоторого, не очень большого промежутка времени) от состояний другой подсистемы. В этом случае подсистемы называют **квазизамкнутыми**, и они являются статистически **квазинезависимыми**. Для них соотношение (5) имеет приближенный характер, но оно будет выполняться тем лучше, чем более выраженным будет макроскопичность подсистем (чем больше в них будет частиц).

Пусть физическая величина $A(q, p)$ является произведением физических величин, относящихся к двум статистически независимым подсистемам:

$$A(q, p) = A_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \cdot A_2(q^{(2)}, p^{(2)}).$$

Вычислим статистическое среднее величины $A(q, p)$

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \int \rho(q, p) A(q, p) dq dp = \int \rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) A_1(q^{(1)}, p^{(1)}) dq^{(1)} dp^{(1)} \times \\ &\times \int \rho_2(q^{(2)}, p^{(2)}) A_2(q^{(2)}, p^{(2)}) dq^{(2)} dp^{(2)} = \bar{A}_1 \cdot \bar{A}_2, \end{aligned}$$

т.е. статистическое среднее от произведения физических величин, относящихся к статистически независимым подсистемам, равно произведению статистических средних значений каждой из величин в отдельности.

2.7 Дисперсия, средне квадратичная и относительная флуктуации физических величин

Пусть $A(q, p)$ — некоторая физическая величина, принимающая в статистическом ансамбле, характеризуемом функцией распределения $\rho(q, p)$ разные значения (при разных q и p). Можно вычислить ее среднее значение \bar{A} по статистическому ансамблю.

Флуктуацией (отклонением) называется физическая величина

$$\Delta A(q, p) = A(q, p) - \bar{A}.$$

Дисперсией физической величины $A(q, p)$ называется среднее от квадрата ее флуктуации:

$$D_A = \overline{(\Delta A)^2} = \overline{A^2 - 2A \cdot \bar{A} + \bar{A}^2} = \bar{A}^2 - \bar{A}^2.$$

Корень квадратный из дисперсии $\sigma_A = \sqrt{D_A}$ называется **средне квадратичной флуктуацией (отклонением)**.

Отношение среднеквадратичной флуктуации к среднему значению физической величины называют **относительной флуктуацией**:

$$\delta_a = \frac{\sigma_A}{\bar{A}}.$$

Разобьем макроскопическую систему на большое число n одинаковых макроскопических подсистем и пронумеруем их индексом ℓ ($\ell = 1, 2, \dots, n$). Они являются квазизамкнутыми и статистически квазинезависимыми. Физическая величина называется **аддитивной**, если

$$A(q, p) = \sum_{\ell=1}^n A_{\ell}(q_{\ell}, p_{\ell}), \quad (7)$$

где $A_{\ell}(q_{\ell}, p_{\ell})$ — соответствующая физическая величина для ℓ -той подсистемы. Многие физические величины являются аддитивными, например, энергия (если пренебречь энергией взаимодействия подсистем, которая мала), импульс, момент импульса и т.д.

Вычислим среднее значение

$$\bar{A} = \sum_{\ell=1}^n \bar{A}_{\ell} = n \cdot a,$$

где мы учли, что все подсистемы одинаковые и $\bar{A}_{\ell} = a$.

Вычислим также дисперсию

$$\begin{aligned} D_A &= \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{(\sum_{\ell} (A_{\ell} - a))^2} = \\ &= \sum_{\ell\ell'} \overline{(A_{\ell} - a)(A_{\ell'} - a)} = \sum_{\ell} \overline{(A_{\ell} - a)^2} = nb^2. \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались тем, что при $\ell' \neq \ell$

$$\overline{(A_{\ell} - a)(A_{\ell'} - a)} = \overline{(A_{\ell} - a)(A_{\ell} - a)} = (a - a)(a - a) = 0,$$

и обозначили $\overline{(A_{\ell} - a)^2} = b^2$, так как все подсистемы одинаковые. Для относительной флуктуации имеем

$$\delta_A = \frac{\sqrt{nb^2}}{na} = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{b\sqrt{N_o}}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \delta_A \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (8)$$

где $N_o = N/n$ — число частиц в подсистеме.

Для макроскопической системы $N \sim 10^{22}$ и $\delta_A \sim 10^{-11}$.

Относительная флуктуация всякой аддитивной величины убывает обратно пропорционально корню квадратному из числа частиц в макроскопической системе. Поэтому эта величина может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению (среднему по времени или среднему по статистическому ансамблю).

2.8 Теорема Лиувилля

Рассмотрим замкнутую систему из N частиц т.е. механическую систему, не взаимодействующую с внешними телами. С механической точки зрения она определяется заданием функции Гамильтона (1), которая приводит к уравнениям движения системы (2). Рассмотрим также статистический ансамбль, состоящий из M (большое число) систем и характеризуемый функцией распределения $\rho(q, p)$. Изображающие точки систем ансамбля распределяются в фазовом пространстве $6N$ измерений с плотностью $M\rho(q, p)$. Пусть теперь каждая система ансамбля развивается во времени согласно уравнениям движения (каноническим). Изображающие точки будут двигаться по своим фазовым траекториям. Фазовые траектории могут либо совпадать, либо не пересекаться ни в одной точке фазового пространства. Пересечение фазовых траекторий означало бы, что из начального состояния, соответствующего точке пересечения, система может развиваться во времени двумя путями, что противоречит единственности решения механической задачи при заданном начальном условии.

Функция распределения может зависеть от времени как непосредственно, так и через посредство координат и импульсов

$$\rho = \rho(t, q(t), p(t)).$$

Тот факт, что фазовые траектории не могут пересекаться, сливаться в одну или раздваиваться, свидетельствует о том, что число изображающих точек не будет меняться во время движения. Выделим некоторый объем в фазовом пространстве. Изменение числа частиц в выделенном объеме может происходить лишь за счет притока точек в выделенный объем или их оттока из него. Сохранение количества изображающих точек системы в фазовом пространстве описывается уравнением непрерывности.

Уравнение непрерывности в 3-х мерном пространстве, выражающее сохранение количества вещества, записывается в виде

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

где $\rho(\mathbf{r}(t), t)$ — плотность газа, а $\mathbf{v}(\mathbf{r}(t), t)$ — скорость частиц газа, имеющих в момент времени t радиус-вектор $\mathbf{r}(t)$.

Газ изображающих точек, имеющий плотность $M \cdot \rho(q, p)$, должен подчиняться **уравнению непрерывности в фазовом пространстве** $6N$ измерений, в котором роль координат играют $6N$ переменных q_j, p_j , а скоростей — $6N$ производных \dot{q}_j, \dot{p}_j :

$$\frac{\partial(M\rho)}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_j}(M\rho \cdot \dot{q}_j) + \frac{\partial}{\partial p_j}(M\rho \cdot \dot{p}_j) \right) = 0$$

После сокращения на M и проведения операции дифференцирования получаем

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial\rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) + \sum_{j=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial\dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial\dot{p}_j}{\partial p_j} \right) = 0.$$

Последняя сумма равна нулю, так как

$$\frac{\partial\dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial\dot{p}_j}{\partial p_j} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_j \partial p_j} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial q_j} = 0$$

в силу канонических уравнений движения (2). Уравнение непрерывности приобретает вид

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial\rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0$$

или, заменяя \dot{q}_j и \dot{p}_j по (2),

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0,$$

где

$$[\rho, H] = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial\rho}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right)$$

— так называемые **классические скобки Пуассона** для величин ρ и H .

Это значит, что *функция распределения ρ в изображающей точке, движущейся по фазовой траектории, остается постоянной* (первая формулировка **теоремы Лиувилля**).

Выделим объем $\Delta q \Delta p$ фазового пространства, содержащий ΔM изображающих точек. Очевидно

$$\Delta q \Delta p \cdot (M\rho) = \Delta M.$$

Так как при движении по фазовой траектории плотность $M\rho$ остается постоянной, то и *объем $\Delta q \Delta p$ фазового пространства, занимаемый ΔM изображающими точками, движущимися согласно каноническим уравнениям движения, остается постоянным* (вторая формулировка теоремы Лиувилля). Это можно сформулировать иначе: *газ изображающих точек движется согласно каноническим уравнениям как несжимаемая жидкость* (третья формулировка теоремы Лиувилля).

Для стационарной (не зависящей явно от времени, $\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$) функции распределения

$$[\rho, H] = 0. \quad (9)$$

2.9 Интегралы движения замкнутой системы и функция распределения

Любая физическая величина f есть функция времени, координат и импульсов:

$$f = f(t, q(t), p(t)).$$

Полное изменение со временем физической величины определяется ее полной производной

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial f}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H].$$

Если величина f не изменяется со временем, то ее называют **интегралом движения**. Для интеграла движения

$$\frac{df}{dt} = 0,$$

а, если физическая величина не зависит от времени явно ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$), то

$$[f, H] = 0.$$

В стационарном случае функция распределения $\rho = \rho(q, p)$ является интегралом движения и, значит, зависит от таких комбинаций координат и импульсов, которые сами являются интегралами движения. Учтем также то, что (см. (6))

$$\ln \rho(q, p) = \sum_{\ell} \ln \rho_{\ell}(q^{(\ell)}, p^{(\ell)})$$

т.е. является аддитивной физической величиной. Поэтому $\ln \rho$ и сама функция распределения ρ могут зависеть только от таких комбинаций координат и импульсов, которые сами являются **аддитивными интегралами движения**.

У замкнутой механической системы имеется семь аддитивных интегралов движения: энергия $E = H(q, p)$, импульс \mathbf{P} (три интеграла) и момент импульса \mathbf{M} (три интеграла). Импульс и момент импульса замкнутой системы связаны с ее равномерным поступательным движением и вращением как целого. Если отвлечься от этих движений, т.е. рассматривать покоящиеся системы, то функция распределения ρ может зависеть только от одного аддитивного интеграла движения, а именно от энергии $E = H(q, p)$:

$$\rho = \rho(H(q, p)). \quad (10)$$

Любая функция $\rho(H(q, p))$ удовлетворяет теореме Лиувилля и может быть использована для описания статистических свойств макроскопической системы.

2.10 Статистическое определение энтропии

Оставаясь в рамках классической статистики, сделаем тем не менее первый шаг по учету квантовых свойств движения частиц. Как это следует из квазиклассического приближения в квантовой механике, каждому микросостоянию в фазовом пространстве следует отводить **не точку, а "объем"** h^{3N} (для системы с числом степеней свободы $3N$). Число микросостояний в объеме $dqdp$ фазового пространства равно $\frac{dqdp}{h^{3N}}$. Кроме того, согласно квантовой механике перестановка тождественных частиц не приводит к появлению нового микросостояния системы. Поэтому в фазовом пространстве системы из N тождественных частиц имеется $N!$ (число возможных перестановок N тождественных частиц) точек, соответствующих одному и тому же микросостоянию системы. При суммировании по микросостояниям следует интегрировать не по всему фазовому пространству, а по $1/N!$ его части. При интегрировании по всему фазовому пространству результат нужно поделить на $N!$

Запишем нормировочный интеграл для функции распределения в виде

$$\int \rho(H(q,p))d\Gamma = 1, \quad d\Gamma = \frac{dqdp}{h^{3N}N!},$$

где интегрирование производится по всему фазовому пространству. Функция рас-

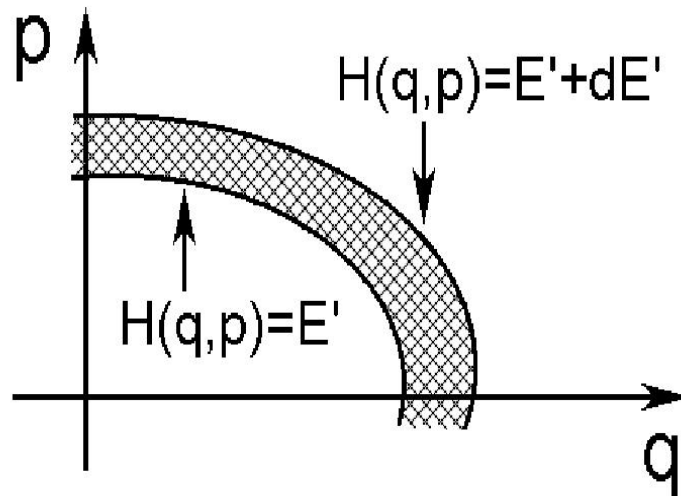


Рис. 2: Слой фазового пространства между двумя близкими гиперповерхностями.

пределения $\rho(H(q,p))$ имеет теперь смысл плотности вероятности обнаружить систему в микросостоянии, соответствующем точке (q,p) фазового пространства. Пусть $\Gamma(E')$ — число микросостояний в объеме фазового пространства, ограниченном гиперповерхностью постоянной энергии $H(q,p) = E'$. Тогда

$$d\Gamma(E') = \frac{\partial \Gamma(E')}{\partial E'} dE' \equiv g(E') dE'$$

— число микросостояний в слое фазового пространства между двумя близкими гиперповерхностями $H(q,p) = E'$ и $H(q,p) = E' + dE'$ (см. рис. 2).

Произведем замену переменных в нормировочном интеграле. В качестве одной из них выберем E' , а остальные — произвольно

$$\int \rho(E')g(E')dE' = 1, \quad \text{где} \quad g(E')dE' = \int_{E' \leq H(q,p) \leq E'+dE'} d\Gamma$$

— число микросостояний в интервале энергий dE' . Величина $w(E') = \rho(E')g(E')$

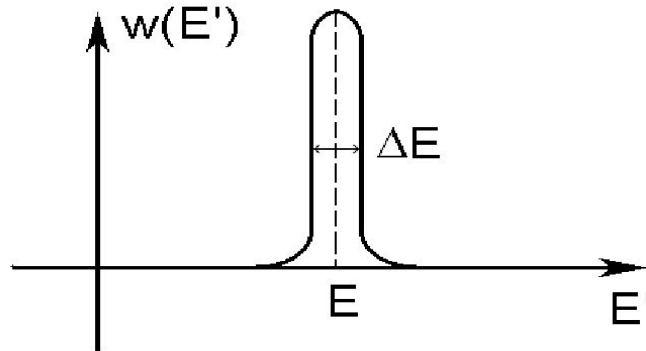


Рис. 3: Функция распределения по энергии.

имеет смысл плотности числа состояний с энергией E' (**функция распределения по энергии**). Так как флуктуации аддитивных физических величин (в частности, флуктуации энергии $\sim \Delta E$) в макроскопической системе малы, то функция $w(E')$ имеет форму, представленную на рис. 3. Функция $w(E')$ практически отлична от нуля лишь в узкой области ΔE вблизи среднего значения энергии $E = \overline{H(q,p)}$. Аппроксимируем ее функцией, равной нулю вне интервала энергий ΔE и равной постоянному значению $w(E) = \rho(E)g(E)$ внутри него. Тогда условие нормировки примет вид

$$\rho(E)g(E)\Delta E = 1. \quad (11)$$

Это равенство можно рассматривать, как определение величины ΔE (по порядку величины она сопоставима со средне квадратичной флуктуацией полной энергии системы).

Из (11) следует, что число микросостояний ΔW , в которых с подавляющей вероятностью может находиться система, может быть выражено через значение функции распределения при среднем значении энергии:

$$\Delta W = g(E)\Delta E = \rho^{-1}(E) = \rho^{-1}(\overline{H(q,p)}).$$

Определим величину

$$S = k \ln \Delta W = -k \ln \rho(E) = -k \ln \rho(\overline{H(q,p)}) \quad (12)$$

(k — **постоянная Больцмана**, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж. \cdot К $^{-1}$) и назовем ее **энтропией** системы. Соотношение (12) — это статистическое определение **энтропии (по Больцману)**. В дальнейшем мы увидим, что следствием этого определения являются все термодинамические соотношения, получаемые в статистической физике.

Поэтому мы отождествляем "статистическую" энтропию S с **термодинамической энтропией**.

Из (12) следует, что энтропия определяет число микросостояний, доступных системе в данном макроскопическом состоянии

$$\Delta W = \exp\left(\frac{S}{k}\right). \quad (13)$$

Из определения (12) следует, что S — **экстенсивная величина** (как и должно быть). Действительно, рассматривая систему как состоящую из нескольких статистически независимых подсистем и используя (6), получаем, что энтропия всей системы

$$S = -k \ln \rho(E) = -k \ln \prod_{\ell} \rho_{\ell}(E_{\ell}) = -k \sum_{\ell} \ln \rho_{\ell}(E_{\ell}) = \sum_{\ell} S_{\ell}.$$

2.11 Микроканоническое распределение

Рассмотрим замкнутую систему. Ее равновесное макроскопическое состояние определяется макроскопическими параметрами: внутренней энергией E , объемом V , числом частиц N и, возможно, рядом других параметров (например, напряжениями внешних полей, если таковые имеются). Функция Гамильтона H такой системы имеет смысл полной механической энергии E и зависит не только от координат q и импульсов p частиц, но и совокупности параметров, определяющих ее макроскопическое состояние ($H(q, p, V, N) = E$; для простоты считаем, что внешние поля отсутствуют).

Микроканонический ансамбль состоит из очень большого числа одинаково устроенных замкнутых систем (одинаковые функции Гамильтона), находящихся в одном и том же макроскопическом состоянии, характеризуемом макроскопическими параметрами E, V, N . Системы ансамбля различаются микросостояниями, т.е. значениями q и p . Распределение систем ансамбля по микросостояниям описывается **микроканонической функцией распределения** $\rho_{mc}(H(q, p, V, N))$, в качестве которой выберем функцию, постоянную при всех q и p , лежащих в фазовом пространстве на изоэнергетической поверхности $H(q, p, V, N) = E$ и равную нулю во всех точках вне ее. Выбор такой функции означает допущение (гипотезу) о равной вероятности всех микросостояний с заданной энергией E . В фазовом пространстве $6N$ измерений гиперповерхность $H(q, p, V, N) = E$ представляет собой многообразие с числом измерений $6N - 1$. Фазовая траектория системы лежит в этом многообразии. Фазовая траектория не может пройти через все точки этого многообразия. Поэтому гипотеза (она называется **квазиэргодической**) заключается в том, что фазовая траектория замкнутой системы при ее движении пройдет сколь угодно близко от любой точки на изоэнергетической гиперповерхности. Системы, подчиняющиеся этому условию, называются **квазиэргодическими**.

Математическая запись для **функции микроканонического распределения** $\rho_{mc}H(q, p, V, N)$ имеет вид

$$\rho_{mc}(H(q, p, V, N)) = \frac{1}{c} \delta(E - H(q, p, V, N)). \quad (14)$$

$\frac{1}{c}$ - нормировочный множитель, а $\delta(x)$ - дельта функция Дирака:

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & \text{если } x = 0, \\ 0, & \text{если } x \neq 0; \end{cases} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Величина c определяется из условия нормировки

$$\frac{1}{c} \int \delta(E - H(q, p)) d\Gamma = 1,$$

или

$$\frac{1}{c} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E') g(E', V, N) dE' = \frac{1}{c} g(E, V, N) = 1, \quad c = g(E, V, N).$$

Если вспомнить, что каждому микросостоянию в фазовом пространстве следует отвести объем h^{3N} , то вместо гиперповерхности в фазовом пространстве следует говорить о тонком слое ΔE , содержащем ее. Число состояний в этом слое

$$\Delta W(E, V, N) = g(E, V, N) \Delta E. \quad (15)$$

Согласно статистическому определению энтропии (**формула Больцмана**):

$$S(E, V, N) = k \cdot \ln \Delta W(E, V, N) = k \cdot \ln(g(E, V, N) \Delta E), \quad (16)$$

или

$$g(E, V, N) = \frac{1}{\Delta E} \exp\left(\frac{S(E, V, N)}{k}\right). \quad (17)$$

Из **первого закона термодинамики** (закон сохранения энергии)

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

следует

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (18)$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T}, \quad F = E - TS \quad \text{и т.д.} \quad (19)$$

По этим формулам вычисляются **температура T , давление p , химический потенциал μ , свободная энергия F** , а затем и другие термодинамические характеристики системы. Например, **уравнение состояния** находится путем исключения параметра E из двух уравнений $T = T(E, V, N)$ и $p = p(T, V, N)$ в (19).

Таким образом, чтобы получить термодинамические характеристики макроскопической системы методом микроканонического распределения, следует:

1. Составить функцию Гамильтона $H(q, p, V, N)$ для рассматриваемой механической системы;
2. Определить плотность числа состояний $g(E, V, N)$ при заданной энергии E системы и число микросостояний $\Delta W(E, V, N)$ (15), в которых с заметной вероятностью может находиться рассматриваемая система;
3. По формуле Больцмана (16) найти энтропию S системы, как функцию параметров (E, V, N) ;
4. Вычислить T, p, μ по формулам (19), а затем и все остальные термодинамические характеристики системы.

Пример.

Определить термодинамические характеристики **идеального одноатомного газа** методом микроканонического распределения.

Функция Гамильтона идеального одноатомного газа имеет вид:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N H_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i), \quad (20)$$

где одночастичная функция Гамильтона $H_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ равна

$$H_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \mathbf{p}_i^2/2m + W(\mathbf{r}_i), \quad (21)$$

а потенциальная энергия $W(\mathbf{r}_i)$ моделирует наличие стенок сосуда объема V (сосуд в форме куба с ребром L , $L^3 = V$):

$$W(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} \infty, & \text{если } \mathbf{r}_i \notin V, \\ 0, & \text{если } \mathbf{r}_i \in V. \end{cases} \quad (22)$$

Идеальность газа математически выражается в отсутствии потенциальной энергии взаимодействия атомов и в том, что функция Гамильтона газа равна сумме функций Гамильтона отдельных атомов.

Для нахождения плотности числа состояний $g(E, V, N)$ и числа микросостояний $\Delta W(E, V, N)$ вычислим $\Gamma(E, V, N)$ — число микросостояний внутри гиперповерхности постоянной энергии $H(q, p, V, N) = E$

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{H(q,p,V,N) \leq E} d\Gamma. \quad (23)$$

В случае идеального одноатомного газа поверхность постоянной энергии в фазовом пространстве представляет собой "круговой цилиндр". В импульсном подпространстве — это "сфера" радиуса $\sqrt{2mE}$

$$\sum_{j=1}^{3N} p_j^2 = 2mE,$$

а в координатном подпространстве — гипер-куб с ребром L . Интегрирование можно в данном случае проводить независимо в координатном и импульсном подпространствах:

$$\begin{aligned} \Gamma(E, V, N) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{j=1}^{3N} p_j^2 \leq 2mE} dp \int_{0 \leq q_j \leq L} dq = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \times \pi^{3N/2} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \times L^{3N} = E^{3N/2} V^N \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}. \end{aligned}$$

(Объем n -мерной сферы радиуса R равен $V_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} R^n$).

По формуле Больцмана находим **энтропию**

$$S(E, V, N) = kN \cdot \left[\ln \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (24)$$

При этом мы воспользовались тем, что при больших x и N

$$\ln \Gamma(x) \approx x \ln x - x, \quad \text{и} \quad \ln N! \approx N \ln N - N.$$

Далее по формулам (19) находим

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{E}, \quad \frac{p}{T} = \frac{kN}{V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{S}{N} + \frac{5}{2} k$$

т.е. известные для идеального одноатомного газа выражения для **внутренней энергии**, **уравнения состояния**, **химического потенциала**

$$E = \frac{3}{2} NkT, \quad pV = NkT, \quad \mu = -kT \cdot \left[\ln \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right]. \quad (25)$$

2.12 Каноническое распределение

Каноническим называют ансамбль систем, которые находятся в одном и том же макроскопическом состоянии, характеризуемом температурой T (говорят, что системы ансамбля находятся в контакте с термостатом при температуре T), объемом V , числом частиц N и другими макроскопическими параметрами (если таковые имеются).

Чтобы определить функцию распределения этого ансамбля, поступим следующим образом. Выделим в большой замкнутой макроскопической системе малую тоже макроскопическую подсистему 1, которая может обмениваться энергией с остальной подсистемой 2. Запишем функцию Гамильтона всей системы в виде:

$$\begin{aligned} H(q, p, V, N) &= H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, N_2), \\ E &= E_1 + E_2, \quad E_1 \ll E_2 \approx E, \quad N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2, \end{aligned} \quad (26)$$

считая энергию взаимодействия подсистем пренебрежимо малой. Большая подсистема 2 играет роль термостата для выделенной малой подсистемы 1. Действительно, малые изменения ее энергии при взаимодействии с подсистемой 1 не могут заметным образом изменить ее температуру в силу большой ее теплоемкости. Для системы в целом применимо микроканоническое распределение (14), функцию распределения которого теперь запишем в виде:

$$\rho_{mc}(q, p, V, N) = \frac{1}{C} \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, N_2) - E).$$

Путем ее интегрирования по всем координатам и импульсам второй подсистемы получается функция распределения для первой подсистемы:

$$\rho_1(q_1, p_1, V_1, N_1) = \int \rho_{mc}(q, p, V, N) d\Gamma_2.$$

Это $6N_2$ -кратное (N_2 — число частиц во второй подсистеме) интегрирование можно свести к однократному интегрированию по энергии (см. раздел 2.10):

$$\begin{aligned} \rho_1(q_1, p_1, V_1, N_1) &= \frac{1}{C} \int \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + E_2 - E) g_2(E_2) dE_2 = \\ &= \frac{1}{C} g(E - H_1(q_1, p_1, V_1, N_1)) = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E - H_1(q_1, p_1, V_1, N_1))}{k}\right). \end{aligned}$$

Так как энергия первой подсистемы много меньше энергии всей системы в целом ($H_1 \ll E$), то

$$S_2(E - H_1) = S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E} H_1(q_1, p_1, V_1, N_1) + \dots, \quad \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T}.$$

Тогда для ρ_1 получаем:

$$\rho_1 = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E)}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_1(q_1, p_1, V_1, N_1)}{kT}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H_1(q_1, p_1, V_1, N_1)}{kT}\right),$$

где множитель $\frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E)}{k}\right)$ обозначен через $\frac{1}{Z}$ и играет роль нормировочного для полученного распределения по микросостояниям для малой первой подсистемы, макросостояние которой характеризуется температурой T , объемом V_1 и числом частиц N_1 .

Это и есть **функция распределения канонического ансамбля систем**. Опуская индекс 1, который был необходим в процессе вывода вида этой функции распределения, запишем ее в виде:

$$\rho_c(q, p, T, V, N) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(q, p, V, N)}{kT}\right).$$

Из условия нормировки функции распределения находим величину $Z = Z(T, V, N)$ — так называемый **статистический интеграл** (статинтеграл):

$$Z(T, V, N) = \int \exp\left(-\frac{H(q, p, V, N)}{kT}\right) d\Gamma. \quad (27)$$

Запишем нормировочный множитель функции канонического распределения в виде:

$$\frac{1}{Z(T, V, N)} = \exp\left(-\frac{F(T, V, N)}{kT}\right), \quad \text{или} \quad F(T, V, N) = -kT \ln(Z(T, V, N)), \quad (28)$$

и установим термодинамический смысл введенной функции $F(T, V, N)$. Так как

$$\rho_c(q, p, T, V, N) = \exp\left(-\frac{F - H(q, p, V, N)}{kT}\right), \quad \ln \rho_c(\overline{H(q, p, V, N)}) = \frac{F - E}{kT},$$

то согласно (12)

$$S = -\frac{F - E}{T}, \quad \text{или} \quad F = E - TS, \quad (29)$$

т.е. $F = F(T, V, N)$ — термодинамическая функция, называемая **свободной энергией (Гельмгольца)** системы. Ее дифференциал

$$dF(T, V, N) = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (30)$$

и

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k \ln Z + kT \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \quad (31)$$

Внутреннюю энергию можно вычислить как $E = F + TS$ (см. (29)) или непосредственно через статистический интеграл.

$$E = -kT \ln Z + T \cdot k \ln Z + kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (32)$$

Второе из равенств (31) является уравнением состояния системы $p = p(T, V, N)$.

Таким образом, чтобы определить термодинамические характеристики системы методом канонического распределения, нужно

1. Составить функцию Гамильтона механической системы $H = H(q, p, V, N)$;
2. Вычислить статистический интеграл $Z = Z(T, V, N)$ (27);
3. Определить свободную энергию $F = F(T, V, N)$ (28);

и другие термодинамические характеристики системы по их определениям.

Пример

Определить термодинамические характеристики идеального одноатомного газа методом канонического распределения.

Функция Гамильтона нам уже известна (20,21,22). Вычислим теперь **статистический интеграл**:

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int \exp\left(-\frac{H(q, p, V, N)}{kT}\right) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_i \int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_i^2}{2mkT}\right) d\mathbf{p}_i \int \exp\left(-\frac{W(\mathbf{r}_i)}{kT}\right) d\mathbf{r}_i. \end{aligned}$$

Интеграл по пространственным координатам \mathbf{r}_i равен объему сосуда V , т.к. подинтегральная функция равна 1 в объеме сосуда и равна 0 вне его. Интеграл по импульсам разбивается в произведение одинаковых интегралов по составляющим импульсов, и каждый из них равен $(2\pi mkT)^{1/2}$. При этом мы воспользовались тем, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = (\pi/\alpha)^{1/2}.$$

Окончательно получаем:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} eV}{h^3 N} \right]^N. \quad (33)$$

Тогда для **свободной энергии** имеем:

$$F = -NkT \left[\ln \frac{T^{3/2} V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + 1 \right]$$

Далее по формулам (31) находим **энтропию, уравнение состояния, химический потенциал**:

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2}kN, \quad p = \frac{NkT}{V}, \quad \mu = \frac{F}{N} + kT,$$

или

$$S = Nk \left[\ln \frac{T^{3/2} V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right], \quad (34)$$

$$pV = NkT, \quad (35)$$

$$\mu = -kT \left[\ln \frac{T^{3/2} V}{N} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (36)$$

Далее для **внутренней энергии** (32) и **теплоемкости** получаем

$$E = \frac{3}{2}NkT, \quad C = \frac{3}{2}Nk.$$

Если из последнего соотношения выразить $T = \frac{2E}{3Nk}$ и подставить в формулы для S (34) и μ (36), то получим в точности S в (24) и μ в (25). Таким образом оба подхода (методы микроканонического и канонического ансамблей) дают совершенно одинаковое термодинамическое описание идеального одноатомного газа.

2.13 Большое каноническое распределение

Большой канонический ансамбль — это совокупность большого числа одинаково устроенных систем, находящихся в одинаковых макросостояниях, характеризующихся температурой T , объемом V , химическим потенциалом μ и другими

макропараметрами (при наличии внешних полей). Говорят, что они находятся в контакте с термостатом при температуре T и резервуаром частиц с химическим потенциалом μ . Системы большого канонического ансамбля различаются числом частиц и микросостояниями (значениями q и p).

Чтобы найти функцию распределения систем ансамбля по числу частиц и по микросостояниям, поступим аналогично тому, как это было сделано при рассмотрении канонического ансамбля. В большой замкнутой макроскопической системе выделим малую, тоже макроскопическую, подсистему 1, которая может обмениваться с остальной подсистемой 2 не только энергией, но и частицами.

$$E = E_1 + E_2, \quad E_1 \ll E_2 \approx E; \quad N = \tilde{N}_1 + \tilde{N}_2, \quad \tilde{N}_1 \ll \tilde{N}_2 \approx N, \quad V = V_1 + V_2.$$

Функцию Гамильтона системы запишем в виде (26). Большая подсистема 2 играет для выделенной малой подсистемы 1 роль термостата с температурой T и резервуара частиц с химическим потенциалом μ . Действительно, малые изменения ее энергии и числа частиц при взаимодействии с подсистемой 1 не могут заметным образом изменить ее температуру и химический потенциал в силу большой ее теплоемкости и большого числа частиц в ней. Для системы в целом применимо микро-каноническое распределение (14), функцию распределения которого теперь запишем в виде:

$$\rho_E(q, p, V, N) = \frac{1}{C} \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, \tilde{N}_1) + H_2(q_2, p_2, V_2, \tilde{N}_2) - E) \delta_{\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2, N}$$

Путем ее интегрирования по всем координатам и импульсам второй подсистемы и суммирования по всем возможным числам частиц в ней получается функция распределения для первой подсистемы:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \sum_{\tilde{N}_2} \int \rho_E(q, p, V, N) d\Gamma_2 = \\ &= \sum_{\tilde{N}_2} \delta_{\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2, N} \int \frac{1}{C} \delta(H_1(q_1, p_1, V_1, \tilde{N}_1) + E_2 - E) g_2(E_2, \tilde{N}_2) dE_2 = \\ &= \frac{1}{C} g_2(E - H_1, N - \tilde{N}_1) = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E - H_1, N - \tilde{N}_1)}{k}\right). \end{aligned}$$

Так как $H_1 \ll E$, $\tilde{N}_1 \ll N$ то

$$\begin{aligned} S_2(E - H_1, N - \tilde{N}_1) &= S_2(E, N) - \left(\frac{\partial S_2(E, N)}{\partial E}\right) H_1 - \left(\frac{\partial S_2(E, N)}{\partial N}\right) \tilde{N}_1 + \dots \approx \\ &\approx S_2(E, N) - \frac{1}{T} H_1 + \frac{\mu}{T} \tilde{N}_1. \end{aligned}$$

(см. (19)). Подставляя это разложение в формулу для $\rho_1(q_1, p_1)$ и обозначая

$$Z_{gc}^{-1} = \frac{1}{C \Delta E_2} \exp\left(\frac{S_2(E, N)}{k}\right),$$

получаем

$$\rho_1(q_1, p_1, \tilde{N}_1, T, V_1 < \mu) = Z_{gc}^{-1} \exp\left(\frac{\mu \tilde{N}_1 - H_1(q_1, p_1, V_1, \tilde{N}_1)}{kT}\right).$$

Опуская индекс 1 (индекс подсистемы), получаем **функцию распределения большого канонического ансамбля**:

$$\rho_{gc}(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, \tilde{N}, T, V, \mu) = Z_{gc}^{-1} \exp \left(\frac{\mu \tilde{N} - H(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, V, \tilde{N})}{kT} \right).$$

Эта функция распределения описывает систему, находящуюся в макроскопическом состоянии с параметрами T, V, μ . Она имеет смысл плотности вероятности того, что система ансамбля содержит \tilde{N} частиц и находится в микросостоянии с координатами $q_{\tilde{N}}$ и импульсами $p_{\tilde{N}}$.

Условие нормировки для функции имеет вид

$$\sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \int \rho_{gc}(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, \tilde{N}, T, V, \mu) d\Gamma_{\tilde{N}} = 1.$$

Выражение для нормировочного множителя $Z_{gc} = Z_{gc}(T, V, \mu)$

$$Z_{gc}(T, V, \mu) = \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu \tilde{N}}{kT} \right) \int \exp \left(-\frac{H(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, V, \tilde{N})}{kT} \right) d\Gamma_{\tilde{N}} \quad (37)$$

называется **большим статистическим интегралом**. Запишем его в виде

$$Z_{gc}(T, V, \mu) = \exp \left(-\frac{\Omega(T, V, \mu)}{kT} \right), \quad \Omega(T, V, \mu) = -kT \ln(Z_{gc}(T, V, \mu)). \quad (38)$$

Тогда функция большого канонического распределения запишется в виде

$$\rho_{gc}(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, \tilde{N}, T, V, \mu) = \exp \left(\frac{\Omega + \mu \tilde{N} - H(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, V, \tilde{N})}{kT} \right).$$

Для определения физического смысла функции $\Omega(T, V, \mu)$ воспользуемся статистическим определением энтропии (12)

$$S = -k \overline{\ln(\rho_{gc})} = -k \left(\frac{\Omega + \mu N - E}{kT} \right),$$

где $N = \overline{\tilde{N}}$ – среднее число частиц в системе, а $E = \overline{H}$ – внутренняя энергия системы. Введенная функция $\Omega(T, V, \mu)$ следующим образом выражается через другие термодинамические величины

$$\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N.$$

В термодинамике эта функция называется **термодинамическим потенциалом** Ω . Для дифференциала Ω -потенциала имеем

$$d\Omega = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (39)$$

Отсюда

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}, \quad N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}. \quad (40)$$

и другие термодинамические характеристики системы (например, внутренняя энергия $E = \Omega + TS + \mu N$, свободная энергия $F = \Omega + \mu N$ и другие согласно их определениям). Отметим, что метод большого канонического распределения дает выражение для термодинамического потенциала Ω через его естественные переменные T, V, μ .

Чтобы вычислить макроскопические термодинамические параметры системы методом большого канонического распределения, нужно:

1. Составить функцию Гамильтона системы $H = H(q_{\tilde{N}}, p_{\tilde{N}}, V, \tilde{N})$;
2. Вычислить большой статистический интеграл Z_{gc} (37);
3. Определить Ω -потенциал (38);
4. По найденному выражению для Ω -потенциала найти **энтропию S , давление p , среднее число частиц N** (40) в системе и другие термодинамические характеристики системы согласно их определениям.

Пример

Определить термодинамические характеристики идеального одноатомного газа методом большого канонического распределения.

Функция Гамильтона нам уже известна (20,21,22). Вычислим теперь большой статистический интеграл. Интеграл в (37) для нашей системы уже был найден ранее (см. (33)). Поэтому

$$\begin{aligned} Z_{gc}(T, V, \mu) &= \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu\tilde{N}}{kT}\right) \frac{1}{h^{3\tilde{N}}\tilde{N}!} (2\pi mkT)^{3\tilde{N}/2} V^{\tilde{N}} = \\ &= \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \frac{1}{\tilde{N}!} \left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right)^{\tilde{N}} = \exp\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right]. \end{aligned}$$

Тогда для Ω -потенциала имеем:

$$\Omega = -kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right).$$

Далее по формулам (40) находим **среднее число частиц, уравнение состояния, энтропию**:

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\frac{\Omega}{kT}, \quad \Omega = -NkT; \quad (41)$$

$$p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V}, \quad pV = NkT; \quad (42)$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{\Omega}{T} \left(-\frac{5}{2} + \frac{\mu}{kT} \right), \quad S = kN \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right).$$

Далее

$$E = \Omega + TS + \mu N = -NkT - NkT \left(-\frac{5}{2} + \frac{\mu}{kT} \right) + \mu N = \frac{3}{2}NkT.$$

Таким образом и большое каноническое распределение дает совершенно такие же термодинамические характеристики идеального одноатомного газа, что и рассмотренные ранее микроканоническое и каноническое распределения.

2.14 Слабо неидеальный одноатомный газ

В том случае, когда нельзя пренебречь энергией взаимодействия атомов в газе, вычисления становятся гораздо более сложными. Попробуем провести их в предположении, что энергия взаимодействия атомов мала. Воспользуемся классическим каноническим распределением. Функция Гамильтона для газа из N взаимодействующих атомов имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U_{ij}, \quad U_{ij} \equiv U(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|.$$

Качественный ход потенциальной энергии $U(r)$ взаимодействия двух атомов представлен на рис. 4а.

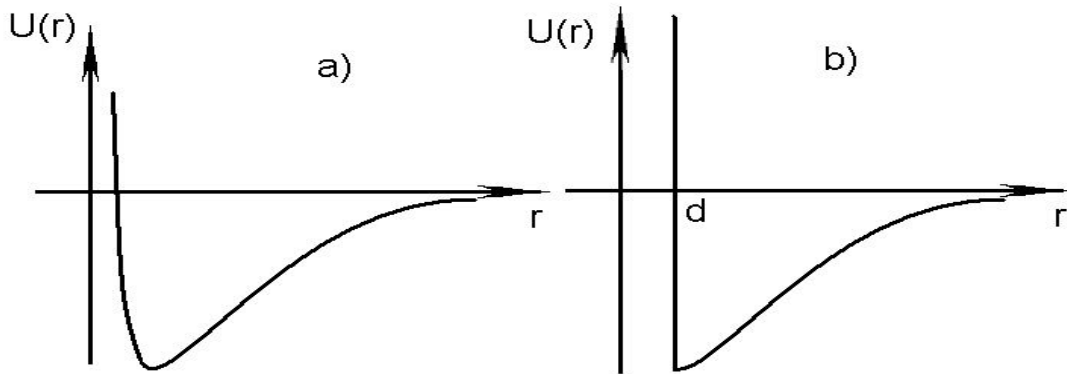


Рис. 4: а) Потенциальная энергия взаимодействия атомов; б) Потенциальная энергия модели слабо взаимодействующих твердых шаров диаметра d .

Энергия сталкивающихся частиц положительна. Если считать столкновение упругим, то при сближении они не могут образовать молекулу. Это могло бы случиться, если часть своей энергии при столкновении они излучили или отдали другим частицам (тройные, четверные и т.д. столкновения). Мы будем пренебрегать этими процессами. Статинтеграл

$$Z = \int \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) d\Gamma = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{N!h^{3N}} \int \exp \left(-\frac{\sum_{i<j} U_{ij}}{kT} \right) dq.$$

Для идеального одноатомного газа мы имели $Z_{id} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!}$ (см.(33)).
Запишем статинтеграл Z в виде

$$Z = Z_{id} \cdot Q_N,$$

где выражение

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int \exp\left(-\frac{\sum_{i<j} U_{ij}}{kT}\right) dq \quad (dq = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N)$$

носит название **конфигурационного интеграла** (кратность $3N$). Для идеального одноатомного газа $Q_N = 1$. Упорядочим слагаемые в сумме следующим образом

$$\sum_{i<j} U_{ij} = U_{12} + (U_{13} + U_{23}) + (U_{14} + U_{24} + U_{34}) + \cdots$$

и представим Q_N в виде

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \int \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) d\mathbf{r}_2 \int \exp\left(-\frac{U_{13} + U_{23}}{kT}\right) d\mathbf{r}_3 \cdots \\ \cdots \int \exp\left(-\frac{U_{1N} \cdots + U_{N-1N}}{kT}\right) d\mathbf{r}_N.$$

Введем в рассмотрение новую функцию

$$\eta_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) - 1, \quad \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) = 1 + \eta_{ij}.$$

Рассмотрим в Q_N интеграл по \mathbf{r}_j

$$J_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_{j-1}) = \int d\mathbf{r}_j (1 + \eta_{1j})(1 + \eta_{2j}) \cdots (1 + \eta_{j-1j}) = \\ = \int d\mathbf{r}_j \left(1 + \sum_{i=1}^{j-1} \eta_{ij} + \sum_{il} \eta_{ij} \eta_{lj} + \cdots\right).$$

$\eta_{ij} \approx 0$, если частицы находятся далеко друг от друга. Если в сумме под знаком интеграла сохранить только первые два члена, то это будет означать, что учитываются только парные столкновения и игнорируются тройные, четверные и т.д. столкновения. Это приближение оправдано, если газ достаточно разрежен.

$$J_j \approx \int_V (1 + \sum_{i=1}^{j-1} \eta_{ij}) d\mathbf{r}_j = V + 4\pi(j-1) \int_0^\infty \eta(r) r^2 dr.$$

Множитель 4π получается от интегрирования по углам в сферической системе координат. Обозначим

$$\omega(T) = -4\pi \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\right) r^2 dr.$$

Тогда

$$J_j = V \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right), \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

В этом приближении

$$Q_N = \prod_{j=1}^N \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right), \quad Z = Z_{\text{ид}} \prod_{j=1}^N \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right).$$

Вычислим **свободную энергию**

$$F = -kT \ln Z = F_{\text{ид}} - kT \ln Q_N.$$

Будем считать, что $\frac{N\omega}{V} \ll 1$. Как увидим далее, это оправдано в достаточно разреженных газах.

$$\ln Q_N = \sum_{j=1}^N \ln \left(1 - (j-1) \frac{\omega}{V} \right) \approx - \sum_{j=1}^N (j-1) \frac{\omega}{V} = - \frac{\omega}{V} \frac{N(N-1)}{2}.$$

Таким образом,

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N(N-1)kT}{2V} \omega(T)$$

и для **внутренней энергии** находим

$$E = E_{\text{ид}} - \frac{N(N-1)kT^2}{2V} \frac{\partial \omega(T)}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT \left(1 - \frac{n-1}{3V} T \frac{\partial \omega(T)}{\partial T} \right). \quad (43)$$

Для **уравнения состояния** слабо неидеального одноатомного газа получаем

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = p_{\text{ид}} + \frac{N(N-1)kT}{2V^2} \omega(T) = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{(N-1)\omega}{2V} \right). \quad (44)$$

Смоделируем потенциальную энергию взаимодействия атомов следующим образом (модель слабо взаимодействующих твердых шаров диаметра d , см. рис. 4б)

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{если } r < d, \\ U_{r>d}(r) \ll kT, & \text{если } r > d. \end{cases} \quad (45)$$

Для этой модели

$$\omega(T) = 4\pi \int_0^d r^2 dr + 4\pi \int_d^\infty \left(1 - \exp \left(- \frac{u(r)}{kT} \right) \right) r^2 dr = 8v + \frac{V}{kT} \bar{w},$$

где v — объем одного шара, а

$$\bar{w} = \frac{4\pi}{V} \int_d^\infty U(r) r^2 dr$$

— средняя по объему энергия парного взаимодействия. Подставим это выражение для ω в уравнение состояния (44)

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{4v(N-1)}{V} + \frac{N-1}{kT} \bar{w} \right)$$

и сравним с **уравнением Ван-дер-Ваальса**

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = NkT,$$

записанное в виде разложения p по степеням $1/V$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{b - \frac{a}{NkT}}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right).$$

Уравнение состояния, справедливое в большом диапазоне давлений для газа, обычно записывают в виде

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right).$$

$B(T)$, $C(T)$ и т.д. носят название **вириальных коэффициентов** (первого, второго и т.д.). В уравнении Ван-дер-Ваальса $B(T) = b - \frac{a}{NkT}$, $C(T) = b^2$. Сравнивая с полученным ранее уравнением состояния, получаем

$$b = 4(N-1)v \approx 4Nv, \quad \frac{a}{V} = -\frac{N(N-1)}{2} \bar{w}.$$

Таким образом, b имеет смысл учетверенного объема всех атомов газа, а a/V имеет смысл средней по объему энергии парного взаимодействия всех атомов (в газе из N атомов имеется $\frac{N(N-1)}{2}$ пар).

В выражении для энергии (43)

$$\frac{\partial \omega}{\partial T} = -\frac{V}{kT^2} \bar{w}, \quad E = \frac{3}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2} \bar{w} \quad (\bar{w} < 0),$$

т.е. к энергии идеального одноатомного газа добавляется энергия парного взаимодействия атомов.

3 Элементы квантовой статистической физики

При квантово-механическом описании системы нельзя пользоваться классическим понятием состояния. В квантовой механике состояние описывается волновой функцией. В квантовой механике отсутствует понятие траектории движения частицы. По соотношению неопределенностей

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

($\hbar = \frac{h}{2\pi}$, где h — **постоянная Планка**; $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ Дж·с) частица в квантово-механических состояниях движения не может иметь одновременно вполне определенных значений координат и импульсов. Вообще в квантово-механических состояниях система может иметь, а может и не иметь определенных значений физических величин.

Состояния с определенной энергией называются **стационарными**. Сама энергия системы может принимать либо дискретный, либо непрерывный набор значений (это зависит от устройства самой системы, от характера взаимодействия ее частей).

Величины, которые может принимать энергия, носят название уровней энергии. Говорят, что уровень энергии системы вырожден, если имеется более одного микросостояния с данной энергией, а число независимых микросостояний с данной энергией называется **кратностью вырождения** уровня. Сами микросостояния с данной энергией различаются друг от друга тем, что другие физические величины принимают в них разные значения. При квантовом рассмотрении системы также можно выделить совокупность физических величин, которые являются интегралами движения (сохраняются). Они, так же как энергия, могут иметь в стационарных состояниях определенные значения.

Для примера рассмотрим линейный **одномерный гармонический осциллятор** — частицу массы m , движущуюся под действием упругой силы. **Функция Гамильтона** гармонического осциллятора

$$E = H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2. \quad (46)$$

При классическом рассмотрении энергия может быть какой угодно положительной $E \geq 0$. А при фиксированной энергии осциллятор при своем движении проходит через множество классических микросостояний, задаваемых значениями координат $q(t)$ и импульсов $p(t)$. В квантовом случае **энергия осциллятора** может принимать только дискретный ряд значений

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (47)$$

Каждому уровню энергии соответствует лишь одно микросостояние, т.е. уровни энергии осциллятора являются невырожденными.

Другой пример: **плоский ротатор** — материальная точка массы m , которая может двигаться по окружности радиуса r (ее момент инерции $I = mr^2$). Это система с одной степенью свободы. В качестве обобщенной координаты выберем угол φ , определяющий положение материальной точки на окружности. Классическое выражение для энергии плоского ротатора (**функции Гамильтона**)

$$E = H = \frac{I\dot{\varphi}^2}{2} = \frac{p_\varphi^2}{2I}, \quad p_\varphi = I\dot{\varphi}. \quad (48)$$

где p_φ — обобщенный импульс, сопряженный координате φ и имеющий смысл момента импульса относительно центра вращения. Классическая энергия ротатора может принимать любое неотрицательное значение. Квантовые микросостояния плоского ротатора можно нумеровать квантовым числом m , которое может принимать значения $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а **энергия** в этих микросостояниях равна

$$E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (49)$$

т.е. все уровни энергии квантового плоского ротатора **двукратно вырождены** за исключением основного, самого нижнего (с $m = 0$).

Еще один пример: **пространственный ротатор** — материальная точка массы m , которая может двигаться по поверхности сферы радиуса r (момент инерции относительно центра вращения тоже $I = mr^2$). Это система с двумя степенями свободы: положение точки на сфере можно задать двумя сферическими углами θ и φ . Классическое выражение для энергии пространственного ротатора (**функция Гамильтона**):

$$E = H = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}, \quad p_\theta = I\dot{\theta}, \quad p_\varphi = I \sin^2 \theta \dot{\varphi}.$$

В классической механике пространственный ротатор может иметь любую неотрицательную энергию. В квантовой механике пространственный ротатор имеет **дискретный набор уровней**

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Каждый уровень $2l + 1$ **раз вырожден**. Состояния с заданной энергией различаются проекциями момента количества движения на выделенное направление (например, на ось Z , M_z), которые тоже принимают дискретный набор значений

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, l.$$

Но есть пограничный случай движения, когда возможно как квантово-механическое, так и классическое описание. В этом случае можно установить соответствие между объемом фазового пространства, в котором происходит классическое движение и числом квантово-механических микросостояний. Оказывается, что одному квантовому микросостоянию соответствует объем фазового пространства равный h^{3N} (для систем с $3N$ степенями свободы). В этом случае интегрирование по фазовому пространству соответствует суммирование по квантовым состояниям. Кроме того согласно квантовой механике перестановка частиц в системе тождественных частиц не означает появление нового микросостояния. Поэтому в фазовом пространстве $N!$ объемчиков h^{3N} (по числу всех перестановок в системе из N частиц), разбросанных по фазовому пространству перестановками, соответствуют одному микросостоянию, т.е. одному микросостоянию в фазовом пространстве

соответствует объем $h^{3N} N!$, а выделенному объему $dqdp$ в фазовом пространстве соответствует $d\Gamma = \frac{dqdp}{h^{3N} N!}$ микросостояний. Поэтому интегрирование по фазовому пространству в классической статистической физике с учетом множителя $\frac{1}{h^{3N} N!}$ эквивалентно суммированию по микросостояниям.

При квантовом описании микродвижений с самого начала пользуются понятием микросостояния в квантовом понимании. Для систем, занимающих конечный объем, эти микросостояния дискретны. В квантовой статистике вводят функцию распределения по микросостояниям. Мы ее будем обозначать $\rho(E_\alpha)$, где $\alpha \equiv (i, n)$ — индекс микросостояния (i нумерует уровни энергии, а n различает микросостояния с заданной энергией, если энергетический уровень вырожден). **Условие нормировки** для функции распределения запишется в виде

$$\sum_{\alpha} \rho(E_\alpha) = \sum_{i,n} \rho(E_i) = \sum_i g_i \rho(E_i) = 1,$$

где g_i — кратность вырождения уровня энергии E_i .

Если уровни энергии располагаются очень близко друг к другу (спектр энергии почти непрерывный или непрерывный), то можно рассматривать непрерывное распределение по энергии. Условие нормировки тогда запишется в виде

$$\int \rho(E) g(E) dE = 1,$$

где $g(E)dE$ — число микросостояний, приходящихся на интервал энергий dE .

Перейдем к формулировке квантовых аналогов рассмотренных ранее классических распределений. Ансамбли (микрoканонический, канонический, большой канонический) в квантовой статистике определяются так же, как и в классической с той лишь разницей, что теперь речь идет о распределении систем ансамблей по квантовым микросостояниям, т.е. теперь для описания движений микрочастиц используются законы квантовой механики.

3.1 Квантовое микрoканоническое распределение

Энергия систем ансамбля фиксирована, а все микросостояния с заданной энергией **равновероятны**

$$\rho_{qmc}(\alpha, E, V, N) = \frac{1}{g(E, V, N)} \delta_{E, E_\alpha}, \quad \rho_{qmc}(\alpha, E, V, N) = \frac{1}{g(E, V, N)} \delta(E - E_\alpha)$$

для случаев дискретного и непрерывного спектра энергий системы соответственно. Для макроскопических систем спектр энергий можно считать непрерывным. Число микросостояний равно $\Delta W = g(E, V, N) \Delta E$, и по статистическому определению энтропии (12)

$$S(E, V, N) = k \ln g(E, V, N) \Delta E.$$

Остальные термодинамические характеристики вычисляются так же, как в случае классической статистики (см. раздел 2.11).

3.2 Квантовое каноническое распределение

Функцию квантового канонического распределения можно вывести из квантового микроканонического совершенно так же, как в разделе 2.12:

$$\rho_{qc}(\alpha, T, V, N) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_\alpha(V, N)}{kT}\right).$$

Из условия нормировки

$$Z(T, V, N) = \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha(V, N)}{kT}\right) = \sum_i g(E_i, V, N) \exp\left(-\frac{E_i(V, N)}{kT}\right).$$

Z называется **статистической суммой** (статсуммой). Все этапы вычисления термодинамических характеристик в квантовой статистике такие же, как в классической, но вместо статистического интеграла нужно вычислять статистическую сумму.

3.3 Квантовое большое каноническое распределение

Функция квантового большого канонического распределения выводится из квантового микроканонического распределения совершенно так же, как в классической статистике (см. раздел 2.13):

$$\rho_{qgc}(\alpha, \tilde{N}, T, V, \mu) = \frac{1}{Z_{qgc}} \exp\left(\frac{\mu\tilde{N} - E_\alpha(V, \tilde{N})}{kT}\right).$$

$Z_{qgc} = Z_{qgc}(T, V, \mu)$ называется **большой статистической суммой** и вычисляется из условия нормировки

$$Z_{qgc}(T, V, \mu) = \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} e^{\frac{\mu\tilde{N}}{kT}} \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_\alpha(V, \tilde{N})}{kT}} = \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} e^{\frac{\mu\tilde{N}}{kT}} \sum_i g(E_i, V, \tilde{N}) e^{-\frac{E_i(V, \tilde{N})}{kT}}.$$

Далее термодинамический потенциал и другие термодинамические характеристики системы вычисляются так же, как в случае классической статистики.

Рассмотрим некоторые модельные системы методами классической и квантовой статистик и сравним их результаты.

3.4 Идеальный газ гармонических осцилляторов

а) Классическое рассмотрение.

Для системы классических невзаимодействующих одномерных осцилляторов (**идеальный газ осцилляторов**) **функция Гамильтона** записывается следующим образом

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^N H(q_j, p_j); \quad H(q_j, p_j) = \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_j^2.$$

Статистический интеграл обычным образом выражается через интеграл по фазовому пространству одного осциллятора

$$Z = Z_o^N; \quad Z_o = \frac{e}{Nh^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_j^2}{2mkT}\right) dp_j \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT}q_j^2\right) dq_j =$$

$$= \frac{e}{Nh^3} (2\pi mkT)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2}\right)^{1/2} = \frac{2\pi e}{Nh^3} \frac{kT}{\omega}. \quad (50)$$

Далее вычисляем **внутреннюю энергию** (32)

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NkT$$

и **теплоемкость**

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk.$$

Отметим, что Z_o в (50) имеет вид произведения множителей, пропорциональных $T^{1/2}$ и относящихся к кинетической и потенциальной энергии осциллятора. Соответственно внутренняя энергия и теплоемкость принимают такую форму, что можно говорить о вкладе в них, связанном с кинетической и потенциальной энергией движения отдельно.

$$E = E_c + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}NkT + \frac{1}{2}NkT; \quad C = C_c + C_{\text{pot}} = \frac{1}{2}Nk + \frac{1}{2}Nk.$$

б) Квантовое рассмотрение.

Так как осцилляторы не взаимодействуют друг с другом, то микросостояние α системы в целом определяется микросостояниями отдельных осцилляторов n_j ($\alpha \equiv (n_1, n_2, \dots, n_N) \equiv [n_j]$), а **энергия** системы равна сумме энергий отдельных осцилляторов ($E_{[n_j]} = \sum_{j=1}^N \hbar\omega(n_j + 1/2)$). Суммирование по микросостояниям в **статистической сумме** сводится к независимому суммированию по n_j для каждого осциллятора. Однако при этом каждое микросостояние будет учтено $N!$ раз, т.к. перестановка тождественных осцилляторов (перестановка членов в последовательности (n_1, n_2, \dots, n_N)) не приводит к новому микросостоянию. Поэтому результат суммирования следует разделить на $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$.

$$Z = \left(\frac{e}{N}\right)^N \sum_{[n_j]} \exp\left(\frac{E_{[n_j]}}{kT}\right) = \prod_{j=1}^N \sum_{n_j=0}^{\infty} \left(\frac{e}{N}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}(n_j + \frac{1}{2})\right) = Z_o^N;$$

$$Z_o = \left(\frac{e}{N}\right) \sum_{n_j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}(n_j + \frac{1}{2})\right) = \left(\frac{e}{N}\right) \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} =$$

$$= \left(\frac{e}{N}\right) \frac{\exp\left(-\frac{T_o}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_o}{T}\right)} = \left(\frac{e}{N}\right) \frac{\exp\left(-\frac{1}{2\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right)},$$

где введена характеристическая **колебательная температура** $T_o = \frac{\hbar\omega}{k}$ и **безразмерная температура** $\tau = \frac{T}{T_o}$. Для **внутренней энергии** идеального газа одномерных осцилляторов получаем

$$E = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{T_o}{T}\right) - 1} \right) = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{\tau}\right) - 1} \right) \quad (51)$$

и для его **теплоемкости**

$$C = Nk \left(\frac{T_o}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_o}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{T_o}{T}\right) - 1\right)^2} = Nk \left(\frac{1}{\tau}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{1}{\tau}\right)}{\left(\exp\left(\frac{1}{\tau}\right) - 1\right)^2} \quad (52)$$

Общий ход теплоемкости (52) как функции безразмерной температуры τ приведен на рис. 5.

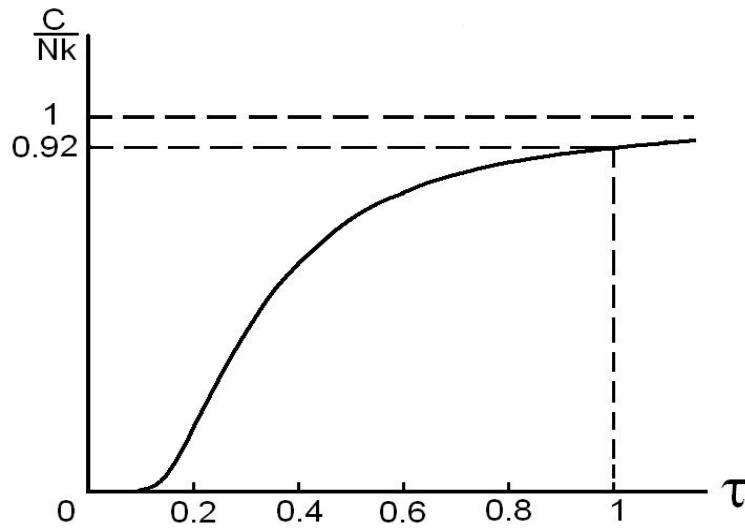


Рис. 5: График зависимости (52) теплоемкости C от безразмерной температуры τ .

Рассмотрим предельные случаи.

а) Низкие температуры: $T \ll T_o$ или $\tau \ll 1$,

$$E = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \exp\left(-\frac{T_o}{T}\right) \right), \quad C = Nk \left(\frac{T_o}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{T_o}{T}\right);$$

б) Высокие температуры: $T \gg T_o$ или $\tau \gg 1$,

$$E = NkT_o \left(\frac{1}{2} + \frac{T}{T_o} \right) \approx NkT, \quad C = Nk.$$

Сравнение результатов классического и квантового рассмотрения наглядно показывает существенную разницу в макроскопических свойствах классической и квантовой систем. В предельном случае высоких температур результаты квантового рассмотрения переходят в результаты классического. Температура T_o , разделяющая области низких и высоких температур, определяется в случае осциллятора его частотой. Характерные частоты колебаний атомов в молекулах $\omega \sim 10^{13} \div 10^{14}$; $T_o \sim 10^3 K$.

Например, для двухатомных газов значения температур T_o приведены в таблице 1.

Таблица 1: Температуры T_o для некоторых двухатомных газов

Газы	N ₂	O ₂	H ₂	HCl	HBr
T_o K	3340	2230	5800	4140	3700

Комнатные температуры нельзя считать высокими и учет квантового характера колебаний в молекулах является необходимым при вычислениях термодинамических свойств многоатомных газов.

3.5 Идеальный газ плоских ротаторов

phantom (а) Классическое рассмотрение

Для системы невзаимодействующих ротаторов (**идеальный газ ротаторов**) **функция Гамильтона** (см. раздел 3):

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^N \frac{p_{\varphi_j}^2}{2I}.$$

Вычислим **статистический интеграл**

$$Z = Z_o^N; \quad Z_o = \frac{e}{hN} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{\varphi}^2}{2IkT}} dp_{\varphi} = \frac{2\pi e}{hN} (2\pi IkT)^{1/2},$$

внутреннюю энергию

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{2} NkT,$$

и **теплоемкость**

$$C = \frac{1}{2} Nk.$$

На один ротатор приходится энергия $\frac{1}{2}kT$, вклад в теплоемкость (на один ротатор) — $\frac{1}{2}k$ не зависит от величин, характеризующих ротатор (момент инерции I).

б) Квантовое рассмотрение

Квантовое микросостояние системы невзаимодействующих ротаторов определяется заданием состояний отдельных ротаторов: $\alpha \equiv (m_1, m_2, \dots, m_N) \equiv \{m_j\}$, а **энергия** системы ротаторов равна сумме энергий отдельных ротаторов:

$$E_{\{m_j\}} = \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2 m_j^2}{2I}.$$

Как и в случае осцилляторов **статистическая сумма** системы в целом выражается через статистическую сумму одного ротатора:

$$Z = Z_o^N; \quad Z_o = \frac{e}{N} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2 m^2}{2IkT}} = \frac{e}{N} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{T_r}{T} m^2} = \frac{e}{N} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{\tau} m^2}. \quad (53)$$

где введена **вращательная** $T_r \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik}$ и **безразмерная** $\tau \equiv \frac{T}{T_r}$ температуры.

Используя безразмерную температуру, можно написать в общем случае для **теплоемкости** идеального газа ротаторов

$$C = kN \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\tau^2 \frac{\partial \ln Z_o(\tau)}{\partial \tau} \right). \quad (54)$$

Общий ход теплоемкости (54) идеального газа плоских ротаторов как функции безразмерной температуры τ представлен на рис. 6.

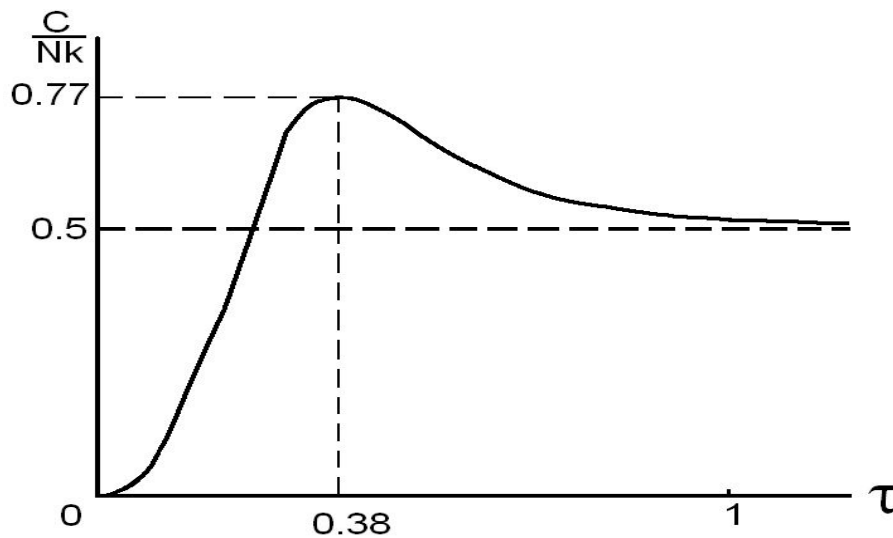


Рис. 6: График зависимости (54) теплоемкости C от безразмерной температуры τ .

При высоких температурах ($T \gg T_r$, $\tau \gg 1$) сумма (53) для Z_o может быть приближенно заменена интегралом (см. рис.7),

$$Z_o = \frac{e}{N} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^2}{\tau}} = \frac{e}{N} \int_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^2}{\tau}} dm = \frac{e}{N} (\pi\tau)^{1/2} = \frac{2\pi e}{hN} (2\pi I k T)^{1/2}, \quad (55)$$

что дает следующие выражения для внутренней энергии и теплоемкости

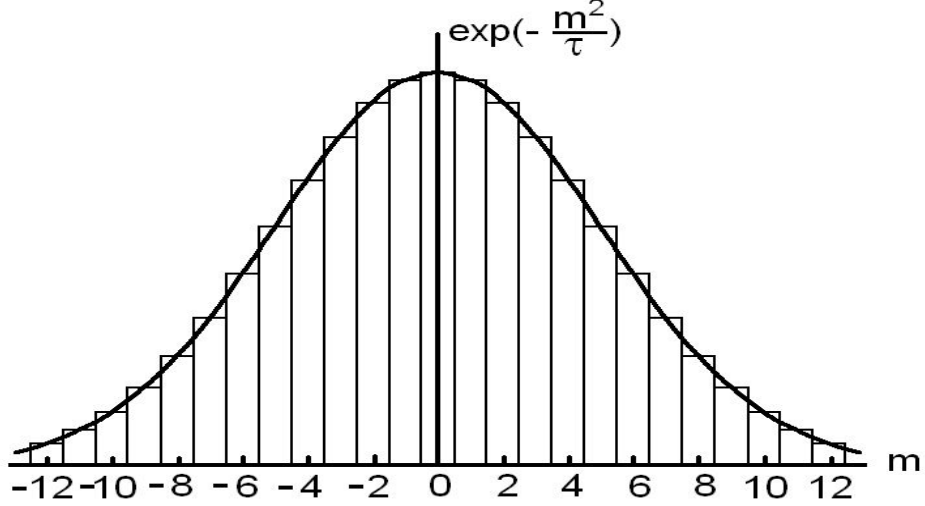


Рис. 7: К замене статсуммы (53) интегралом при высоких температурах.

$$E = kT^2 N \frac{\partial \ln Z_o}{\partial T} \approx \frac{1}{2} N k T, \quad C = \frac{1}{2} N k,$$

т.е. в этом предельном случае получаем классический результат для Z_o , E и C .

При низких температурах ($T \ll T_r$, $\tau \ll 1$)

$$Z_o \approx \frac{e}{hN} (1 + 2e^{-\frac{1}{\tau}}),$$

и внутренняя энергия и теплоемкость равны

$$E = kT^2 N \frac{\partial \ln Z_o}{\partial T} \approx 2NkT_r e^{-\frac{T_r}{T}} = 2NkT_r e^{-\frac{1}{\tau}},$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 2Nk \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_r}{T}} = 2Nk\tau^{-2} e^{-\frac{1}{\tau}},$$

т.е. получается экспоненциально малая теплоемкость идеального газа плоских ротаторов при низких температурах.

Для некоторых двухатомных газов значения температур T_r приведены в таблице 2.

Таблица 2: Температуры T_r для некоторых двухатомных газов

Газы	N ₂	O ₂	H ₂	HCl	HBr
T_r K	2.86	2.07	85.4	15.2	12.1

3.6 Идеальный одноатомный газ (метод квантового канонического распределения)

Будем считать, что газ находится в сосуде, имеющем форму куба со стороной L . Так как газ идеальный (взаимодействием атомов пренебрегаем), то энергия всей системы равна сумме энергий отдельных атомов. Согласно квантовой механике уровни энергии частицы с массой m в сосуде с объемом $V = L^3$

$$E_{\mathbf{n}} = E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots).$$

Статистическая сумма Z равна

$$Z = z_o^N, \quad z_o = \frac{e}{N} \left[\sum_{n_1=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{T_{tr}}{T} n_1^2\right) \right]^3 = \frac{e}{N} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right) \right]^3,$$

где введены **поступательная** $T_{tr} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2 k}$ и **безразмерная** $\tau = \frac{T}{T_{tr}}$ температуры. При $L = 1$ м и для обычных газов $T_{tr} \lesssim 10^{-15}$ К. Поэтому все практически достижимые температуры являются высокими ($T \gg T_{tr}$, $\tau \gg 1$). В этом случае (см. (55))

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right) \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right) dn = \frac{1}{2}(\pi\tau)^{1/2}$$

и для статистической суммы приближенно получаем

$$Z \approx \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} eV}{h^3 N} \right]^N$$

— результат, совпадающий с результатом классического рассмотрения (33). Таким образом идеальный одноатомный газ при всех температурах можно рассматривать методами классической статистической физики.

3.7 Теплоемкость многоатомных газов

Мы по-прежнему считаем, что молекулы газа не взаимодействуют (вернее, что взаимодействием между ними можно пренебречь). Тогда **функция Гамильтона** многоатомного газа запишется в виде

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N H_i,$$

где H_i — функция Гамильтона i -той молекулы. В силу идеальности газа **статинтеграл** $Z = Z_o^N$, где Z_o — статистический интеграл (кратности $3n$, n — число атомов в одной молекуле) по фазовому пространству одной молекулы. Молекула из n атомов имеет $3n$ степеней свободы. В качестве ее координат выберем

1. три координаты (**поступательные**) ее центра тяжести: $q_1 = X$, $q_2 = Y$, $q_3 = Z$.

2. три **вращательных** координаты : $q_4 = \varphi$, $q_5 = \theta$, $q_6 = \psi$ (для нормальных, т.е. нелинейных, молекул); Для линейных молекул вращательных координат будет две (q_4, q_5), так как бессмысленно говорить о вращении линейной молекулы вокруг оси, совпадающей с линией, по которой располагаются ее атомы, считающиеся точечными.

3. остальные $3n - 6$ ($3n - 5$ для линейных молекул) координат являются **колебательными**.

В отсутствии внешних полей потенциальная энергия не зависит от поступательных и вращательных координат, колебательные же координаты можно выбрать так, что

$$U(q) = \sum_{j=7(6)}^{3n} c_j q_j^2.$$

Известно, что имеется связь колебаний с вращениями. Поэтому в потенциальной энергии присутствуют члены, зависящие от вращательных и колебательных координат одновременно. Однако при малых колебаниях эти члены малы, и ими можно пренебречь в приближенной теории теплоемкости. В этом приближении потенциальная энергия зависит только от колебательных координат, а функция Гамильтона молекулы может быть представлена в виде слагаемых, относящихся к отдельным видам движений: поступательному, вращательному и колебательному. Причем поступательное и вращательное движения ассоциируются только с кинетической энергией. Для моделирования стенок сосуда, которые ограничивают движение молекулы как целого, можно использовать потенциальную энергию (22) как функцию поступательных координат молекулы. Таким образом, **многоатомный идеальный газ** можно рассматривать как суперпозицию нескольких идеальных газов, каждый из которых уже был рассмотрен ранее в примерах (см. примеры в разделах 2.11, 2.12, 2.13): идеального одноатомного (поступательные степени свободы), идеального газа ротаторов (вращательные степени свободы), идеальных газов осцилляторов (колебательные степени свободы).

Таким образом согласно классической теории во внутреннюю энергию идеального многоатомного газа вносят вклад:

1. каждая поступательная степень свободы — $\frac{1}{2}kT$ ($\frac{1}{2}k$ в теплоемкость);
2. каждая вращательная степень свободы — $\frac{1}{2}kT$ ($\frac{1}{2}k$ в теплоемкость);
3. каждая колебательная степень свободы — kT (k в теплоемкость), причем кинетическая и потенциальная энергии дают одинаковые вклады — по $\frac{1}{2}kT$.

Полученный результат носит название **теоремы о распределении энергии по степеням свободы**. Если по рассматриваемой степени свободы молекула обладает только кинетической энергией, то вклад этой степени свободы в энергию равен $\frac{1}{2}kT$ ($\frac{1}{2}k$ в теплоемкость). Если кроме кинетической энергии рассматриваемой степени свободы соответствует также потенциальная энергия (квадратичная функция координат), то вклад этой степени свободы в энергию равен kT (k в теплоемкость).

Суммируя полученные вклады, получим следующий результат: средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу идеального n -атомного газа, равна $(3n - 3)kT$ (теплоемкость — $(3n - 3)k$) для нормальных молекул и $(3n - \frac{5}{2})kT$ (теплоемкость — $(3n - \frac{5}{2})k$) для линейных молекул. Для одноатомного газа $C = \frac{3}{2}$, для двухатомного $C = \frac{7}{2}$. Опыт дает при комнатной температуре для теплоемкости одноатомного газа действительно значения, близкие к $\frac{3}{2}k$, для двухатомных газов опыт дает значения, близкие к $\frac{5}{2}k$ (вместо $\frac{7}{2}k$). Еще бóльшие различия между теорией и экспериментом для газов с бóльшим числом атомов.

Причина этого обстоятельства в том, что нельзя движения атомов в молекуле рассматривать классически. Для получения правильных результатов следует пользоваться квантовой статистикой.

Строго говоря, нет согласия с опытом и для одноатомного газа. Следовало бы учитывать наличие электронов в атоме, которые по классической теории так же должны были бы вносить свой вклад в энергию и теплоемкость по закону о распределении энергии по степеням свободы. Все эти трудности разрешает квантовая теория теплоемкости газов.

Если пренебрегать связью между различными видами движений, то и в квантовой механике микросостояние идеального многоатомного газа определяется микросостояниями отдельных видов движения, и энергия микросостояний всей системы в целом равна сумме энергий микросостояний отдельных видов движения. Статистическая сумма для одной молекулы примет вид произведения статсумм для отдельных видов движения, а внутренняя энергия — суммы вкладов отдельных видов движений. Но эти вклады нужно теперь оценивать, используя квантовую статистику. Однако, если речь идет о комнатных температурах, вклады поступательного и вращательного движений, рассчитанные по квантовой статистике, практически совпадают с результатами, полученными по классической статистике (см. примеры в разделах 3.6 и 3.5). Для колебаний же $T < T_0$ (см. таблицу 1), и их вклад во внутреннюю энергию и теплоемкость следует рассчитывать по квантовой статистике, т.е. по формулам (51) и (52), и является очень малым при комнатных температурах.

Еще меньший вклад в теплоемкость идеального многоатомного газа вносят элек-

троны. Как правило одноэлектронные уровни энергии молекулы $E_i^{(el)}$ располагаются очень далеко друг от друга. Обычно $\Delta E^{(el)} = E_1^{(el)} - E_0^{(el)} \gg kT$, т.е. $T \ll T_{el}$ ($T_{el} \equiv \frac{\Delta E^{(el)}}{k}$ – **электронная температура**). Но бывают случаи, когда первый возбужденный уровень $E_1^{(el)}$ находится сравнительно близко к основному электронному уровню $E_0^{(el)}$ ($T_{el} \sim 200 K$). Тогда это можно заметить по зависимости теплоемкости от температуры.

Если $\Delta E_1 \ll \Delta E_2 = E_2^{(el)} - E_1^{(el)}$, то в статсумме по электронным состояниям можно оставить лишь два члена

$$Z_o^{(el)} = g_0 e^{-\frac{E_0^{(el)}}{kT}} + g_1 e^{-\frac{E_1^{(el)}}{kT}} = g_0 e^{-\frac{E_0^{(el)} T_{el}}{\Delta E_1 T}} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{T_{el}}{T}} \right), \quad (56)$$

где g_0 и g_1 – кратности вырождения основного и первого возбужденного уровней. Отсюда получаем для вклада во внутреннюю энергию электронных состояний

$$\frac{E}{N} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_o^{(el)}}{\partial T} = kT_{el} \frac{E_0^{(el)}}{\Delta E_1} + \frac{g_1}{g_0} kT_{el} \frac{e^{-\frac{T_{el}}{T}}}{1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{T_{el}}{T}}} \quad (57)$$

и для вклада в **теплоемкость**

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = k \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{T_{el}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{T_{el}}{T}}}{\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{T_{el}}{T}} \right)^2} = k \frac{g_0}{g_1} \left(\frac{T_{el}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_{el}}{T}}}{\left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{T_{el}}{T}} + 1 \right)^2}. \quad (58)$$

Эта зависимость приведена на рис. 8. Наличие в молекуле низко лежащего возбужденного электронного уровня можно определить по температурному ходу теплоемкости. Пик на рис. 8 от электронного вклада в теплоемкость проявляет себя и на общем ходе теплоемкости многоатомного газа.

3.8 Идеальные квантовые газы тождественных частиц

В классической механике состояние системы в целом можно охарактеризовать, задавая состояния отдельных частиц, не зависимо от того, взаимодействуют они или нет. Положение совершенно другое в квантовой механике. Если частицы взаимодействуют друг с другом, то нельзя говорить о состояниях отдельных частиц. **Волновая функция**, зависящая от координат всех частиц, описывает состояние системы в целом. Однако, если частицы не взаимодействуют друг с другом, то можно

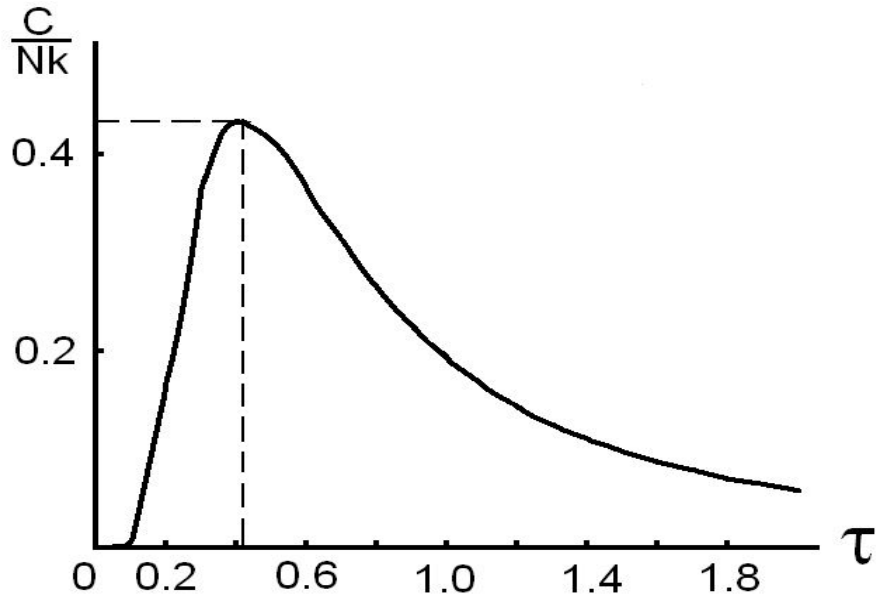


Рис. 8: График зависимости (58) теплоемкости C/N от **безразмерной** температуры $\tau = \frac{T}{T_{el}}$.

говорить и о состояниях отдельных частиц. В этом случае волновая функция представляется в виде произведения **одночастичных** волновых функций, каждая из которых зависит от координат только одной частицы. **Энергия** системы в этом случае просто равна сумме одночастичных энергий

$$\varepsilon_{\{l_i\}} = \varepsilon_{l_1} + \varepsilon_{l_2} + \dots + \varepsilon_{l_N}.$$

ε_{l_i} — одночастичная энергия, а l_i — индекс одночастичного состояния i -той частицы. Однако тождественность частиц в квантовой механике имеет гораздо более серьезные последствия, чем в классической. В классической механике, даже если частицы тождественны (имеют одинаковые массы, заряды и другие характеристики), состояние каждой может быть прослежено во все время движения. В квантовой механике этого сделать нельзя. Отсутствует понятие траектории движения. Даже если в начальный момент времени частицы находились в разных областях пространства, то, если в процессе движения какое-то время они находились в одной области (допустим, что речь идет о столкновении), то затем нельзя определить, какая из этих двух частиц где находится. Можно лишь говорить в вероятности обнаружить частицу (одну из двух, неизвестно какую) в том или ином элементе объема. Это означает, что волновая функция, которая получится, если в ней поменять местами координаты (включая спиновые) двух любых **тождественных** частиц, описывает то же самое квантово-механическое состояние, что и исходная функция. В квантовой механике волновая функция вообще определяется с точностью до произвольного **фазового множителя** $\lambda = \exp(i\alpha)$

$$\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_N) = \lambda \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N)$$

Произведем перестановку еще раз

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N) = \lambda \psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_N) = \lambda^2 \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N),$$

т.е. $\lambda^2 = 1$ и $\lambda = \pm 1$.

Было выяснено, что в природе все частицы могут быть разделены на два класса.

1. Волновые функции системы тождественных частиц антисимметричны относительно перестановки любой пары частиц ($\lambda = -1$). Такие частицы были названы **Ферми-частицами**, или **фермионами**. Фермионами являются электроны, протоны, нейтроны.

1. Волновые функции системы тождественных частиц симметричны относительно перестановки любой пары частиц ($\lambda = 1$). Это **Бозе-частицы**, или **бозоны** (например, фотоны).

Выяснилось также, что фермионами являются частицы с полуцелым спином, а бозонами — с целочисленным спином.

В случае системы невзаимодействующих частиц волновая функция в виде произведения не является правильной так как она не удовлетворяет свойствам симметрии в отношении перестановок пар тождественных частиц. **Правильными функциями** в этом случае будут для **фермионов** —

$$\psi^{(A)} = \sum_p \epsilon_p \hat{P} \psi_{l_1}(q_1) \psi_{l_2}(q_2) \dots \psi_{l_N}(q_N)$$

(сумма по всем перестановкам p , \hat{P} — оператор перестановки p , а $\epsilon_p = \pm 1$ в зависимости от четности перестановки p), а для **бозонов** —

$$\psi^{(S)} = \sum_p \hat{P} \psi_{l_1}(q_1) \psi_{l_2}(q_2) \dots \psi_{l_N}(q_N).$$

Волновую функцию $\psi^{(A)}$ можно записать в виде

$$\psi^{(A)} = \begin{vmatrix} \psi_{l_1}(q_1) & \psi_{l_1}(q_2) & \dots & \psi_{l_1}(q_N) \\ \psi_{l_2}(q_1) & \psi_{l_2}(q_2) & \dots & \psi_{l_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{l_N}(q_1) & \psi_{l_N}(q_2) & \dots & \psi_{l_N}(q_N) \end{vmatrix}.$$

Эта функция обращается в нуль, если хотя бы две какие-либо одночастичные функции являются одинаковыми. Например, если $\psi_{l_1} = \psi_{l_2}$ ($l_1 = l_2$), то две строки в определителе являются одинаковыми и $\psi^{(A)} \equiv 0$. Этот результат часто формулируют в виде **принципа Паули**: в одном и том же одночастичном состоянии не могут находиться две или более тождественных Ферми-частиц. В случае Бозе-частиц такого запрета нет. В любом одночастичном состоянии могут находиться одна, две или более тождественных Бозе-частиц. Например, если $l_1 = l_2 = l_3$, то $\psi^{(S)} \neq 0$, и такое состояние может реализоваться в природе.

Для рассмотрения статистических свойств системы квантовых тождественных частиц применим квантовое большое каноническое распределение. Пусть индекс

l нумерует одночастичные состояния, ε_l — энергия этого состояния, а n_l — число частиц в этом состоянии. Тогда

$$\rho = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{\{l_i\},N}}{kT}\right);$$

$$N = \sum_l n_l, \quad E_{\{l_i\},N} = \sum_l \varepsilon_l n_l; \quad \Omega = \sum_l \Omega_l,$$

т.е.

$$\rho = \exp\left(\frac{\sum_l \Omega_l + (\mu - \varepsilon_l)n_l}{kT}\right) = \prod_l \rho_{l,n_l}.$$

Функция

$$\rho_{l,n_l} = \exp\left(\frac{\Omega_l + (\mu - \varepsilon_l)n_l}{kT}\right)$$

имеет смысл вероятности того, что в одночастичном состоянии l находится n_l частиц. Так как ρ имеет вид произведения ρ_{l,n_l} , то это означает, что всю систему тождественных частиц можно рассматривать как состоящую из статистически независимых подсистем l . Подсистема l состоит из частиц, находящихся в l -ом одночастичном состоянии. Число частиц в этой подсистеме может меняться (обмен частицами с другими подсистемами или источником частиц), так же как и энергия — $n_l \varepsilon_l$. Из функции распределения видно, что к каждой подсистеме можно применять большое каноническое распределение. До сих пор мы применяли большое каноническое распределение к макросистемам, т.е. к системам с большим числом частиц. Но при выводе его мы фактически использовали следующие свойства системы

а) ее энергия должна быть много меньше энергии остальной части системы (выступавшей в качестве термостата и источника частиц).

б) энергия взаимодействия выделенной подсистемы с остальной частью системы пренебрежимо мала по сравнению с энергией самой подсистемы (именно в этом пункте мы пользовались макроскопичностью подсистемы) для того, чтобы представить энергию всей системы как сумму энергий выделенной подсистемы и остальной части системы.

Обоим этим требованиям удовлетворяет совокупность частиц, находящихся в l -ом одночастичном состоянии. В частности, энергия взаимодействия их с остальными в точности равна нулю в силу предполагаемой идеальности газа. Так как система фиксирована заданием одночастичного состояния, то в **условии нормировки** должно отсутствовать суммирование по состояниям

$$\sum_{n_l} \rho_{l,n_l} = 1, \quad \exp\left(\frac{\Omega_l}{kT}\right) \sum_{n_l} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT} n_l\right) = 1,$$

$$\Omega_l = -kT \ln \sum_{n_l} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT} n_l\right).$$

Среднее число частиц в состоянии l равно

$$\bar{n}_l = -\frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu} = \sum_{n_l} n_l \exp\left(\frac{\Omega_l + (\mu - \varepsilon_l)n_l}{kT}\right).$$

Для Ω -потенциала всей системы тождественных частиц получаем

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = -kT \sum_l \ln \sum_{n_l} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT} n_l\right).$$

Его дифференциал как функции переменных T, V, μ имеет обычный вид (39). Рассмотрим отдельно случаи идеальных газов тождественных фермионов и бозонов.

3.9 Статистика Ферми-частиц. Распределение Ферми–Дирака

В силу принципа Паули в каждом одночастичном состоянии может быть либо одна частица, либо ни одной ($n_l = 0, 1$). Поэтому

$$\sum_{n_l=0}^1 e\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT} n_l\right) = 1 + e\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}\right), \quad \Omega = -kT \sum_l \ln \left(1 + e\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}\right)\right).$$

Функцию

$$f_l^{(F-D)} = -\frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu} = \left(e\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}\right) + 1\right)^{-1} = \bar{n}_l \quad (59)$$

называют **функцией распределения Ферми–Дирака**. Она имеет смысл среднего числа частиц в l -том одночастичном состоянии. Соотношение

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_l \left(e\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}\right) + 1\right)^{-1} = \sum_i g_i \left(e\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right) + 1\right)^{-1} = N$$

называют **условием нормировки** для распределения Ферми–Дирака. Из него можно определить $\mu = \mu(T, V, N)$, что позволяет перейти от переменных T, V, μ к переменным T, V, N в описании макросостояния системы. Макроскопические характеристики системы вычисляются обычным образом (см. раздел 2.13). В частности, для **внутренней энергии** получаем

$$E = \Omega + TS + \mu N = \sum_l f_l^{(F-D)} \varepsilon_l,$$

что можно было бы написать и сразу, исходя из смысла функции распределения Ферми–Дирака $f_l^{(F-D)} = \bar{n}_l$. При $T = 0$ она имеет вид ступеньки при энергии $\varepsilon = \varepsilon_F = \mu$, называемой **энергией Ферми**. На рис. 9 представлен ход функции $f_l^{(F-D)}(\varepsilon_l)$ при разных температурах и при фиксированном μ .

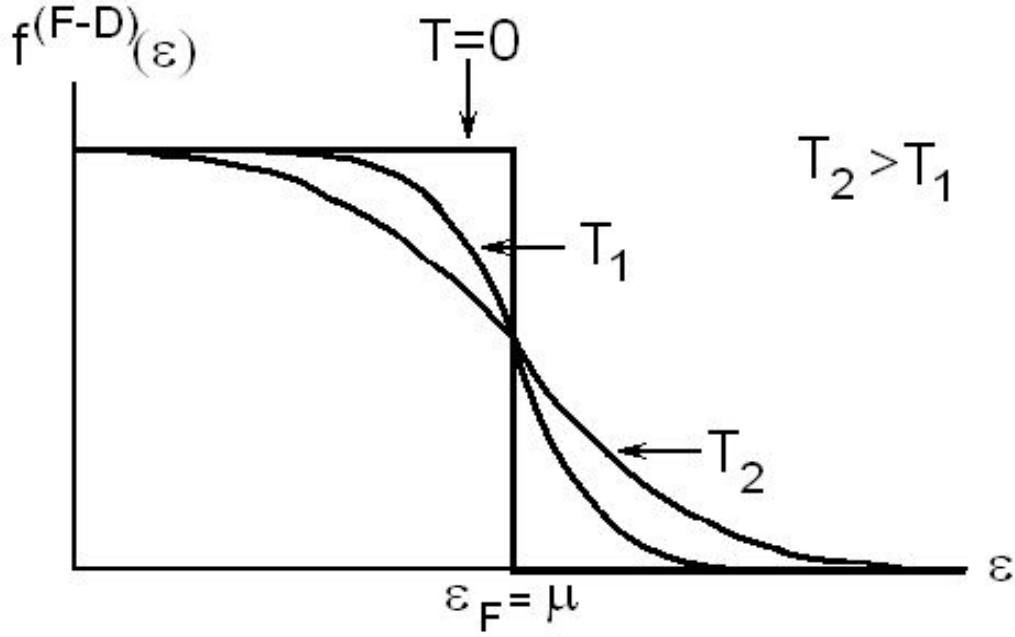


Рис. 9: Функция распределения Ферми-Дирака $f_l^{(F-D)} = \bar{n}_l$ (59) при разных температурах.

3.10 Статистика Бозе-частиц. Распределение Бозе-Эйнштейна

Для бозонов $n_l = 0, 1, 2, \dots$. Поэтому

$$\sum_{n_l=0}^{\infty} e^{\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}} n_l = \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}} \right)^{-1}, \quad \Omega = kT \sum_l \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}} \right).$$

Функцию

$$f_l^{(B-E)} = -\frac{\partial \Omega_l}{\partial \mu} = \left(\exp \left(\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT} \right) - 1 \right)^{-1} = \bar{n}_l \quad (60)$$

называют **функцией распределения Бозе-Эйнштейна**. Она имеет смысл среднего числа частиц в l -том одночастичном состоянии. Т.к. $n_l \geq 0$ при всех температурах, то $\exp \left(\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT} \right) \geq 1$ и $\mu \leq \varepsilon_l$, т.е. μ не может превосходить даже самый нижний одночастичный уровень ($\mu \leq \varepsilon_0$). Соотношение

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_l \left(\exp \left(\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT} \right) - 1 \right)^{-1} = \sum_i g_i \left(\exp \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \right) - 1 \right)^{-1} = N$$

называют **условием нормировки** для распределения Бозе-Эйнштейна. Из него можно определить $\mu = \mu(T, V, N)$, что позволяет перейти от переменных T, V, μ к переменным T, V, N в описании макросостояния системы. Макроскопические характеристики системы вычисляются обычным образом (см. раздел 2.13). В част-

ности, для внутренней энергии получаем

$$E = \Omega + TS + \mu N = \sum_l f_l^{(B-E)} \varepsilon_l,$$

что можно было бы написать и сразу, исходя из смысла функции распределения Бозе–Эйнштейна $f_l^{(B-E)} = \bar{n}_l$. На рис. 10 представлен ход функции $f_l^{(B-E)}(\varepsilon_l)$ при разных температурах и при фиксированном μ .

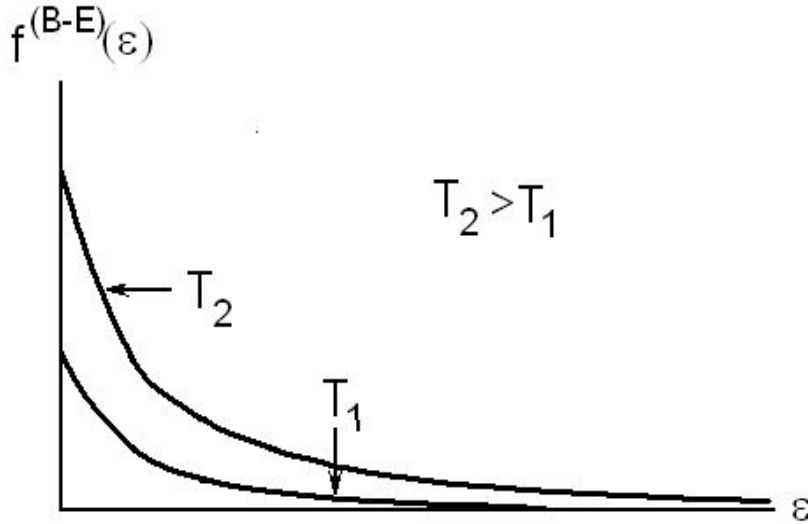


Рис. 10: Функция распределения Бозе–Эйнштейна $f_l^{(B-E)} = \bar{n}_l$ (60) при разных температурах.

При $T = 0$ все бозоны находятся в самом нижнем по энергии одночастичном состоянии. Это явление носит название **бозе–эйнштейновской конденсации**.

3.11 Распределение Максвелла–Больцмана

Пусть $\exp\left(\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}\right) \gg 1$, т.е. $\mu \ll \varepsilon_0 - kT$. Тогда $\bar{n}_l \ll 1$ и

$$f_l^{(B-E)} \approx f_l^{(F-D)} \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{kT}\right) \equiv f_l^{(M-B)}.$$

Такое распределение называют **распределением Максвелла–Больцмана** (или просто Больцмана). В этом предельном случае квантовые свойства, связанные с тождественностью частиц, перестают себя проявлять, и идеальные газы фермионов и бозонов ведут себя одинаково.

Оценим условия, при которых можно пользоваться статистикой Больцмана. Для примера рассмотрим идеальный одночастичный газ. При этом

$$l \sim \mathbf{p}, \quad \varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m}, \quad \sum_l \sim \int \frac{V}{h^3} d\mathbf{p}.$$

Из условия нормировки находим

$$A \frac{V}{h^3} \int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right) d\mathbf{p} = N, \quad A = \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2}}, \quad n = \frac{N}{V}. \quad (61)$$

Газ, проявляющий квантовые свойства, называют **вырожденным**. **Критерием** сильного вырождения является $A \geq 1$, критерием слабого вырождения (отсутствия вырождения) — $A \ll 1$. Как видно из (61), большие плотности n , низкие температуры T и малая масса m частиц способствуют выполнению критерия сильного вырождения.

Пусть $n \approx 10^{28}$, $T = 300$ К ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж·с, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К), тогда для одноатомных газов ($m \approx 10^{-26}$ кг) $A \approx 10^{-5}$, т.е. их при комнатных температурах можно считать невырожденными.

Для электронов в металлах ($m \approx 10^{-30}$ кг) получаем $A \approx 10$, т.е. они представляют собой даже при комнатных температурах сильно вырожденный газ.

3.12 Статистика фотонного газа

Электромагнитное излучение, находящееся в состоянии теплового равновесия (излучение в полости объема V со стенками при температуре T), называют **черным** (или тепловым) излучением. По современным представлениям его можно рассматривать как **идеальный газ фотонов** — частиц со спином, равным единице. Поэтому для изучения его термодинамических свойств следует использовать статистику Бозе–Эйнштейна. Установление теплового равновесия в этом газе происходит благодаря процессам излучения и поглощения фотонов стенками сосуда. Число фотонов в системе не фиксировано, а само определяется условиями равновесия: при заданных температуре и объеме — минимумом свободной энергии как функции числа частиц.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} (= \mu) = 0,$$

т.е. для газа фотонов $\mu = 0$. Фотоны имеют следующие **характеристики**: круговая частота ω , скорость распространения c (скорость света $c = 299792458$ м/с), волновой вектор \mathbf{k} ($k = \omega/c = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda$), импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \mathbf{n} \cdot \hbar\omega/c$ (\mathbf{n} — единичный вектор вдоль \mathbf{k}), энергия $\varepsilon = \hbar\omega = pc$.

Функция распределения для газа фотонов

$$\bar{n}_i = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) - 1 \right)^{-1},$$

где ω_i — собственные частоты электромагнитного излучения в данном объеме. Если объем макроскопический (большой), то можно перейти к непрерывному распределению по частотам. Рассмотрим плоскую волну в кубе с ребром L . Наложим условие периодичности и определим те плоские волны, которые принимают одинаковые

значения напряженностей поля на противоположных гранях куба.

$$\exp(ik_i(i+L)) = \exp(ik_i i), \quad i = x, y, z, \quad \exp(ik_i L) = 1.$$

Отсюда

$$k_i = \frac{2\pi}{L}n_i, \quad \Delta k_i = dk = \frac{2\pi}{L}, \quad n_i = 0, \pm 1, \dots, \left[\pm \frac{L}{2} \right],$$

и суммирование по k_i можно заменить на интегрирование

$$\sum_{k_i} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d\mathbf{k}.$$

Каждой тройке чисел n_x, n_y, n_z соответствует плоская волна $\exp(i(k_x x + k_y y + k_z z))$ и два состояния поляризации. В шаровом слое толщины dk число состояний будет

$$2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = g(\omega) d\omega,$$

т.к. $\omega = kc$. Число фотонов с частотами от ω до $\omega + d\omega$ в рассматриваемом объеме V равно

$$dN_\omega = \bar{n}_\omega g(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Для полного числа фотонов в объеме V при температуре T получаем

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1}$$

или

$$N \approx \frac{2.4}{\pi^2} V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \approx 20VT^3. \quad (62)$$

При $T = 300$ К $n = N/V = 5.4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$. Можно сравнить с $2.6 \cdot 10^{25}$ молекул в кубическом метре воздуха при нормальных условиях.

Умножив dN_ω на $\hbar\omega$, получим энергию фотонов с частотами от ω до $\omega + d\omega$

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Для **спектральной плотности** излучения получаем

$$\rho_\omega = \frac{1}{V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (63)$$

Эта формула, дающая энергию в единице объема равновесного излучения, отнесенную к единичному интервалу частот, носит название **формулы Планка** (1900

г.). Для $\hbar\omega \ll kT$ она переходит в **формулу Рэля–Джинса** — спектральную плотность в классической электродинамике

$$\rho_\omega = \omega^2 \frac{kT}{\pi^2 c^3}. \quad (64)$$

Спектральная плотность в классической электродинамике (64) является одной из принципиальных трудностей классической теории, т.к. приводит к бесконечной внутренней энергии равновесного электромагнитного излучения (интеграл $\int_0^\infty \rho(\omega) d\omega$ расходится).

Для полной **внутренней энергии** получаем

$$E = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^2}{15} V \frac{(kT)^4}{(c\hbar)^3} \sim T^4. \quad (65)$$

На один фотон приходится энергия

$$E/N \approx \frac{\pi^4}{36} kT \approx 2.7 kT,$$

что превосходит энергию $1.5 kT$ на один атом в идеальном одноатомном газе при той же температуре. **Теплоемкость** газа фотонов

$$C_V = \frac{4\pi^2}{15} V k \left(\frac{kT}{c\hbar}\right)^3 = \frac{\pi^4}{9} kN. \quad (66)$$

Вычислим **Ω -потенциал** равновесного излучения

$$\begin{aligned} \Omega &= kT \sum_i \ln(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)) = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT \int_0^\infty \ln(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)) \omega^2 d\omega = \\ &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \ln(1 - \exp(-x)) x^2 dx = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{(kT)^4}{(c\hbar)^3} = F, \end{aligned} \quad (67)$$

т.к. в результате интегрирования по частям

$$\int_0^\infty \ln(1 - \exp(-x)) x^2 dx = \frac{1}{3} x^3 \ln(1 - \exp(-x)) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = -\frac{\pi^4}{45}.$$

Из (67) получаем для **энтропии**

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{4\pi^2}{45} V k \left(\frac{kT}{c\hbar}\right)^3$$

и **давления**

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(c\hbar)^3}.$$

Для **внутренней энергии** $E = \Omega + TS$ получается тот же результат (65). **Теплоемкость** на один фотон $C_V/N \approx 11k$.

При $T = 300 \text{ K}$ $E/V = 6.13 \times 10^{-6} \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$, $C_V/V = 0.817 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}$, $p = 2.04 \times 10^{-6} \text{ н}\cdot\text{м}^{-2}$, $N/V = 0.548 \times 10^{15} \text{ м}^{-3}$.

Таким образом, энергия, теплоемкость, давление и число частиц в единице объема в равновесном фотонном газе ничтожно малы по сравнению с соответствующими величинами атомных или молекулярных газов. Однако при каждой температуре в расчете на одну частицу как теплоемкость, так и внутренняя энергия даже превосходят соответствующие величины для атомных и молекулярных газов. Напомним, что число частиц в фотонном газе не является заданным и меняется с температурой.

3.13 Законы теплового излучения

В состоянии теплового равновесия величина

$$dw = \frac{E}{V} c \frac{d\Omega}{4\pi}$$

дает плотность потока энергии излучения в телесный угол $d\Omega$. Рассмотрим плоскую поверхность абсолютно черного тела при температуре T . Каждая единица площади поверхности излучает по всем направлениям, но неодинаково, так как эффективная площадь излучения уменьшается с увеличением угла θ . Предполагаем, что поток с поверхности в телесный угол $d\Omega$ в направлении, составляющим угол θ с нормалью к поверхности, зависит по закону косинуса ($\sim \cos\theta$) от этого угла (**косинусный излучатель** (см. рис. 11)).

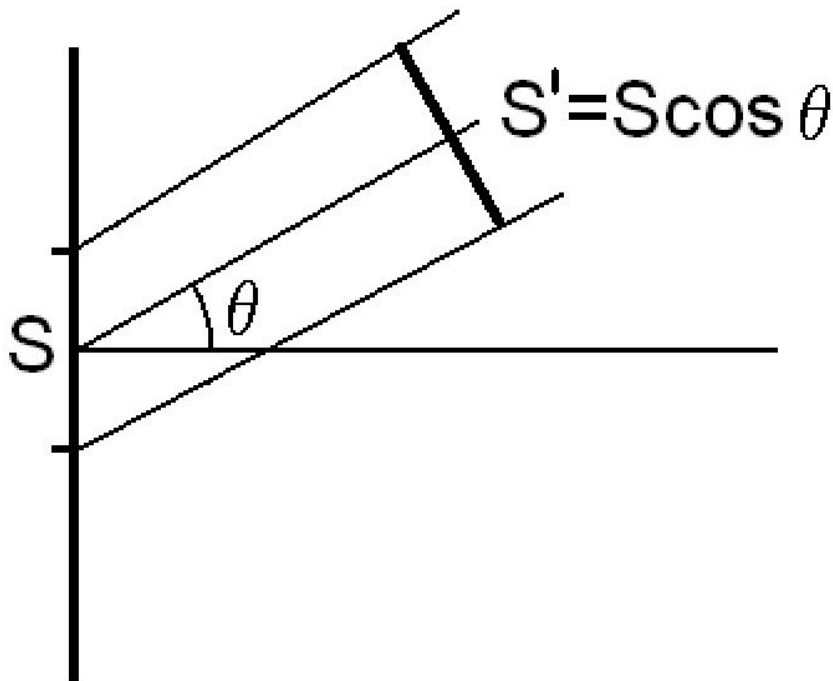


Рис. 11: К излучению поверхностью абсолютно черного тела.

Полная энергия, излученная в единицу времени (мощность) с единицы площади,

тогда будет

$$\frac{W}{S} = \int \int \cos \theta d\omega = \frac{Ec}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{Ec}{4V} = \sigma T^4,$$

где $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}$ — **постоянная Стефана–Больцмана**.

Таким образом, полная энергия $W = \sigma S T^4$, излучаемая абсолютно черным телом с площадью поверхности S в единицу времени (мощность), пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры (**закон Стефана–Больцмана**).

Выразим теперь **спектральную плотность** (63) излучения через длину волны (см. рис. 12):

$$\omega = 2\pi c/\lambda; \quad |\rho(\omega)d\omega| = |\rho(\lambda)d\lambda|; \quad \rho(\lambda) = \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| \rho(\omega);$$

$$\rho(\lambda) = \frac{16\pi^2 \hbar c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k T}\right) - 1}. \quad (68)$$

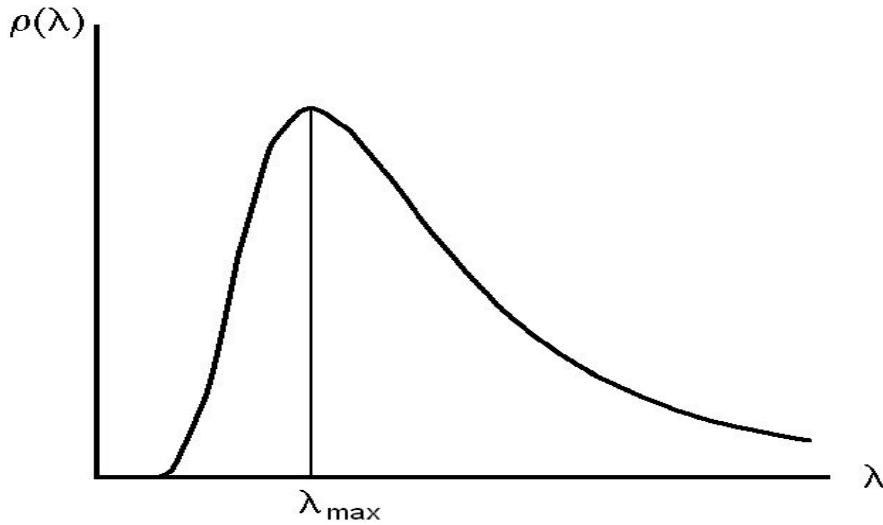


Рис. 12: График зависимости (68) спектральной плотности от длины волны λ .

Найдем длину волны, соответствующую максимуму спектральной плотности излучения. Так как

$$\frac{d \ln \rho}{d\lambda} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\lambda},$$

то $\frac{d\rho}{d\lambda} = 0$ равнозначно с $\frac{d \ln \rho}{d\lambda} = 0$. Обозначив $a = \frac{2\pi \hbar c}{kT}$, получаем

$$\ln \rho = -5 \ln \lambda - \ln(e^{a/\lambda} - 1) + \ln(16\pi^2 \hbar c);$$

$$-\frac{5}{\lambda} + \frac{1}{1 - \exp(-a/\lambda)} \frac{a}{\lambda^2} = 0; \quad x = a/\lambda; \quad 1 - \exp(-x) = x/5; \quad x = 4.965.$$

Максимуму спектральной плотности соответствует длина волны

$$\lambda_{max} = \frac{a}{4.965} = \frac{2\pi\hbar c}{4.965 \cdot k} \cdot \frac{1}{T}.$$

С повышением температуры максимум спектральной плотности сдвигается в сторону более коротких длин волн обратно пропорционально абсолютной температуре (**закон смещения Вина**).

3.14 Идеальный газ тождественных фермионов в случае сильного вырождения

Рассмотрим идеальный газ тождественных фермионов при низких температурах. Одночастичные состояния частиц характеризуются значениями импульса \mathbf{p} , а их энергия

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m}.$$

В макроскопической системе большинство частиц находится в одночастичных состояниях с большими квантовыми числами и их движение квазиклассично. В этих условиях на одно квантовое состояние приходится в фазовом пространстве объем h^3 . Число квантовых состояний, соответствующих импульсам в элементе $d\mathbf{p}$ и в объеме V , занимаемом системой, равно

$$2 \frac{V d\mathbf{p}}{h^3}.$$

Множитель 2 учитывает две возможные ориентации спина (рассматриваем частицы со спином $1/2$). Так как \mathbf{p} меняется почти непрерывно, можно от суммирования по квантовым состояниям перейти к интегрированию по \mathbf{p}

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{2V}{h^3} \int d\mathbf{p}.$$

Если подынтегральная функция зависит только от энергии, то можно перейти к интегрированию по энергии

$$d\mathbf{p} = 4\pi p^2 dp, \quad p dp = m d\varepsilon, \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad d\mathbf{p} = 4\sqrt{2}\pi m^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{2V}{h^3} \int d\mathbf{p} = \int g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \equiv aV \sqrt{\varepsilon}.$$

Для Ω -потенциала рассматриваемой системы имеем

$$\Omega = -kT \sum_{\mathbf{p}} \ln \left(1 + e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}}}{kT} \right)} \right) = -aV kT \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 + e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right)} \right) d\varepsilon.$$

После интегрирования по частям и простейших алгебраических преобразований это выражение приводится к виду

$$\Omega = -\frac{2}{3}aV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} d\varepsilon = -\frac{2}{3} \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{2}{3}E. \quad (69)$$

Перейдем к новой переменной интегрирования $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ и введем обозначение $\frac{\mu}{kT} = z$. В дальнейшем будем считать $z \gg 1$, что соответствует случаю сильного вырождения (низкие температуры).

$$\Omega = -\frac{2}{3}aV(kT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{(x-z)} + 1} dx.$$

Рассмотрим интеграл более общего вида

$$I = \int_0^\infty \frac{\tilde{\phi}(x) dx}{e^{(x-z)} + 1},$$

где $\tilde{\phi}(x) dx = d\varphi(x)$. Интегрируя по частям и переходя к новой переменной интегрирования $y = x - z$, получаем

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{d\varphi(x)}{e^{(x-z)} + 1} = \frac{\varphi(x)}{e^{(x-z)} + 1} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \varphi(x) \frac{e^{(x-z)}}{(e^{(x-z)} + 1)^2} dx = \\ &= -\varphi(0) + \int_{-z}^\infty \varphi(z+y) \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} dy \approx -\varphi(0) + \int_{-\infty}^\infty \varphi(z+y) \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} dy, \end{aligned}$$

где мы в последнем интеграле заменили нижний предел $-z$ на $-\infty$, так как функция $f(y) = \frac{e^y}{(e^y + 1)^2}$, будучи четной $f(-y) = f(y)$, быстро убывает до нуля при $y \rightarrow \pm\infty$ и фактически ограничивает интегрирование промежутком ~ 1 . В этой области интегрирования функцию $\varphi(z+y)$ можно разложить в степенной ряд по y ($|y| \ll z$)

$$\varphi(z+y) = \varphi(z) + \varphi'(z)y + \frac{1}{2}\varphi''(z)y^2 + \dots$$

Интегралы, содержащие нечетные степени y , равны нулю, а

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\exp(y)}{(\exp(y) + 1)^2} dy = 1, \quad \int_{-\infty}^\infty \frac{y^2 \exp(y)}{(\exp(y) + 1)^2} dy = \frac{\pi^2}{3}, \dots,$$

что дает для интеграла I разложение в ряд

$$I = -\varphi(0) + \varphi(z) + \frac{\pi^2}{6}\varphi''(z) + \dots$$

который в нашем случае, когда

$$\varphi(x) = \frac{2}{5}x^{5/2}, \quad \varphi(0) = 0, \quad \varphi(z) = \frac{2}{5}z^{5/2}, \quad \varphi''(z) = \frac{3}{2}z^{1/2}, \quad \dots,$$

приводит для Ω к ряду по малому параметру $z^{-1} = \frac{kT}{\mu}$:

$$\Omega = -\frac{4}{15}aV\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8}\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (70)$$

Согласно (69) это дает следующее разложение для **внутренней энергии**:

$$E(T, V, \mu) = \frac{2}{5}aV\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8}\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (71)$$

Чтобы найти теплоемкость при постоянном объеме (и постоянном числе частиц) $C_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}$, нужно сначала из (70) найти $N = N(T, V, \mu)$, из этого соотношения определить $\mu = \mu(T, V, N)$, подставить в (71), и только после этого дифференцированием находить теплоемкость $C_{V,N}$ (см. раздел 3.9).

$$N(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{2}{3}aV\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (72)$$

$\mu = \mu(T, V, N)$ так же можно получить в виде разложения по степеням малого параметра.

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]^{-2/3}, \quad (73)$$

где

$$\mu_0 \equiv \mu(0, V, N) = \left(\frac{3N}{2aV} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (n = N/V).$$

Если ограничиваться только квадратичными по малому параметру $\frac{kT}{\mu_0}$ членами в разложении $\mu = \mu(T, V, N)$, то получаем из (73)

$$\mu(T, V, N) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right].$$

Подставим это выражение для $\mu(T, V, N)$ в формулу (71) для энергии E и ограничимся в разложении по $\frac{kT}{\mu_0}$ членами до второго порядка малости:

$$E = \frac{3}{5}N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right].$$

Для **теплоемкости** получаем

$$C_{V,N}^{(\text{кв.})} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_0} + \dots \sim T.$$

По классической статистике

$$C_{V,N}^{(\text{кл.})} = \frac{3}{2} Nk.$$

Отсюда

$$\frac{C_{V,N}^{(\text{кв.})}}{C_{V,N}^{(\text{кл.})}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mu_0} \ll 1,$$

т.е. вклад электронов в теплоемкость металлов согласно квантовой статистике пропорционален абсолютной температуре и значительно меньше вклада по классической теории.

3.15 Теплоемкость кристаллической решетки

Кристаллические твердые тела с микроскопической точки зрения представляют собой упорядоченную систему атомов (или ионов), называемую кристаллической решеткой. Характерной чертой этой упорядоченности является наличие так называемой **трансляционной симметрии**: весь кристалл можно получить повторением сравнительно небольшой группы атомов в трех независимых направлениях в пространстве. Говорят, что эта группа атомов образует **элементарную ячейку** кристалла. Пусть элементарная ячейка состоит из σ атомов. Весь же кристалл представим себе в виде параллелепипеда, вдоль каждого ребра которого элементарная ячейка повторена соответственно N_1, N_2, N_3 раз. Таким образом, в кристалле $N = N_1 N_2 N_3$ элементарных ячеек и $N\sigma$ атомов.

Благодаря силам взаимодействия атомов кристалл представляет собой упругую систему, в которой могут распространяться волны — волны смещений атомов из их положений равновесия. Среди **колебательных состояний** кристалла существуют такие, при которых все атомы совершают колебания с одной и той же частотой. Такие колебания называются **нормальными**. Положение элементарной ячейки в пространстве может быть охарактеризовано заданием **вектора решетки**

$$\mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где $\mathbf{n} (n_1, n_2, n_3)$ — целые числа, а векторы \mathbf{a}_i называются **векторами основных трансляций**. Концы векторов решетки, отложенные от одной точки (начала координат), образуют **решетку Браве** кристалла. Будем называть \mathbf{n} номером элементарной ячейки. Тогда для нумерации атомов удобно пользоваться двумя индексами: номером ячейки \mathbf{n} и номером $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ атома в элементарной ячейке. **Объем элементарной ячейки** $\Omega_a = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$.

При нормальных колебаниях смещение атома (\mathbf{n}, α) имеет вид

$$\mathbf{q}_{\mathbf{n},\alpha} = \mathbf{U}_\alpha \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \omega t)),$$

где ω — одинаковая для всех атомов угловая частота колебаний, t — время. Фазы трансляционно-эквивалентных атомов (с одним и тем же α) определяются вектором \mathbf{k} , который носит название **волнового вектора**. Амплитуды \mathbf{U}_α трансляционно-эквивалентных атомов одинаковы.

В силу дискретности кристаллической решетки возможные значения волновых векторов оказываются ограниченными некоторой областью в пространстве волновых векторов, называемой первой **зоной Бриллюэна**.

Наряду с векторами прямой решетки \mathbf{a}_i введем в рассмотрение три **основных вектора обратной решетки**

$$\mathbf{B}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega_{\mathbf{a}}}, \quad \mathbf{B}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega_{\mathbf{a}}}, \quad \mathbf{B}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega_{\mathbf{a}}},$$

целочисленная линейная комбинация которых образует вектор произвольной трансляции обратной решетки

$$\mathbf{B}_{\mathbf{m}} = m_1 \mathbf{B}_1 + m_2 \mathbf{B}_2 + m_3 \mathbf{B}_3. \quad (74)$$

Концы этих векторов, отложенных от одной точки, и образуют саму обратную решетку. Векторы \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) и \mathbf{B}_j ($j = 1, 2, 3$) обладают свойствами

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{B}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (75)$$

Вычислим скалярное произведение

$$\mathbf{a}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{m}} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i m_i.$$

Оно кратно 2π . Поэтому

$$\exp(i(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{m}})) = 1.$$

Наложим **периодические граничные условия**:

$$q_{\mathbf{n}+N_i\mathbf{a}_i,\alpha} = q_{\mathbf{n},\alpha}$$

или

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = 1 = \exp(i2\pi m_i). \quad (76)$$

Если представить \mathbf{k} в виде разложения по векторам обратной решетки

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{B}_1 + k_2 \mathbf{B}_2 + k_3 \mathbf{B}_3,$$

то из (76) следует, что $k_i = m_i/N_i$. В силу свойств (75) \mathbf{k} можно считать принимающим значения только в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки. Принято выбирать для \mathbf{k} элементарную ячейку в виде многогранника, равновеликого параллелепипеду, построенному на основных векторах обратной решетки \mathbf{V}_i . Этот многогранник называют, как это было отмечено выше, первой **зоной Бриллюэна** (ЗБ). Для его построения проведем из начала координат (в пространстве векторов \mathbf{k}) все векторы обратной решетки (74). Затем через их середины перпендикулярно векторам проведем плоскости. Многогранник вблизи начала координат, ограниченный ближайшими плоскостями и называется первой ЗБ. Внутри ЗБ нет двух точек, отличающихся друг от друга на вектор обратной решетки (как и в элементарной ячейке, выбранной любым другим образом). Первая ЗБ имеет **точечную симметрию** кристаллической решетки (симметричная элементарная ячейка). Граничным условиям удовлетворяют только $N = N_1N_2N_3$ векторов \mathbf{k} из ЗБ. Так как $\Delta k_i = N_i^{-1}$, то при больших N_i волновой вектор можно считать меняющимся почти непрерывно (квазинепрерывным).

Решение механической задачи о колебаниях решетки приводит к тому, что при каждом \mathbf{k} существует 3σ нормальных колебаний с частотами $\omega_j(\mathbf{k})$. При фиксированном j малому изменению \mathbf{k} соответствует малое изменение частоты $\omega_j(\mathbf{k})$. Об $\omega_j(\mathbf{k})$ при фиксированном j говорят как о **ветви колебаний**. Всего имеется 3σ ветвей. На рис. 13а изображен типичный ход $\omega_j(\mathbf{k})$ вдоль одного из направлений в \mathbf{k} -пространстве. Из 3σ ветвей 3 ветви называются **акустическими**. Для них $\omega_j(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Остальные ветви называются **оптическими** (ветви оптических колебаний). Для них $\omega_j(\mathbf{q}) \rightarrow \omega_j^{(0)}$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$.

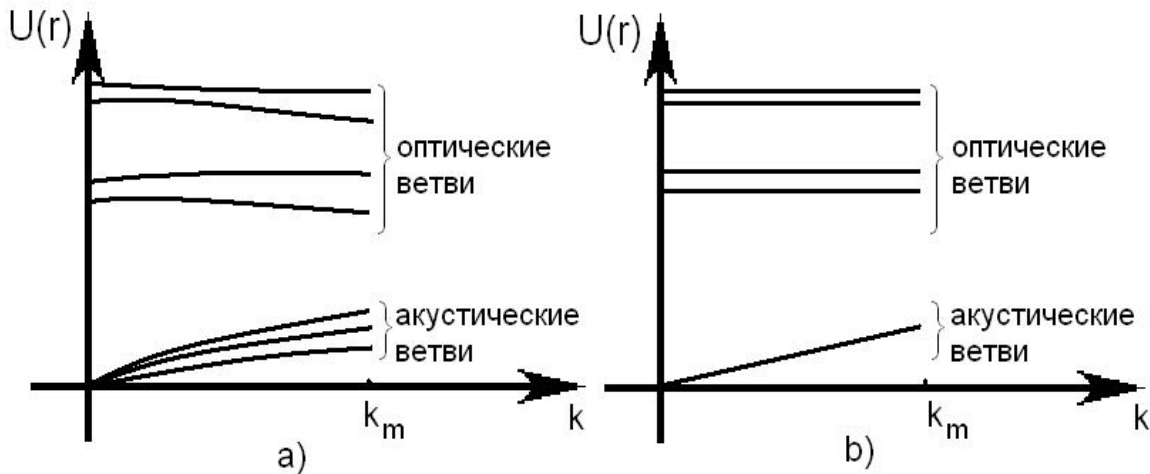


Рис. 13: а) Колебательные ветви $\omega_j(\mathbf{k})$ вдоль одного из направлений в \mathbf{k} -пространстве. б) Аппроксимация колебательных ветвей по Дебаю и Эйнштейну.

Текущие координаты атома запишем в виде

$$\mathbf{r}_{\mathbf{n},\alpha} = \mathbf{a}_{\mathbf{n}} + \mathbf{d}_{\alpha} + \mathbf{q}_{\mathbf{n},\alpha}.$$

$\mathbf{q}_{\mathbf{n},\alpha}$ — вектор, определяющий смещение атома из положения равновесия. Совокупность $3\sigma N$ смещений $q_{\mathbf{n},\alpha,i}$ обозначим q .

При рассмотрении малых колебаний решетки в исходной **функции Гамильтона**

$$H = \sum_{\mathbf{n}, \alpha, i} \frac{p_{\mathbf{n}, \alpha, i}^2}{2m_\alpha} + W(q)$$

потенциальную энергию $W(q)$ разложим по степеням малых смещений $q_{\mathbf{n}, \alpha, i}$

$$W(q) = W(0) + \sum_{\mathbf{n}, \alpha, i} \left(\frac{\partial W}{\partial q_{\mathbf{n}, \alpha, i}} \right)_0 q_{\mathbf{n}, \alpha, i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \alpha, i; \\ \mathbf{n}', \alpha', i'}} \gamma_{\mathbf{n}, \alpha, i}^{\mathbf{n}', \alpha', i'} q_{\mathbf{n}, \alpha, i} q_{\mathbf{n}', \alpha', i'} + \dots,$$

где $\gamma_{\mathbf{n}, \alpha, i}^{\mathbf{n}', \alpha', i'} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial q_{\mathbf{n}, \alpha, i} \partial q_{\mathbf{n}', \alpha', i'}} \right)_0$. Величину $W(0)$ положим равным нулю, выбрав специальным образом начало отсчета энергии. Производные $\left(\frac{\partial W}{\partial q_{\mathbf{n}, \alpha, i}} \right)_0 = 0$, так как в положении равновесия сила, действующая на любой атом, равна нулю. **Функция Гамильтона** с точностью до квадратичных членов по смещениям примет вид

$$H = \sum_{\mathbf{n}, \alpha, i} \frac{p_{\mathbf{n}, \alpha, i}^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \alpha, i; \\ \mathbf{n}', \alpha', i'}} \gamma_{\mathbf{n}, \alpha, i}^{\mathbf{n}', \alpha', i'} q_{\mathbf{n}, \alpha, i} q_{\mathbf{n}', \alpha', i'}, \quad \gamma_{\mathbf{n}, \alpha, i}^{\mathbf{n}, \alpha, i} = \gamma_{\mathbf{n}', \alpha', i'}^{\mathbf{n}', \alpha', i'}.$$

Этой функции Гамильтона соответствуют уравнения движения

$$m_\alpha \ddot{q}_{\mathbf{n}, \alpha, i} = - \sum_{\mathbf{n}', \alpha', i'} \gamma_{\mathbf{n}, \alpha, i}^{\mathbf{n}', \alpha', i'} q_{\mathbf{n}', \alpha', i'}, \quad \alpha, \alpha' = 1, 2, \dots, \sigma, \quad i, i' = x, y, z, \quad \mathbf{n}, \mathbf{n}' \sim N. \quad (77)$$

Сначала получим решения частного вида — **нормальные колебания**

$$q_{\mathbf{n}, \alpha, i}^{(\mathbf{k}, j)} = \sqrt{m_\alpha} U_{\alpha, i}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\mathbf{n} - \omega_j(\mathbf{k})t)).$$

Частоты $\omega_j(\mathbf{k})$ и амплитуды $U_{\alpha, i}^{(j)}$ определяются из системы уравнений

$$\sum_{\alpha', i'} D_{\alpha i, \alpha' i'}(\mathbf{k}) U_{\alpha', i'}^{(j)}(\mathbf{k}) = \omega_j^2(\mathbf{k}) U_{\alpha, i}^{(j)}(\mathbf{k}),$$

где

$$D_{\alpha i, \alpha' i'}(\mathbf{k}) = (m_\alpha m_{\alpha'})^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}'} \gamma_{\mathbf{n}', \alpha', i'}^{\mathbf{n}, \alpha, i} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_{\mathbf{n}'} - \mathbf{a}_\mathbf{n})).$$

Затем можно построить общее решение системы (77)

$$q_{\mathbf{n}, \alpha, i} = \sum_{j, \mathbf{k}} Q_j(\mathbf{k}) U_{\alpha, i}^{(j)}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\mathbf{n} - \omega_j(\mathbf{k})t)).$$

Совершив каноническое преобразование к новым координатам $Q_j(\mathbf{k})$ и импульсам $P_j(\mathbf{k})$ (их называют нормальными), получим **функцию Гамильтона** в новых переменных

$$H(Q, P) = \sum_{j, \mathbf{k}} H_{j, \mathbf{k}}, \quad H_{j, \mathbf{k}} = \frac{1}{2} [P_j^2(\mathbf{k}) + \omega_j(\mathbf{k}) Q_j^2(\mathbf{k})].$$

Такая структура функции Гамильтона указывает на то, что колеблющаяся кристаллическая решетка в квадратичном приближении по смещениям может рассматриваться как система независимых осцилляторов (j, \mathbf{k}) .

Согласно классической статистике каждому осциллятору во внутренней энергии соответствует вклад kT . Поэтому внутренняя энергия решетки $E = 3\sigma NkT$, а теплоемкость $C_{V, N} = 3\sigma Nk$. Для одноатомных кристаллов $C_{V, N} = 3Nk$. Для грамм-молекулы вещества $C_{V, N} = 3N_A k$ ($N_A = 6.02 \times 10^{23}$ — число Авогадро). Это закон Дюлонга и Пти, оправдывающийся только при высоких температурах. При низких температурах нужно учитывать квантовые эффекты.

Согласно квантовой механике осциллятор (j, \mathbf{k}) с частотой $\omega_j(\mathbf{k})$ в состоянии с квантовым числом $n_{j, \mathbf{k}}$ имеет энергию

$$E_{n_{j, \mathbf{k}}} = \hbar\omega_j(\mathbf{k})(n_{j, \mathbf{k}} + 1/2), \quad n_{j, \mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots$$

Состояние всей системы невзаимодействующих осцилляторов (идеальный газ), моделирующих кристаллическую решетку, задается совокупностью $3\sigma N$ чисел $\{n_{j, \mathbf{k}}\}$, а соответствующая ему энергия

$$E_{\{n_{j, \mathbf{k}}\}} = \sum_{j, \mathbf{k}} E_{n_{j, \mathbf{k}}}.$$

Как всегда в случае идеального газа статсумма всей системы выражается через статсуммы отдельных осцилляторов

$$Z = \sum_{\{n_{j, \mathbf{k}}\}} \exp\left(-\frac{E_{\{n_{j, \mathbf{k}}\}}}{kT}\right) = \prod_{\{n_{j, \mathbf{k}}\}} Z_{\{n_{j, \mathbf{k}}\}},$$

$$Z_{\{n_{j, \mathbf{k}}\}} = \sum_{n_{j, \mathbf{k}}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_{n_{j, \mathbf{k}}}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{2kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{kT}\right)\right)^{-1},$$

что приводит для **внутренней энергии** к выражению

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = \sum_{j, \mathbf{k}} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{2} + \sum_{j, \mathbf{k}} \epsilon(\hbar\omega_j(\mathbf{k})), \quad \epsilon(y) = \frac{y}{\exp\left(\frac{y}{kT}\right) - 1}.$$

Первая сумма дает наименьшую энергию решетки E_0 , когда все осцилляторы находятся в своих самых нижних по энергии состояниях. Рассмотрим вторую сумму.

От суммирования по \mathbf{k} перейдем к интегрированию. Объем ЗБ равен $\Omega_{\mathbf{B}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{\mathbf{a}}}$. Точки \mathbf{k} распределены равномерно по ЗБ. На каждое из N состояний приходится объем $\frac{(2\pi)^3}{V}$ (V — объем, занимаемый системой). Поэтому

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}.$$

Дальнейшие вычисления требуют знания зависимостей $\omega_j(\mathbf{k})$. Рассмотрим простейшую модель. Для оптических ветвей примем (**приближение Эйнштейна**, см. рис. 13b):

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \omega_j^{(o)}, \quad j = 4, 5, \dots, 3\sigma.$$

Введем обозначения $T_{oj} = \hbar\omega_j^{(o)}/k$ ($j = 4, 5, \dots, 3\sigma$). Тогда вклад оптических ветвей во внутреннюю энергию будет

$$E_{opt} = \sum_{j=4}^{3\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega_j^{(o)}}{\exp(\hbar\omega_j^{(o)}/kT) - 1} = NkT \sum_{j=4}^{3\sigma} \frac{T_{oj}/T}{\exp(T_{oj}/T) - 1}.$$

Для всех трех акустических ветвей примем один и тот же линейный закон дисперсии (**приближение Дебая**, см. рис. 13b)

$$\omega_j(\mathbf{k}) = vk, \quad j = 1, 2, 3.$$

При интегрировании по \mathbf{k} в вычислении вклада акустических ветвей в энергию воспользуемся сферической системой координат и заменим интегрирование по ЗБ интегрированием по равновеликой сфере (радиуса k_m):

$$E_{ac} = \sum_{j=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\hbar vk) \rightarrow 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{ЗБ}} \epsilon(\hbar vk) d\mathbf{k} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_m} \epsilon(\hbar vk) k^2 dk.$$

Сделаем еще одну замену $k \rightarrow \omega$: $\omega = vk$.

$$E_{ac} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \epsilon(\hbar\omega) \omega^2 d\omega = \int_0^{\omega_m} \epsilon(\hbar\omega) g(\omega) d\omega, \quad g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2.$$

$g(\omega)d\omega$ — число состояний в частотном интервале $d\omega$. В трех акустических ветвях имеется $3N$ состояний. Поэтому

$$3N = \int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 v^3}, \quad \omega_m = v \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_{\mathbf{a}}} \right)^{1/3}.$$

Таким образом

$$E_{ac} = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} g(\omega) d\omega.$$

Введем новую переменную $x = (\hbar\omega/kT)$ и так называемую **температуру Дебая** $T_D = \hbar\omega_m/k$. Тогда вклад акустических ветвей в энергию примет вид

$$E_{ac} = 3NkTD(T_D/T),$$

где $D(y)$ — **функция Дебая**:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}.$$

Окончательно для полной **внутренней энергии** получаем

$$E = E_o + NkT \left(3D(T_D/T) + \sum_{j=4}^{3\sigma} \frac{T_{oj}/T}{\exp(T_{oj}/T) - 1} \right).$$

Рассмотрим предельные случаи.

Случай высоких температур $T \gg T_D, T_{oj}$, $T_D/T = y \ll 1$,

При малых y **функция Дебая**

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \approx \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{x + x^2/2} \approx \frac{3}{y^3} \int_0^y (x^2 - x^3/2) dx = 1 - \frac{3}{8}y$$

и

$$\frac{T_{oj}/T}{\exp(T_{oj}/T) - 1} \approx 1 - \frac{T_{oj}}{2T}.$$

Полная внутренняя энергия

$$E = E_o + 3N\sigma kT + O(1/T). \quad (78)$$

Теплоемкость

$$C_{V,N} = 3\sigma Nk; \quad \text{при } \sigma = 1 \quad C_{V,N} = 3Nk, \quad (79)$$

т.е. как всегда получаем результат классического рассмотрения.

Случай низких температур $T \ll T_D, T_{oj}$.

$$D(y) \approx \frac{3}{y^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15} \frac{3}{y^3}, \quad \frac{x}{\exp(x) - 1} \approx x \exp(-x) \quad \text{при } x \gg 1.$$

$$E = E_o + \frac{3\pi^4}{5} NkT(T/T_D)^3 + O(\exp(-T_{oj}/T)), \quad (80)$$

$$C_{V,N} \approx \frac{12}{5} \pi^4 Nk(T/T_D)^3 \sim T^3. \quad (81)$$

Рис. 14 показывает ход **теплоемкости** одноатомного кристалла в рассмотренной модели. В реальных кристаллах зависимости $\omega_j(\mathbf{k})$ более сложные, но качественно ход теплоемкости сохраняется таким же.

Температуры Дебая могут варьироваться в широких пределах (см. таблицу 3).

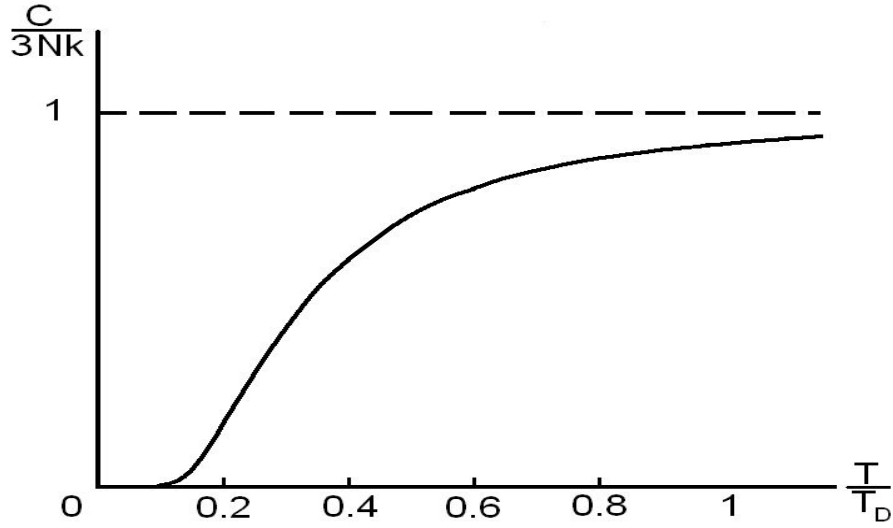


Рис. 14: График зависимости теплоемкости одноатомного кристалла от безразмерной температуры $\frac{T}{T_D}$.

Таблица 3: Температуры Дебая T_D для некоторых кристаллов

Кристаллы	Pb	KBr	NaCl	C(алмаз)
T_D K	90	180	280	2000

4 Флуктуации физических величин

В общем случае функция распределения ρ для системы, находящейся в некотором вообще говоря неравновесном состоянии, кроме координат q и импульсов p зависит от макроскопических параметров λ , определяющих ее состояние, и от времени t : $\rho = \rho(q, p, \lambda; t)$. Физическая величина A в классической механике — это некоторая функция координат, импульсов и времени: $A = A(q, p; t)$. В различных системах статистического ансамбля физическая величина принимает различные значения a и может быть рассматриваема как случайная величина. **Функцию распределения** $\rho_A(a, t)$ для значений этой случайной величины можно найти, если известна функция распределения $\rho = \rho(q, p, \lambda; t)$ систем ансамбля по микросостояниям:

$$\rho_A(a, t) = \int \delta(a - A(q, p; t)) \rho(q, p, \lambda; t) d\Gamma.$$

Эта функция распределения естественно нормирована на 1:

$$\int \rho_A(a, t) da = \int \underbrace{\left(\int \delta(a - A(q, p; t)) da \right)}_{=1} \rho(q, p, \lambda; t) d\Gamma = \int \rho(q, p, \lambda; t) d\Gamma = 1.$$

Пусть, например, $\rho = \rho_{E_0}(q, p; V, N) = \frac{1}{g(E_0, V, N)} \delta(E_0 - H(q, p))$ — функция

микрочанонического распределения, а физическая величина — полная механическая энергия $E = H(q, p)$. Тогда

$$\begin{aligned}\rho_{E_o} &= \int \frac{1}{g(E_o, V, N)} \delta(E - H(q, p)) \delta(E_o - H(q, p)) d\Gamma = \\ &= \int \frac{1}{g(E_o, V, N)} \delta(E - H) \delta(E_o - H) g(H) dH = \delta(E - E_o).\end{aligned}$$

Получаем естественные для этого случая результаты:

$$\overline{E} = \int E \delta(E - E_o) dE = E_o, \quad \overline{E^2} = E_o^2, \quad \overline{(\Delta E)^2} = 0.$$

4.1 Флуктуации энергии и температуры

Пусть $\rho = \rho_{can}(q, p; T, V, N) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right)$ — функция канонического распределения, а физическая величина — опять полная механическая энергия $E = H(q, p)$. Тогда

$$\begin{aligned}\rho_{can}(E) &= \int \frac{1}{Z(T, V, N)} \delta(E - H(q, p)) \exp\left(-\frac{H(q, p)}{kT}\right) d\Gamma = \\ &= \frac{1}{Z(T, V, N)} \int \delta(E - H) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) g(H) dH = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) g(E).\end{aligned}$$

$$Z(T, V, N) = \int \exp(-E/kT) g(E) dE.$$

Обозначим $\beta = (kT)^{-1}$. Для среднего значения и дисперсии энергии получаем

$$\begin{aligned}\overline{E} &= \int E \exp(-\beta E) g(E) dE = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad \overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}, \\ \overline{(\Delta E)^2} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}.\end{aligned}$$

Возвращаясь от β к переменной T ($-\frac{\partial}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$), получаем для **энергии**, ее **дисперсии** и **относительной флуктуации**

$$\overline{E} = kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \quad \overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_{V,N}, \quad \delta_E = \frac{\sqrt{kT^2 C_{V,N}}}{\overline{E}}.$$

Применение квантового канонического распределения дает тот же результат. Примеры.

1. Одноатомный идеальный газ (см. разделы 2.7 и 2.12).

$$C_V = \frac{3}{2} Nk, \quad \overline{E} = \frac{3}{2} NkT, \quad \delta_E = \sqrt{\frac{2}{3}} N^{-1/2}.$$

2. Равновесное излучение. Из (66) и (65) получаем для относительной флуктуации энергии

$$\delta_E = \frac{2\sqrt{30.6}}{\pi^2} N^{-1/2}.$$

3. Кристаллическая решетка. При высоких температурах из (79) и (78) находим для относительной флуктуации энергии (напомним, что σ — число атомов в элементарной ячейке, N — число ячеек в решетке, число атомов в решетке — σN)

$$\delta_E = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sigma N)^{-1/2},$$

а при низких температурах из (80) и (81)

$$\delta_E = \frac{2\sqrt{5\sigma}}{\sqrt{3}\pi^2} \left(\frac{T_D}{T}\right)^{3/2} (\sigma N)^{-1/2}.$$

Эти частные случаи иллюстрируют общее положение, касающееся зависимости относительной флуктуации аддитивной физической величины от числа частиц в системе (см. раздел 2.7).

Если система сохраняет объем и число частиц, то с макроскопической точки зрения изменение внутренней энергии связано с изменением температуры

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T = C_{V,N} \Delta T.$$

Поэтому $\overline{(\Delta E)^2} = C_{V,N}^2 \overline{(\Delta T)^2}$ и для **дисперсии** и **относительной флуктуации** температуры получаем

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{\overline{(\Delta E)^2}}{C_{V,N}^2} = \frac{kT^2}{C_{V,N}}, \quad \delta_T = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta T)^2}}}{T} = \sqrt{\frac{k}{C_{V,N}}}. \quad (82)$$

4.2 Флуктуации числа частиц и объема

Систему с переменным числом частиц описывает большое каноническое распределение (для определенности выберем квантовый вариант)

$$\rho_{bcan} = \frac{1}{Z_b} \exp\left(\frac{\mu\tilde{N} - E_{n,\tilde{N}}}{kT}\right), \quad Z_b = \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu\tilde{N}}{kT}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_{n,\tilde{N}}}{kT}\right).$$

$$N = \sum_{\tilde{N}=0}^{\infty} \tilde{N} \exp\left(\frac{\mu\tilde{N}}{kT}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_{n,\tilde{N}}}{kT}\right) = \frac{kT}{Z_b} \frac{\partial Z_b}{\partial \mu}, \quad \overline{N^2} = \frac{(kT)^2}{Z_b} \frac{\partial^2 Z_b}{\partial \mu^2}.$$

Для дисперсии и относительной флуктуации получаем

$$\overline{(\Delta N)^2} = (kT)^2 \left[\frac{1}{Z_b} \frac{\partial^2 Z_b}{\partial \mu^2} - \frac{1}{Z_b^2} \left(\frac{\partial Z_b}{\partial \mu} \right)^2 \right] = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Z_b} \frac{\partial Z_b}{\partial \mu} \right) = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (83)$$

$$\delta_N = \sqrt{\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}}. \quad (84)$$

Но

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V},$$

так как

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

Поэтому **дисперсия** и **относительная флуктуация** числа частиц равны

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{kTN}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V}, \quad \delta_N = \sqrt{\frac{kT}{NV} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V}}. \quad (85)$$

Эти формулы более предпочтительны по сравнению с (83) и (84), т.к. для вычисления по ним нужно лишь уравнение состояния системы ($f(T, V, p, N) = 0$).

Например, для идеального одноатомного газа

$$pV = NkT, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} = \frac{V}{kT}, \quad \overline{(\Delta N)^2} = N, \quad \delta_N = N^{-1/2}.$$

Поделив (85) на V^2 , получаем дисперсию плотности числа частиц $n = \frac{N}{V}$, причем плотность может меняться либо за счет изменения числа частиц в фиксированном объеме, либо за счет изменения объема при фиксированном числе частиц:

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{kTN}{V^2} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V} = \frac{kTN}{V^2} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,N}.$$

Поэтому

$$\Delta n = -\frac{N}{V^2} \Delta V, \quad \frac{N^2}{V^4} \overline{(\Delta V)^2} = -\frac{kTN}{V^2} \frac{N}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}.$$

Откуда для **дисперсии объёма** имеем

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (86)$$

Например, для идеального одноатомного газа

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{V^2}{N}, \quad \delta_V = N^{-1/2}.$$

4.3 Флуктуации в измерительных приборах

Рассмотрим пружинные весы (рис. 15а). В положении равновесия $\kappa z_o = mg$. По растяжению z_o можно судить о массе m :

$$m = \frac{\kappa z_o}{g}.$$

Однако z_o флуктуирует. Рассматривая пружину с грузом как подсистему, находящуюся в равновесии с окружающей средой при температуре T , можно воспользоваться теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы для определения дисперсии величины z_o

$$\frac{1}{2}\kappa(\Delta z_o)^2 = \frac{1}{2}kT, \quad (\Delta z_o)^2 = \frac{kT}{\kappa}.$$

Минимальная масса Δm , которая может быть определена при отдельном взвешивании,

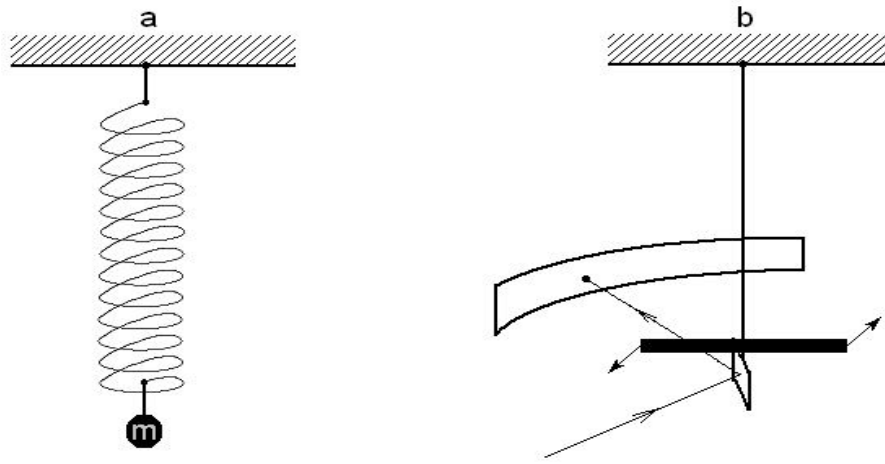


Рис. 15: а — пружинные весы, б — крутильные весы.

равни, равна

$$\Delta m = \frac{\kappa}{g} \sqrt{(z_o)^2}.$$

Пусть используется пружина, которая под действием груза с массой 1 мг растягивается на 1 см .

$$\kappa = \frac{mg}{z_o} = \frac{10^{-6} \cdot 10}{10^{-2}} = 10^{-3} \frac{\text{н}}{\text{м}}.$$

Тогда при температуре $T = 300 \text{ К}$

$$(\Delta z_o)^2 = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^{-3}} \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2, \quad \Delta m = \frac{\sqrt{10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-19}}}{10} \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ кг},$$

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{6 \cdot 10^{-12}}{10^{-6}} = 6 \cdot 10^{-6}.$$

При таких измерениях тепловые флуктуации не являются существенными. Более чувствительной системой являются крутильные весы (рис. 15b). Для них

$$\frac{1}{2}D\overline{(\Delta\varphi)^2} = \frac{1}{2}kT, \quad \overline{(\Delta\varphi)^2} = \frac{kT}{D}.$$

Для цилиндрической кварцевой нити

$$D = \frac{\pi r^4 N}{2l}, \quad N = 1.4 \cdot 10^{10} \frac{h}{\text{м}^2}, \quad r = 10^{-6} \text{ м} \quad l = 0.1 \text{ м}.$$

$$D = \frac{3.14 \cdot 10^{-24} \cdot 1.4 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^{-1}} \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ Джс},$$

$$\overline{(\Delta\varphi)^2} = \frac{300 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}}{2 \cdot 10^{-13}} \approx 2 \cdot 10^{-8}, \quad \sqrt{\overline{(\Delta\varphi)^2}} \approx 1.4 \cdot 10^{-4}.$$

Это соответствует смещению зайчика на $5 \cdot 2 \cdot 1.4 \cdot 10^{-4} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ по шкале, отстоящей от зеркала на расстоянии 5 м , что вполне наблюдаемо. Но есть еще много других причин, приводящих к погрешностям измерений (трение в подвеске, воздушные потоки и т.п.).

4.4 Флуктуации термодинамических величин

Рассмотрим флуктуации термодинамических величин, относящихся к выделенной в большой замкнутой системе какой-либо малой, но тоже макроскопической, ее части, которую будем называть телом. Пусть изменение энергии ΔE тела может происходить за счет получения тепла ΔQ от большой подсистемы (среды) и за счет работы, совершаемой как средой $-p\Delta V$, так и внешним источником работы R :

$$\Delta E = \Delta Q - p\Delta V + R$$

Мы будем считать, что тело само находится в состоянии термодинамического равновесия, но не находится в равновесии со средой. Таким образом мы моделируем возникающие в системе флуктуации. Переход тела из равновесного со средой состояния в неравновесное может происходить разными способами. Если такой переход осуществляется квазистатически, то $\Delta Q = T\Delta S$. Во всех других случаях $\Delta Q < T\Delta S$. Поэтому

$$R = \Delta E - \Delta Q + p\Delta V > \Delta E - T\Delta S + p\Delta V = R_{\min}, \quad (87)$$

где T и p температура и давление в среде. Пусть теперь $S_{\text{tot}} = S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$ — полная энтропия всей системы (тело + среда), которая является функцией ее полной энергии E_{tot} при квазистатическом изменении ее состояния. Пусть состояние системы характеризуется точкой a (см. рис. 16) Если же тело не находится в равновесии со

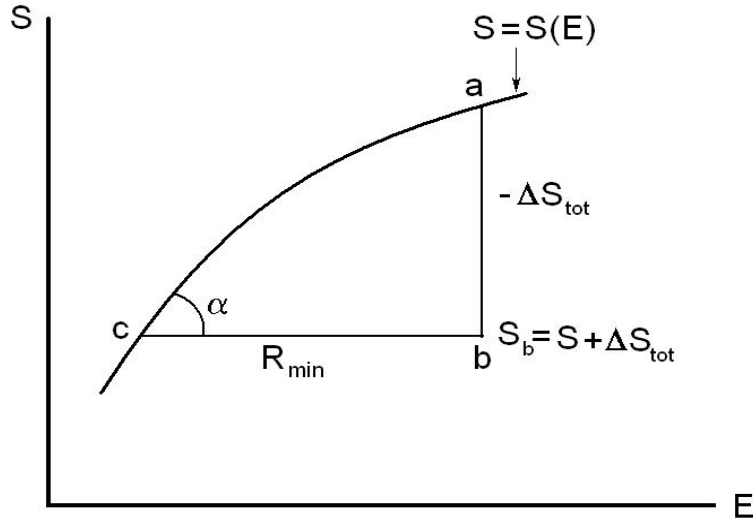


Рис. 16: К подсчету вероятности флуктуации.

средой (при том же значении полной энергии системы), то в этом состоянии системы ее энтропия будет меньше (точка b на рис. 16) на величину $-\Delta S_{\text{tot}}$ ($\Delta S_{\text{tot}} < 0$). Отрезок же cb дает изменение полной энергии системы при обратимом адиабатическом переходе тела из равновесного со средой состояния (точка c) в состояние, соответствующее точке b , т.е. это и есть минимальная работа $R_{\text{min}} = (\Delta E_{\text{tot}})_c$ внешнего источника для осуществления этого перехода. Полагая малым $|\Delta S_{\text{tot}}|$, находим из рис. 16 с использованием (87):

$$\text{tg}\alpha = \frac{ab}{bc} = \left[\frac{(-\Delta S_{\text{tot}})}{\Delta E_{\text{tot}}} \right]_c = \frac{1}{T_c}, \quad \Delta S_{\text{tot}} = -\frac{R_{\text{min}}}{T_c} = -\frac{1}{T_c}(\Delta E - T_c \Delta S + p_c \Delta V).$$

В этой формуле, дающей изменение **энтропии** системы при описанной флуктуации, ΔE , ΔS и ΔV — это изменение энергии, энтропии и объема тела при переходе системы из равновесного состояния (точка c) в состояние с флуктуацией (точка b), а T_c и p_c — температура и давление в среде.

Согласно (13) число микросостояний в равновесном состоянии системы (точка a) равно $\Delta W_a = \exp\left(\frac{S_a}{k}\right)$. Т.к. число микросостояний в равновесном состоянии подавляющим образом превосходит число микросостояний во всех неравновесных состояниях, то за полное число доступных системе при заданных условиях микросостояний можно принять ΔW_a . Число же микросостояний при наличии флуктуации (точка b) — $\Delta W_b = \exp\left(\frac{S_b}{k}\right)$. Вероятность флуктуации

$$w \sim \frac{\Delta W_b}{\Delta W_a} = e^{\left(\frac{S_b - S_a}{k}\right)} = e^{\left(\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k}\right)} = e^{\left(-\frac{\Delta E - T_c \Delta S + p_c \Delta V}{kT_c}\right)}. \quad (88)$$

Считая флуктуации малыми, разложим приращение энергии ΔE по малым при-

ращениям ΔS и ΔV вплоть до величин второго порядка малости

$$\Delta E = E'_S \Delta S + E'_V \Delta V + \frac{1}{2}(E''_{SS}(\Delta S)^2 + 2E''_{SV} \Delta S \Delta V + E''_{VV}(\Delta V)^2).$$

Так как $E'_S = T_c$ и $E'_V = -p_c$, то линейные по ΔS и ΔV члены в выражении для ΔS_{tot} в (88) взаимно уничтожатся, а квадратичные можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \frac{1}{2}(E''_{SS}(\Delta S)^2 + 2E''_{SV} \Delta S \Delta V + E''_{VV}(\Delta V)^2) = \\ &= \frac{1}{2T}[\Delta S(T'_S \Delta S + T'_V \Delta V) + \Delta V(-p'_S \Delta S - p'_V \Delta V)] = \frac{1}{2T}(\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V), \end{aligned} \quad (89)$$

что дает для **вероятности флуктуации** выражение

$$w \sim e \left(-\frac{E''_{SS}(\Delta S)^2 + 2E''_{SV} \Delta S \Delta V + E''_{VV}(\Delta V)^2}{2kT} \right) = e \left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T}{2kT} \right), \quad (90)$$

позволяющее вычислять не только дисперсии физических величин, но и корреляции их флуктуаций.

Мы рассмотрели случай, когда в качестве макроскопических параметров были выбраны два (энтропия S и объем V), изменение (флуктуация) которых в малой подсистеме (теле) и определяло флуктуацию во всей макросистеме. Согласно (89) изменение энтропии всей системы при флуктуации ΔS_{tot} является квадратичной формой флуктуаций величин S и V тела относительно их значений в среде. Именно ΔS_{tot} определяет величину вероятности состояния системы с флуктуацией (см. (90)).

В общем случае, когда равновесное состояние тела, не находящегося в равновесии со средой, задается макропараметрами $\mathbf{x} \equiv (x_1, x_2, \dots, x_n)$, **вероятность флуктуации** системы можно вычислить по формуле (для краткости обозначим $t_i = \Delta x_i$ величину флуктуации макропараметра x_i)

$$w = \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k} \right) = A \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{i,j} t_i t_j \right), \quad (91)$$

где $\beta_{i,j}$ — элементы симметричной матрицы $\beta_{i,j} = - \left(\frac{\partial^2 \Delta S_{\text{tot}}}{\partial t_i \partial t_j} \right)_{t_i, t_j=0}$.

Для вычисления нормировочного интеграла

$$A^{-1} = \int \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{i,j} t_i t_j \right) dt_1 dt_2 \dots dt_n$$

сделаем замену переменных $t_i = \sum_{i'} \alpha_{i,i'} t'_{i'}$ и выберем коэффициенты преобразования таким образом, чтобы квадратичная форма в новых переменных стала суммой квадратов.

$$\sum_{i,j} \beta_{i,j} t_i t_j = \sum_{i,j} \sum_{i',j'} \beta_{i,j} \alpha_{i,i'} \alpha_{j,j'} t'_{i'} t'_{j'} = \sum_{i',j'} \delta_{i',j'} t'_{i'} t'_{j'},$$

т.е.

$$\sum_{i,j} \beta_{i,j} \alpha_{i,i'} \alpha_{j,j'} = \delta_{i',j'}, \quad \text{или} \quad \alpha^{tr} \beta \alpha = I.$$

Обозначим Δ_α и Δ_β определители матриц α и β . Так как определитель транспонированной матрицы совпадает с определителем самой матрицы, а определитель произведения матриц равен произведению определителей матриц, то $\Delta_\alpha^2 \Delta_\beta = 1$ и $\Delta_\alpha = \Delta_\beta^{-1/2}$. Якобиан преобразования $J = \frac{\partial(t_1, t_2, \dots, t_n)}{\partial(t'_1, t'_2, \dots, t'_n)} = \Delta_\alpha$. Поэтому в новых переменных

$$A^{-1} = J \prod_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t_i^2}{2}\right) dt_i = \left(\frac{(2\pi)^n}{\Delta_\beta}\right)^{1/2}, \quad \text{т.е.} \quad A = \sqrt{\frac{\Delta_\beta}{(2\pi)^n}}.$$

$$w = \sqrt{\frac{\Delta_\beta}{(2\pi)^n}} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \beta_{i,j} \Delta x_i \Delta x_j\right). \quad (92)$$

Введем в рассмотрение величины

$$X_i = \sum_{j'=1}^n \beta_{i,j'} x_{j'}.$$

и их флуктуации

$$\Delta X_i = \sum_{j'=1}^n \beta_{i,j'} (x_{j'} - \bar{x}_{j'}) = \sum_{j'=1}^n \beta_{i,j'} \Delta x_{j'} = \sum_{j'=1}^n \beta_{i,j'} t'_{j'} = -\frac{\partial}{\partial t_i} \left(\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k}\right). \quad (93)$$

Согласно определению среднего и непосредственным вычислением с помощью рассмотренной выше замены переменных получаем следующее соотношение, справедливое при произвольных \bar{x}_j ($j = 1, 2, \dots, n$)

$$\sqrt{\frac{\Delta_\beta}{(2\pi)^n}} \int x_j \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{m,l} \beta_{m,l} (x_m - \bar{x}_m)(x_l - \bar{x}_l)\right) dx_1 dx_2 \dots dx_n = \bar{x}_j.$$

Продифференцируем это соотношение по \bar{x}_i :

$$\sqrt{\frac{\Delta_\beta}{(2\pi)^n}} \int x_j \sum_{j'=1}^n \beta_{i,j'} \Delta x_{j'} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{m,l} \beta_{m,l} \Delta x_m \Delta x_l\right) dx_1 dx_2 \dots dx_n = \delta_{j,i}.$$

Так как $\overline{\Delta X_i} = 0$ и учитывая (93), получаем соотношения

$$\overline{\Delta x_j \Delta X_i} = \delta_{j,i}, \quad \text{или} \quad \sum_{l=1}^n \beta_{i,l} \overline{\Delta x_j \Delta x_l} = \delta_{j,i}.$$

Умножая на $(\beta^{-1})_{m,i}$ и суммируя по i , приходим к формулам, дающим **корреляцию флуктуаций** величин x_j и x_m и их **дисперсии**:

$$\overline{\Delta x_j \Delta x_m} = (\beta^{-1})_{j,m}, \quad \overline{(\Delta x_j)^2} = (\beta^{-1})_{j,j}.$$

Легко теперь вычислить также и

$$\overline{\Delta X_j \Delta X_m} = \beta_{j,m}, \quad \overline{(\Delta X_j)^2} = \beta_{j,j}.$$

Если заданы случайные величины $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ и $\varphi = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$, то для малых флуктуаций $\Delta f \approx \sum_{l=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_l} \Delta x_l$, $\Delta \varphi \approx \sum_{l=1}^n \frac{\partial \varphi}{\partial x_l} \Delta x_l$ и

$$\overline{\Delta f \Delta \varphi} \approx \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \overline{\Delta x_i \Delta x_j} = \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} (\beta^{-1})_{i,j},$$

$$\overline{(\Delta f)^2} \approx \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \overline{\Delta x_i \Delta x_j} = \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} (\beta^{-1})_{i,j}$$

и аналогично для дисперсии φ .

Отметим, что для симметричной матрицы β симметричной будет и обратная ей матрица β^{-1} . При $n = 2$ определитель матрицы β равен $\Delta_\beta = \beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}^2$, а

$$\beta^{-1} = \frac{1}{\Delta_\beta} \begin{pmatrix} \beta_{22} & -\beta_{12} \\ -\beta_{12} & \beta_{11} \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим пример. Пусть макросостояние системы задается температурой T и объемом V . Тогда

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

Но

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Выражение (90) для вероятности флуктуации приобретает вид

$$w \sim \exp \left(-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right) \exp \left(\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT} \right). \quad (94)$$

Напомним, что плотность вероятностей значений непрерывной случайной величины x , распределенной по нормальному закону со средним значением \bar{x} и дисперсией $\overline{(\Delta x)^2}$ (такое распределение называют также **распределением Гаусса**), имеет вид

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} \exp \left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2(\Delta x)^2} \right).$$

Из (94) видно, что **объём** V и **температура** T распределены по **нормальному закону** и что это **статистически независимые** случайные величины ($w(T, V) = w_T \cdot w_V$)

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \overline{\Delta V \Delta T} = 0. \quad (95)$$

Иначе, из (94) согласно (92)

$$\beta_{11} = \frac{C_V}{kT^2}, \quad \beta_{22} = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \quad \beta_{12} = 0,$$

$$(\beta^{-1})_{11} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad (\beta^{-1})_{22} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (\beta^{-1})_{12} = 0$$

с теми же значениями (95) для дисперсии T и V .

Для дисперсии температуры и объема рассматриваемый метод дает такие же выражения, что и полученные ранее другим способом (см. (82), (86)).

Рассмотрим еще пример. Пусть теперь макросостояние системы задается температурой T и давлением p . Тогда

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Delta p, \quad \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \Delta p.$$

Напомним, что для термодинамического потенциала $\Phi \equiv E - TS + pV = F + pV$ естественными переменными являются температура T , давление p и число частиц N , а его дифференциал

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \mu dN.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T},$$

и выражение для вероятности флуктуации приобретает вид (91) с матрицей

$$\beta = \frac{1}{kT} \begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T & -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \frac{C_p}{T} \end{pmatrix}, \quad \Delta\beta = \frac{1}{k^2 T^2} \begin{pmatrix} -\frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T & -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \end{pmatrix}.$$

Поэтому **корреляция флуктуаций давления и температуры** и их дисперсии можно вычислить по формулам

$$\overline{(\Delta p)^2} = (\beta^{-1})_{11} = \frac{C_p}{\Delta\beta kT^2}, \quad \overline{(\Delta T)^2} = (\beta^{-1})_{22} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\Delta\beta kT},$$

$$\overline{(\Delta p) \Delta T} = (\beta^{-1})_{12} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\Delta\beta kT}.$$

Для идеального одноатомного газа $pV = NkT$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{Nk}{p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{NkT}{p^2}, \quad C_V = \frac{3}{2}Nk, \quad C_p = \frac{5}{2}Nk,$$

$$\Delta_\beta = \frac{1}{k^2 T^2} \left(\frac{C_p NkT}{T} - \frac{N^2 k^2}{p^2} \right) = \frac{3}{2} \frac{N^2}{p^2 T^2},$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = \frac{5}{2} Nk \frac{2p^2 T^2}{3N^2 k T^2} = \frac{5p^2}{3N}, \quad \overline{(\Delta T)^2} = \frac{NkT 2p^2 T^2}{p^2 3N^2 k T} = \frac{2T^2}{3N},$$

$$\overline{(\Delta p)\Delta T} = \frac{Nk}{p} \frac{2p^2 T^2}{3N^2 k T} = \frac{2pT}{3N}.$$

4.5 Шумовые токи

Рассмотрим проводник длиной l , по которому течет ток I . Обозначим заряд электрона (носителя электричества) через $-e$. Если v обозначает проекцию скорости электронов на направление тока, а $n = N/V$ — плотность электронов в проводнике, то плотность тока равна $i = -ej = -env$, а для тока получаем выражение

$$I = iS = -envS = -\frac{e}{l}vN.$$

Каждый электрон вносит в ток вклад, равный $-\frac{e}{l}v$. Запишем для мгновенного значения тока выражение

$$I = -\frac{e}{l} \sum_{i=1}^N v_i.$$

Ток — случайная величина. Ее флуктуации обусловлены случайной тепловой составляющей скорости электронов и флуктуациями числа электронов в выбранном участке проводника. Поэтому

$$\bar{I} = -\frac{e}{l} \bar{v} \bar{N}.$$

Вычислим дисперсию силы тока

$$\overline{(\Delta I)^2} = \overline{(I - \bar{I})^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^N v_i - \bar{v} \bar{N} \right)^2}.$$

Мгновенная скорость $v_i = \bar{v} + \Delta v_i$, где Δv_i — тепловая составляющая, а $N = \bar{N} + \Delta N$. Тепловые составляющие скорости разных электронов статистически независимы.

$$\overline{(\Delta I)^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^N \bar{v} + \sum_{i=1}^N \Delta v_i - \bar{v} \bar{N} \right)^2} = \overline{\left(\Delta N \bar{v} + \sum_{i=1}^N \Delta v_i \right)^2}.$$

После простейших преобразований получаем окончательно

$$\overline{(\Delta I)^2} = \frac{e^2}{l^2} (\overline{v^2} (\Delta N)^2 + \overline{(\Delta v)^2} \overline{N}) = \overline{(\Delta I_{\text{др}})^2} + \overline{(\Delta I_{\text{T}})^2}.$$

Флуктуационный ток имеет две составляющие. Первая $\overline{(\Delta I_{\text{др}})^2}$ называется **дробовым шумом** (или **шумом Шоттки**). Он проявляется лишь тогда, когда по проводнику течет ток. Вторая $\overline{(\Delta I_{\text{T}})^2}$ называется **тепловым шумом** (или **джонсоновским шумом**). Он имеет место и в отсутствии тока в проводнике.

$\sqrt{\overline{(\Delta v)^2}}$ — среднеквадратичная тепловая скорость.

$$\frac{1}{2} m \overline{(\Delta v)^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \overline{(\Delta v)^2} = \frac{kT}{m}, \quad \overline{N} = nV.$$

Под действием поля напряженности E электрон за время τ ускоряется от $v_o = 0$ до $v_k = -\frac{eE}{m}\tau$, двигаясь со средней скоростью

$$v_{\text{ср}} = \frac{1}{2}(v_o + v_k) = \frac{eE}{2m}\tau,$$

что соответствует плотности тока

$$i = -env_{\text{ср}} = \frac{e^2 n \tau}{2m} E = \sigma E, \quad \frac{n}{m} = \frac{2\sigma}{e^2 \tau}.$$

Поэтому

$$\overline{(\Delta I_{\text{T}})^2} = \frac{e^2}{l^2} nV \frac{kT}{m} = \frac{e^2 kT l S 2\sigma}{l^2 e^2 \tau} = \frac{2kT}{\left(\frac{l}{\sigma S}\right) \tau} = \frac{2kT}{R\tau}.$$

R — сопротивление выделенного участка проводника. Ток, обусловленный тепловыми флуктуациями скоростей, можно истолковать как импульсы длительности τ . Спектральная характеристика такого импульса характеризуется полосой частот $\Delta f_{\text{T}} = (2\tau)^{-1}$

$$\overline{(\Delta I_{\text{T}})^2} = 4 \frac{kT}{R} \Delta f_{\text{T}}, \quad \overline{(\Delta U_{\text{T}})^2} = 4kTR \Delta f_{\text{T}}.$$

Если полоса пропускания прибора $\Delta f < \Delta f_{\text{T}}$, то для дисперсии напряжения тепловых шумов получаем

$$\overline{(\Delta U_{\text{T}})^2} = 4kTR \Delta f,$$

а для средней мощности теплового шума (формула Найквиста).

$$\overline{(P_{\text{T}})^2} = 4kT \Delta f.$$

Пример. $T = 300 \text{ K}$, $R = 100 \text{ Ом}$. Усилитель пропускает полосу частот от 100 Гц до 10 кГц.

$$\sqrt{(\Delta U_{\text{T}})^2} = \sqrt{4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 10^4} \approx 0.13 \text{ мкВ}.$$

Если рассматривать электроны как идеальный газ (это можно делать в полупроводниках в случае слабого вырождения), то $\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}$ и

$$\overline{(\Delta I_{\text{др}})^2} = \frac{e^2 \bar{v}^2}{l^2} \bar{N} = e \frac{e \bar{v} \bar{N}}{l} \frac{1}{l/\bar{v}} = \frac{e \bar{I}}{\tau}.$$

$\tau = l/\bar{v}$ — время пролета электроном проводника. Из-за флуктуаций число электронов появляются импульсы длительности τ , которые ответственны за дробовую составляющую шума. Спектральная характеристика такого импульса характеризуется полосой частот $2\Delta f_{\text{др}}$. Поэтому

$$\overline{(\Delta I_{\text{др}})^2} = 2eI\Delta f_{\text{др}}.$$

Имеем для дисперсии напряжения

$$\overline{(\Delta U_{\text{др}})^2} = 2eIR^2\Delta f_{\text{др}}$$

и для мощности дробового шума

$$\overline{P_{\text{др}}} = 2eIR\Delta f_{\text{др}}.$$

Если измерительный прибор имеет полосу пропускания $\Delta f < \Delta f_{\text{T}}$, то **мощность дробового шума**, воспринимаемая прибором,

$$\overline{P_{\text{др}}} = 2eIR\Delta f,$$

а **дисперсия напряжения** дробового тока

$$\overline{(\Delta U_{\text{др}})^2} = 2eIR^2\Delta f.$$

Пример. Кремниевый образец n -типа с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, длиной $l = 1 \text{ мм}$, поперечным сечением $S = 1 \text{ мм}^2$, концентрацией электронов $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ подключен к входу усилителя с полосой пропускания от 100 Гц до 10 кГц. $I = 10 \text{ мА}$. Сопротивление образца

$$R = \rho \frac{l}{S} = 10 \frac{0.1}{0.01} = 100 \text{ Ом}.$$

$$I = e\bar{v}nS, \quad \bar{v} = \frac{I}{enS}, \quad \Delta f_{\text{др}} = \frac{\bar{v}}{2l} = \frac{I}{2enV}.$$

$$\Delta f_{\text{др}} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{15} \cdot 10^{-3}} = 30 \text{ кГц} > \Delta f.$$

$$\sqrt{(\Delta U_{\text{др}})^2} = \sqrt{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-2} \cdot 10^4 \cdot 10^4} \approx 0.56 \cdot 10^{-6} \text{ В} = 0.56 \text{ мкВ}.$$

5 Элементы статистической теории неравновесных процессов

5.1 Одночастичная функция распределения

Рассмотрим статистический ансамбль, который описывает любое (равновесное или неравновесное) состояние системы из частиц. Пусть его функция распределения в фазовом пространстве

$$\rho(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N; t) = \rho(\xi; t)$$

где ξ_i обозначает шесть переменных \mathbf{r}_i и \mathbf{p}_i , относящихся к i -той частице, а ξ — совокупность координат и импульсов всех частиц. Введем **микроскопическую фазовую плотность** ($\eta \equiv (\mathbf{r}, \mathbf{p})$)

$$\tilde{f}(\eta; \xi) = \sum_{i=1}^N \delta(\eta - \xi_i) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i).$$

Интеграл

$$\int_{\Delta\eta} \tilde{f}(\eta; \xi) d\eta = \Delta N$$

дает число частиц ΔN , имеющих координаты в объеме $\Delta\mathbf{r}$ и импульсы в элементе объема $\Delta\mathbf{p}$ импульсного пространства в момент времени t ($\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{p} = \Delta\eta$). Если частицы тождественны, то функция распределения симметрична относительно перестановки любой пары тождественных частиц

$$\rho(\dots\xi_i, \dots, \xi_j, \dots) = \rho(\dots\xi_j, \dots, \xi_i, \dots)$$

Найдем среднее по статистическому ансамблю микроскопической фазовой плотности

$$\begin{aligned} f(\eta, t) &= \int \tilde{f}(\eta; \xi) \rho(\xi; t) \frac{d\xi}{N!h^{3N}} = \sum_{i=1}^N \int \delta(\eta - \xi_i) \rho(\xi, t) \frac{d\xi}{N!h^{3N}} = \\ &= N \int \rho(\eta, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_N; t) \frac{d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_N}{N!h^{3N}}. \end{aligned}$$

Эту функцию называют **одночастичной функцией распределения**. Она зависит от координат \mathbf{r} и импульсов \mathbf{p} одной частицы (точки $\eta = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$) в шестимерном μ -пространстве и удовлетворяет **условию нормировки**

$$\int f(\eta, t) d\eta = N.$$

$f(\eta; t) d\eta$ имеет смысл среднего числа частиц с координатами и импульсами в объеме $d\eta$ μ -пространства.

Например для идеального одноатомного газа **одночастичная функция канонического распределения** имеет вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right)}{(2\pi mkT)^{3/2} \cdot C}, \quad C = \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}. \quad (96)$$

Пусть A — **аддитивная физическая величина**

$$A(\xi) = \sum_{i=1}^N A(\xi_i).$$

Вычислим ее **среднее значение**

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &= \int A(\xi) \rho(\xi; t) d\Gamma = \sum_{i=1}^N \int A(\xi_i) \rho(\xi; t) d\Gamma = \\ &= \sum_{i=1}^N \int A(\xi_i) \frac{1}{N} f(\xi_i; t) d\xi_i = \int A(\eta) f(\eta; t) d\eta. \end{aligned}$$

Таким образом, для вычисления среднего значения физических величин, имеющих вид суммы одночастичных физических величин, достаточно знать лишь $f(\eta; t)$ — одночастичную функцию распределения. Зная ее, можно определить **среднюю плотность числа частиц**

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}, \quad (97)$$

среднюю массовую плотность $m \cdot n(\mathbf{r}, t)$, **среднюю плотность заряда** $q \cdot n(\mathbf{r}, t)$, **среднюю плотность тока** частиц

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{m} \int \mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}. \quad (98)$$

В идеальном газе частицы являются статистически независимыми, а функция распределения всей системы в $6N$ -мерном фазовом пространстве выражается через одночастичную функцию распределения

$$\rho(\xi) = \prod_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \frac{h^3}{e}. \quad (99)$$

5.2 Выражение для энтропии через одночастичную функцию распределения

Рассмотрим сначала случай идеального одноатомного равновесного газа. Из (99) имеем

$$\ln \rho = \sum_{i=1}^N \ln \left[f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \frac{h^3}{e} \right],$$

т.е. представляет собой аддитивную физическую величину. Согласно статистическому определению энтропии (для канонического распределения $\ln \rho(\bar{H}) = \overline{\ln \rho(H)}$)

$$\begin{aligned} S &= -k \ln \rho(\bar{H}) = -k \overline{\ln \rho(H)} = -k \int \rho \ln \rho d\Gamma = \\ &= -k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln \left[f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{h^3}{e} \right] d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \end{aligned}$$

Покажем, что и в общем случае неравновесных состояний для вычисления **энтропии** системы можно использовать аналогичное выражение через **одночастичную** неравновесную функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$:

$$S(t) = -k \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln \left[f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{h^3}{e} \right] d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (100)$$

Для этого разобьем μ -пространство на ячейки объемом $\Delta\gamma = \Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{p}$ и перенумеруем их индексом α . В пределах каждой ячейки будем считать $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv f_\alpha$ постоянной. Число частиц в ячейке α равно $N_\alpha = f_\alpha \Delta\gamma$. Интеграл в (100) заменим суммой по ячейкам

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_\alpha f_\alpha \ln \left[f_\alpha \frac{h^3}{e} \right] \Delta\gamma = k \sum_\alpha N_\alpha \ln \left[\frac{\Delta\gamma e}{N_\alpha h^3} \right] = \\ &= k \sum_\alpha N_\alpha \ln \left[\frac{\Delta\gamma/h^3}{N_\alpha/e} \right] = k \prod_\alpha \frac{G^{N_\alpha}}{N_\alpha!} = k \ln \Delta W, \end{aligned}$$

где $G = \Delta\gamma/h^3$ — число состояний в ячейке α . Величина $\Delta W = \prod_\alpha \frac{G^{N_\alpha}}{N_\alpha!}$ — это число микросостояний, в которых может находиться система в макросостоянии, определяемом заданной функцией распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Множитель $N_\alpha!$ учитывает неразличимость микросостояний, отличающихся перестановкой частиц в пределах одной ячейки.

5.3 Уравнение для одночастичной функции распределения

Микросостояние системы из N частиц задается в μ -пространстве N изображающими точками. Эти изображающие точки движутся в μ -пространстве по некоторым траекториям согласно уравнениям движения классической механики. В среднем распределение точек в μ -пространстве описывает одночастичная функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Количество изображающих точек остается постоянным. Поэтому газ изображающих точек должен подчиняться уравнению неразрывности в шестимерном μ -пространстве:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(f\dot{\mathbf{r}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}(f\dot{\mathbf{p}}) = 0.$$

Но, согласно уравнениям движения

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}},$$

или

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{P}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}.$$

Поэтому

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

Разложим результирующую силу \mathbf{F} , действующую на частицу, на две составляющие — внешнюю силу \mathbf{F}_{ext} и силу \mathbf{F}_{col} , описывающую взаимодействие со всеми другими частицами системы (**столкновения**): $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{col}}$. Член

$$\mathbf{F}_{\text{col}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}}$$

описывает изменение функции распределения вследствие столкновений. Окончательно запишем **уравнение** для $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ в виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}}. \quad (101)$$

Иногда для столкновительного члена используют в **феноменологической** теории выражение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} = -\frac{f - f_o}{\tau}, \quad f_o = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right), \quad (102)$$

где f_o — равновесная функция распределения, предполагая, что этот член тем значительнее, чем больше функция распределения отличается от равновесной.

Рассмотрим частный случай однородного распределения ($\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0$) в отсутствии внешних сил ($\mathbf{F}_{\text{ext}} = 0$), но неравновесного по импульсам ($f=f(\mathbf{p}, t)$). В начальный момент времени $t = 0$ $f = f(\mathbf{p}, 0)$. Уравнение (101) примет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_o}{\tau}.$$

Его решением, удовлетворяющим поставленному начальному условию, является

$$f(\mathbf{p}, t) = f_o + (f(\mathbf{p}, 0) - f_o) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Система экспоненциально приближается к равновесному состоянию. Параметр τ называют временем релаксации. Для максвеллизации по импульсам требуется всего несколько столкновений для каждой частицы. Параметр τ по порядку величины

равен времени свободного пробега. Иногда приходится вводить несколько **времен релаксации** — для установления теплового равновесия τ_T , механического τ_m , концентрационного, химического и т.д. Уравнение (101) с столкновительным членом (102) называют **уравнением для одночастичной функции в приближении времени релаксации**.

5.4 Кинетическое уравнение Больцмана

Рассмотрим столкновительный член в кинетическом уравнении для случая одноатомного, разреженного газа, когда столкновения можно считать упругими и учитывать только **парные столкновения**.

Рассмотрим процесс столкновения двух частиц более подробно. Пусть \mathbf{p} и \mathbf{p}_1 — импульсы частиц до столкновения, а \mathbf{p}' и \mathbf{p}'_1 — после столкновения. Считаем массы m частиц одинаковыми. Законы сохранения энергии и импульса при столкновении дают четыре уравнения для шести неизвестных:

$$p^2 + p_1^2 = p'^2 + p_1'^2 \quad (103)$$

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1. \quad (104)$$

Введем координаты центра масс \mathbf{R}_c и относительные координаты \mathbf{R}

$$\mathbf{R}_c = \frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_1), \quad \mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}.$$

Тогда для импульса центра масс \mathbf{P}_c и относительных скоростей до \mathbf{u} и после столкновения \mathbf{u}' получим

$$\mathbf{P}_c = \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1) = \frac{1}{2}(\mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1), \quad (105)$$

$$\mathbf{u} = \frac{1}{m}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}), \quad \mathbf{u}' = \frac{1}{m}(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'). \quad (106)$$

Возводя (104) в квадрат и вычитая из полученного уравнения почленно (103), обнаруживаем, что

$$2 \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_1 = 2 \mathbf{p}' \cdot \mathbf{p}'_1. \quad (107)$$

Вычитая из (103) почленно (107), получаем, что

$$(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p})^2 = (\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}')^2, \quad \text{т.е. } u = u'$$

— относительная скорость при парном столкновении не меняется по абсолютной величине. Из уравнений движения сталкивающихся частиц

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}, \quad \dot{\mathbf{p}}_1 = \mathbf{F}_1, \quad \mathbf{F} = -\mathbf{F}_1$$

получаем

$$\frac{m}{2} \dot{\mathbf{u}} = \mathbf{F}_1.$$

Задача о столкновении двух частиц с массами m приводится к задаче о движении одной частицы с массой $\frac{m}{2}$ в силовом поле \mathbf{F}_1 .

Процесс рассеяния на силовом центре характеризуется следующими величинами (см. рис. 17):

b — прицельное расстояние;

θ — угол рассеяния;

j — **плотность потока** налетающих частиц (число частиц, пролетающих в единицу времени через площадку в единицу площади, расположенную перпендикулярно потоку);

$dN(\theta, u)$ — число частиц, рассеянных в единицу времени в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$

$$dN(\theta, u) = j d\Omega \sigma(\theta, u) = j \cdot b db,$$

где $\sigma(\theta, u)$ — **дифференциальное сечение рассеяния** (имеет размерность площади)

$$\sigma(\theta, u) = \frac{1}{j} \frac{dN}{d\Omega} = \frac{b(\theta, u)}{\sin \theta} \left| \frac{\partial b(\theta, u)}{\partial \theta} \right|.$$

Полное сечение рассеяния

$$\sigma_o(u) = \int \sigma(\theta, u) \sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi \int \sigma(\theta, u) \sin \theta d\theta.$$

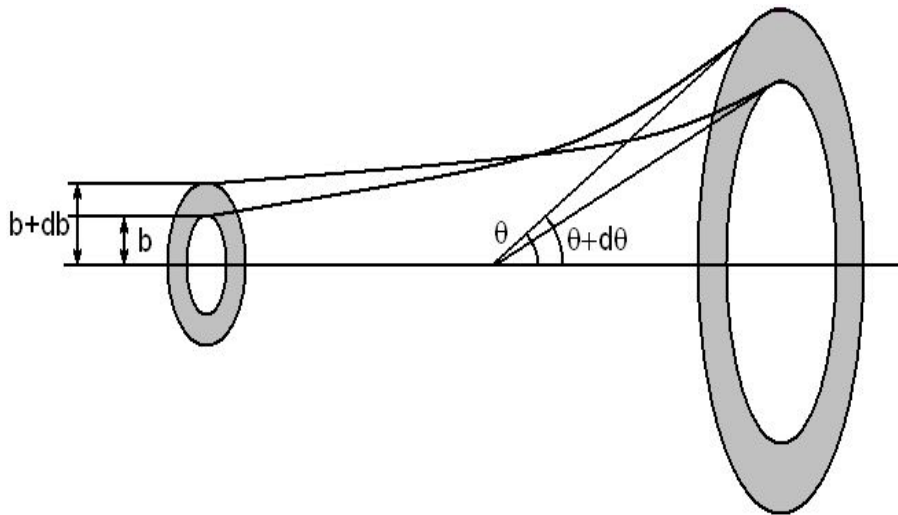


Рис. 17: К рассеянию частицы на силовом центре.

Будем считать радиус сил взаимодействия частиц малым. Атомы с импульсом \mathbf{p}_1 (в интервале $d\mathbf{p}_1$), сталкиваясь с атомами с импульсом \mathbf{p} , покидают объем $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ μ - пространства. Частицы с импульсом \mathbf{p}_1 (в интервале $d\mathbf{p}_1$) имеют относительную скорость \mathbf{u} (105) при столкновениях с частицами с импульсом \mathbf{p} . Абсолютная величина их потока

$$j = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) d\mathbf{p}_1 u \equiv f_1 d\mathbf{p}_1 u.$$

Из них в телесный угол отклонятся

$$j\sigma(\theta, u)d\Omega = f_1 d\mathbf{p}_1 u \sigma d\Omega$$

частиц. Полное число частиц, рассеянных частицами с импульсами \mathbf{p} (в интервале $d\mathbf{p}$) в единице объема в единицу времени, равно

$$d\mathbf{p}_1 d\Omega f_1 u \sigma \cdot f d\mathbf{p}.$$

Каждое из этих столкновений выведет частицу с импульсом \mathbf{p} из объема $d\mathbf{p}$ импульсного пространства. Величина

$$z_1 d\mathbf{p} = d\mathbf{p} f \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega f_1 u \sigma$$

дает число частиц в единице объема, убывающих в единицу времени из объема $d\mathbf{p}$ импульсного пространства.

Имеются обратные процессы: в результате столкновений появляются частицы с импульсами \mathbf{p} (в интервале $d\mathbf{p}$). Пусть теперь \mathbf{p}' и \mathbf{p}'_1 — импульсы частиц до столкновения, а \mathbf{p} и \mathbf{p}_1 — после. Точно также получим для числа частиц, рассеянных частицами с импульсами \mathbf{p}' (в интервале $d\mathbf{p}'$) в единице объема в единицу времени,

$$d\mathbf{p}'_1 d\Omega' f'_1 u' \sigma(\theta', u') \cdot f' d\mathbf{p}'. \quad (108)$$

По теореме Лиувилля

$$d\mathbf{p} d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{r}'_1, \quad d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1,$$

т.к. за время столкновения по макроскопическим меркам координаты сталкивающихся частиц практически не меняются ($d\mathbf{r} = d\mathbf{r}'$, $d\mathbf{r}_1 = d\mathbf{r}'_1$). Кроме того $u = u'$, $\theta = \theta'$ (угол между векторами \mathbf{u} и \mathbf{u}'). Выражение (108) принимает вид

$$d\mathbf{p}_1 d\Omega f'_1 u \sigma(\theta, u) \cdot f' d\mathbf{p}.$$

Чтобы получить полное число частиц $z_2 d\mathbf{p}$ с импульсами \mathbf{p} (в интервале $d\mathbf{p}$), появляющихся в единицу времени в единице объема в результате столкновений, достаточно проинтегрировать это выражение по \mathbf{p}_1 и $d\Omega$:

$$z_2 d\mathbf{p} = d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u f'_1 f'.$$

Окончательно для **столкновительного члена** в уравнении для одночастичной функции распределения получаем выражение

$$z_2 - z_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f'_1 f' - f_1 f],$$

а **уравнение Больцмана** принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f'_1 f' - f_1 f],$$

где

$$f \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad f_1 \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t), \quad f' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t), \quad f'_1 \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t).$$

5.5 Равновесная функция распределения как частное решение кинетического уравнения Больцмана

Равновесная функция распределения (96) не зависит явно от времени t ($\frac{\partial f_o}{\partial t} = 0$). Кроме того

$$\frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f_o}{kT} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}; \quad \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{mkT} f_o.$$

Поэтому

$$\frac{\partial f_o}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{f_o}{kT} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} (-) \frac{\mathbf{p}}{mkT} f_o = 0.$$

При подстановке f_o левая часть уравнения Больцмана обращается в нуль. Столкновительный член тоже равен нулю в силу закона сохранения энергии при парном столкновении ($[f'_1 f' - f_1 f] = 0$ т.к. $\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}'_1{}^2 = \mathbf{p}^2 + \mathbf{p}'_1{}^2$).

5.6 H -теорема Больцмана (закон возрастания энтропии)

Рассмотрим случай, когда неравновесное распределение однородно в пространстве и отсутствуют внешние силы ($\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0$, $\mathbf{F}_{\text{ext}} = 0$). В этом случае **кинетическое уравнение** принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f'_1 f' - f_1 f].$$

Исследуем изменение во времени H -функции Больцмана

$$H(t) = \int f(\mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{p}, t) d\mathbf{p},$$

связанной с энтропией S (100) соотношением

$$S = -kVH - kN \ln \frac{h^3}{e}. \quad (109)$$

Производная H -функции по времени

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int \frac{\partial f}{\partial t} \ln f d\mathbf{p} + \int \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{p} = \int \frac{\partial f}{\partial t} \ln f d\mathbf{p},$$

т.к.

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{p} = \frac{\partial}{\partial t} \int f d\mathbf{p} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{N}{V} \right) = 0.$$

Поэтому имеем следующее выражение для производной по времени от H -функции

$$1. \quad \frac{\partial H}{\partial t} = - \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f_1 f - f'_1 f'] \ln f.$$

Получим еще три выражения для этой производной, производя следующие замены переменных интегрирования

$$2. \quad \begin{array}{l} \mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}_1, \quad \mathbf{p}' \leftrightarrow \mathbf{p}'_1, \\ \frac{\partial H}{\partial t} = - \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f_1 f - f'_1 f'] \ln f_1, \end{array}$$

$$3. \quad \begin{array}{l} \mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}', \quad \mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}'_1, \quad u = u' \quad d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 = d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1, \\ \frac{\partial H}{\partial t} = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f_1 f - f'_1 f'] \ln f', \end{array}$$

$$4. \quad \begin{array}{l} \mathbf{p} \leftrightarrow \mathbf{p}'_1, \quad \mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}', \\ \frac{\partial H}{\partial t} = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f_1 f - f'_1 f'] \ln f'_1. \end{array}$$

После сложения четырех выражений для производной и деления на четыре получим для нее

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}_1 \int d\Omega \sigma(\theta, u) u [f_1 f - f'_1 f'] [\ln f_1 f - \ln f'_1 f'].$$

Под знаком интеграла стоит неотрицательная функция. Действительно $u\sigma(\theta, u) \geq 0$ и $[f_1 f - f'_1 f'] [\ln f_1 f - \ln f'_1 f'] \geq 0$ и при $f'_1 f' \geq f_1 f$, и при $f'_1 f' \leq f_1 f$. Поэтому

$$\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0, \quad \text{а} \quad \frac{\partial S}{\partial t} \geq 0.$$

Равенство достигается только при $f'_1 f' = f_1 f$, что имеет место только в состоянии термодинамического равновесия при температуре T (см. раздел 5.5).

Таким образом, приведено доказательство того, что в этом частном случае *при переходе системы из неравновесного по импульсам состояния в равновесное ее энтропия монотонно возрастает (закон возрастания энтропии)*.

5.7 Уравнение для одночастичной функции распределения в квантовом случае

В приближении времени релаксации одночастичная функция распределения удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_o}{\tau}. \quad (110)$$

Состояние системы определяется заданием (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , а $f = \frac{\Delta \bar{N}}{\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}}$, где $\Delta \bar{N}$ — среднее число частиц в элементе $\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}$ μ -пространства. Квантовые одночастичные функции распределения \bar{n}_l дают среднее число частиц в одночастичном квантовом состоянии l . В силу принципа неопределенности это состояние не может быть

охарактеризовано одновременным заданием координат и импульсов ($\Delta \mathbf{p}_i \Delta \mathbf{r}_i > h$, $i = x, y, z$). Однако можно использовать классическое представление о функции распределения и при учете квантовых эффектов, если в системе движение частиц квазиклассично и можно приближенно, в пределах, допустимых принципом неопределенности, говорить о их координатах и импульсах. Так можно делать, если потенциальная энергия частиц практически постоянна на расстояниях $\sim \Delta \mathbf{r}_i$ (точность задания координаты частицы). Вместе с тем можно сохранить квантовые особенности поведения частиц, связанные с их тождественностью.

Пусть элемент $\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}$ μ -пространства такой, что $\Delta \mathbf{p}_i \Delta \mathbf{r}_i \gg h$ ($i = x, y, z$), но вместе с тем настолько мал, что в его пределах квазиклассическая функция распределения практически постоянна. В объеме $\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}$ μ -пространства число квантовых состояний равно $h^{-3} \Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}$. Среднее число частиц, находящихся в этих состояниях при тепловом равновесии, равно $\Delta \bar{N} = \bar{n}_i h^{-3} \Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}$. Тогда **квазиклассическая равновесная функция распределения** имеет вид

$$f_o(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\Delta \bar{N}}{\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{r}} = \frac{1}{h^3} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \mu}{kT} \right) \pm 1 \right]^{-1}$$

для систем фермионов и бозонов соответственно.

5.8 Одночастичная функция распределения при малом времени релаксации

Перепишем уравнение (110) для f в виде

$$f = f_o - \tau \frac{\partial f}{\partial t} - \tau \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \tau \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}.$$

Если τ мало и f мало отличается от f_o , то $f - f_o = \Delta f$ — малая величина. Представим f в виде $f = f_o + \Delta f$, пренебрежем в уравнении членами $\sim \tau \Delta f$ и получим **одночастичную функцию распределения при малом времени релаксации**

$$f = f_o - \tau \frac{\partial f_o}{\partial t} - \tau \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{r}} - \tau \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}}. \quad (111)$$

Будем считать, что это уравнение справедливо локально в каждой малой области пространства системы. В разных областях пространства f_o различна, так как она зависит от концентрации частиц (от химического потенциала). До тех пор, пока неизвестен закон изменения концентрации n во времени и в пространстве, эту формулу нельзя считать решением для функции f (см. раздел 5.11).

Если f (и f_o) стационарны, то $\frac{\partial f_o}{\partial t} = 0$ и

$$f = f_o - \tau \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{r}} - \tau \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}}.$$

Если кроме того распределение однородно и неравновесность связана лишь с отступлением от равновесного распределения только по импульсам, то

$$f = f_o - \tau \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}}.$$

5.9 Электропроводность металлов

Рассмотрим случай стационарного тока и однородного металла. Воспользуемся функцией распределения в приближении малого времени релаксации. Будем считать внешнее поле \mathbf{E} направленным по оси X .

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_o}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{r}} = 0, \quad E_y = E_z = 0, \quad E_x = E;$$

$$f = f_o - eE\tau \frac{\partial f_o}{\partial p_x}, \quad f_o(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{2}{h^3} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \mu}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}.$$

Для плотности тока получаем

$$j = j_x = -\frac{e}{m} \int p_x f d\mathbf{p} = -\frac{e^2}{m} \int \tau p_x \frac{\partial f_o}{\partial p_x} d\mathbf{p} \cdot E_x = \sigma E,$$

так как $\int p_x f_o d\mathbf{p} = 0$, а через σ обозначена проводимость

$$\sigma = -\frac{e^2}{m} \int \tau p_x \frac{\partial f_o}{\partial p_x} d\mathbf{p}, \quad \varepsilon = \varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}.$$

Для вычисления интеграла перейдем к сферическим координатам, а затем к энергии ε как переменной интегрирования

$$d\mathbf{p} = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi, \quad \frac{\partial f_o}{\partial p_x} = \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \sin \theta \cos \varphi, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} dp = d\varepsilon,$$

$$-\int \tau p_x \frac{\partial f_o}{\partial p_x} d\mathbf{p} = -\int_0^\infty \tau (2m\varepsilon)^{3/2} \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \cdot \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi.$$

Функция f_o при $T = 0$ имеет вид ступеньки при $\varepsilon = \varepsilon_F$. При низких температурах $T \neq 0$ ступенька размыта слабо, а $-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}$ есть функция с резким максимумом при $\varepsilon \sim \varepsilon_F$ и приближенно может быть заменена на $\frac{2}{h^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$. Тогда для **проводимости** получим

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \frac{8\pi}{3h^3} \tau(\varepsilon_F) (2m\varepsilon_F)^{3/2}.$$

Проводимость σ можно выразить через плотность электронов

$$n = \int f_o d\mathbf{p} = 4\pi \int f_o p^2 dp = 2\pi(2m)^{3/2} \int_0^\infty f_o \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2}.$$

Окончательно имеем для **проводимости**

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau(\varepsilon_F).$$

5.10 Уравнение диффузии

Уравнение диффузии — это уравнение для плотности $n(\mathbf{r}, t)$, которая получается из одночастичной функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ интегрированием по импульсам (97). Воспользуемся для f уравнением в приближении времени релаксации (110)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_o}{\tau}$$

и проинтегрируем по импульсам все члены в этом уравнении.

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{p} = \frac{\partial}{\partial t} \int f d\mathbf{p} = \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Полагая τ не зависящим от \mathbf{p} , имеем

$$\int \frac{f - f_o}{\tau} d\mathbf{p} = \frac{1}{\tau} \left[\int f d\mathbf{p} - \int f_o d\mathbf{p} \right] = 0,$$

так как оба интеграла равны локальной концентрации частиц около точки \mathbf{r} в момент времени t .

Полагая \mathbf{F}_{ext} не зависящим от \mathbf{p} , имеем также

$$\int \mathbf{F}_{\text{ext}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} d\mathbf{p} = \sum_i \mathbf{F}_{\text{ext},i} \int \frac{\partial f}{\partial p_i} d\mathbf{p} = 0,$$

так как

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial p_i} dp_i = f \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0 - 0 = 0.$$

Рассмотрим теперь

$$\frac{1}{m} \int \mathbf{p} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{p} = \sum_i \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{1}{m} \int p_i f d\mathbf{p} = 0.$$

Используем для f приближенное выражение при малом времени релаксации (111)

$$f = f_o - \tau \frac{\partial f_o}{\partial t} - \frac{\tau}{m} \sum_j p_j \frac{\partial f_o}{\partial r_j} - \tau \sum_j \mathbf{F}_{\text{ext},j} \frac{\partial f_o}{\partial p_j}.$$

и рассмотрим отдельно возникающие при этом интегралы:

$$\int p_i f_o d\mathbf{p} = 0, \quad \int p_i \tau \frac{\partial f_o}{\partial t} d\mathbf{p} = \tau \frac{\partial}{\partial t} \int p_i f_o d\mathbf{p} = 0, \quad \frac{\partial f_o}{\partial r_j} = \frac{\partial f_o}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial r_j},$$

так как f_o зависит от координат \mathbf{r} только через посредство плотности $f_o = n(\mathbf{r}, t) \cdot Q(\mathbf{p})$;

$$-\frac{\tau}{m^2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial r_i} \int p_i p_j \frac{\partial f_o}{\partial r_j} d\mathbf{p} = -\frac{\tau}{m^2} \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} \int p_j^2 \frac{\partial f_o}{\partial n} d\mathbf{p} \frac{\partial n}{\partial r_j} = -\text{div}(D \nabla n(\mathbf{r}, t)),$$

где введен **коэффициент диффузии**

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{\tau p_j^2}{m^2} f_o d\mathbf{p} = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{\tau p^2}{3m^2} f_o d\mathbf{p}, \quad j = 1, 2, 3.$$

Аналогично

$$-\frac{\tau}{m} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial r_i} \int p_i \frac{\partial f_o}{\partial p_j} d\mathbf{p} \cdot F_{\text{ext},j} = -\frac{\tau}{m} \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} \int p_j \frac{\partial f_o}{\partial n} d\mathbf{p} \cdot F_{\text{ext},j} = \text{div}(\eta n \mathbf{F}_{\text{ext}}),$$

где введен **коэффициент дрейфа**

$$\eta = - \int \frac{\tau p_j}{nm} \frac{\partial f_o}{\partial p_j} d\mathbf{p} = - \int \frac{\tau}{3nm} \left(\mathbf{p} \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}} \right) d\mathbf{p}, \quad j = 1, 2, 3.$$

Окончательно получаем **уравнение диффузии** в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(-D \nabla n + \eta n \mathbf{F}_{\text{ext}}) = 0.$$

Это уравнение в частных производных. Для его решения нужно задавать также граничные и начальные условия. Если внешние силы обусловлены электрическим полем, следует положить $\mathbf{F}_{\text{ext}} = q\mathbf{E}$. Для невырожденного газа

$$f_o = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right), \quad \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{mkT} f_o,$$

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p^2 \tau}{3m^2} f_o d\mathbf{p} = \frac{\overline{p^2 \tau}}{3m^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2 \tau},$$

$$\eta = - \int \frac{p^2 \tau}{3nm^2 kT} f_o d\mathbf{p} = \frac{D}{kT}.$$

5.11 Функция распределения в диффузионном приближении

Пусть известна концентрация частиц $n = n(\mathbf{r}, t)$ (например из уравнения диффузии). Тогда можно написать выражение (111) для неравновесной функции распределения. Если использовать классическую равновесную функцию распределения

$$f_o(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right),$$

то

$$\frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{mkT} f_o, \quad \frac{\partial f_o}{\partial \mathbf{r}} = \frac{f_o}{n} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}},$$

и для **функции распределения в диффузионном приближении** получаем

$$f = f_o - \frac{\tau f_o}{n} \frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\tau f_o}{nm} \mathbf{p} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\tau f_o}{mkT} \mathbf{p} \mathbf{F}_{\text{ext}}. \quad (112)$$

С этой функцией распределения для **плотности потока частиц** (98) получается выражение

$$\mathbf{j} = \frac{1}{m} \int \mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} = -D \nabla n + \eta m \mathbf{F}_{\text{ext}},$$

так как $\int \mathbf{p} f_o d\mathbf{p} = 0$ и первые два слагаемых в (112) не дают вклада в плотность тока.

6 Вопросы к курсу

1. Предмет и задачи статистической физики.
2. Функция Гамильтона и уравнения движения классической механики.
3. Фазовое пространство.
4. Фазовая траектория.
5. Функция статистического распределения.
6. Статистический ансамбль систем.
7. Вычисление средних значений физических величин в статистической физике.
8. Статистически независимые системы.
9. Дисперсия и относительная флуктуация физических величин.
10. Какие физические величины называются аддитивными?
11. Зависимость относительной флуктуации от числа частиц.
12. Уравнение для функции распределения.

13. Формулировки теоремы Лиувилля.
14. Классические скобки Пуассона и интегралы движения.
15. Аддитивные физические величины замкнутой механической системы.
16. От каких интегралов движения может зависеть функция распределения?
17. Число микросостояний с энергией в заданном интервале.
18. Число микросостояний с энергиями меньше E .
19. Как от функции распределения в фазовом пространстве перейти к функции распределения по энергии?
20. Функция распределения по микросостояниям с заданной энергией.
21. Статистическое определение энтропии.
22. Энтропия как мера числа микросостояний, в которых с заметной вероятностью может находиться макросистема.
23. Квазиэргодическая гипотеза.
24. Какой ансамбль называется микроканоническим?
25. Функция микроканонического распределения.
26. Какие переменные являются естественными для энтропии как функции макросостояния?
27. Вычисление термодинамических характеристик макросистемы методом микроканонического распределения.
28. Как получить уравнение состояния методом микроканонического распределения.
29. Какой ансамбль называется каноническим?
30. Функция канонического распределения.
31. Статистический интеграл.
32. Связь свободной энергии со статистическим интегралом.
33. Какие переменные являются естественными для свободной энергии как функции макросостояния?
34. Вычисление термодинамических характеристик равновесной макросистемы методом канонического распределения.
35. Как получить уравнение состояния методом канонического распределения.
36. Функция Гамильтона для идеального одноатомного газа.
37. Статистический интеграл для идеального одноатомного газа.
38. Какой ансамбль называется большим каноническим?
39. Функция большого канонического распределения.
40. Большой статистический интеграл.
41. Связь Ω -потенциала с большим статистическим интегралом.
42. Какие переменные являются естественными для Ω -потенциала как функции макросостояния?
43. С какой термодинамической функцией связан нормировочный множитель большого канонического распределения?

44. Вычисление термодинамических характеристик равновесной макросистемы методом большого канонического распределения.
45. Как получить уравнение состояния методом большого канонического распределения.
46. Квантовое микроканоническое распределение.
47. Квантовое каноническое распределение.
48. Квантовое большое каноническое распределение.
49. Статистическая сумма.
50. Большая статистическая сумма.
51. Функция Гамильтона гармонического осциллятора. Уровни энергии и кратность их вырождения для квантового осциллятора.
52. Система линейных гармонических осцилляторов (получение термодинамических характеристик, классическая статистика).
53. Система линейных гармонических осцилляторов (получение термодинамических характеристик, квантовая статистика).
54. Внутренняя энергия системы линейных квантовых осцилляторов (в том числе при низких и высоких температурах).
55. "Колебательная" температура.
56. Функция Гамильтона плоского ротатора. Уровни энергии и кратность их вырождения.
57. Классическая статистика системы плоских ротаторов.
58. Квантовая статистика системы плоских ротаторов.
59. Внутренняя энергия и теплоемкость системы плоских ротаторов (низкие и высокие температуры).
60. "Вращательная" температура.
61. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы.
62. Теплоемкость 5-атомного газа по классической теории.
63. Что такое конфигурационный интеграл?
64. Основные приближения в теории слабо неидеального газа.
65. Уравнения состояния слабо неидеального газа.
66. Внутренняя энергия слабо неидеального газа.
67. Что такое вириальные коэффициенты в уравнении состояния слабо неидеального газа?
68. Аппроксимация потенциальной энергии парного взаимодействия в теории слабо неидеального газа.
69. Смысл коэффициента " b " в теории слабо неидеального газа.
70. Смысл коэффициента " a " в теории слабо неидеального газа.
71. Какие частицы называются бозонами? Каков их спин?
72. Какие частицы называются фермионами? Каков их спин?
73. Функция распределения Ферми-Дирака. Ее физический смысл.
74. Функция распределения Бозе-Эйнштейна. Ее физический смысл.

75. Омега потенциал идеального газа тождественных фермионов.
76. Омега потенциал идеального газа тождественных бозонов.
77. Условие нормировки для распределения Ферми-Дирака.
78. Условие нормировки для распределения Бозе-Эйнштейна.
79. Внутренняя энергия идеального газа тождественных фермионов.
80. Внутренняя энергия идеального газа тождественных бозонов.
81. Уравнение состояния идеального газа тождественных фермионов.
82. Уравнение состояния идеального газа тождественных бозонов.
83. Что такое бозе-эйнштейновская конденсация?
84. Что такое энергия Ферми?
85. График функции распределения Ферми-Дирака при разных температурах.
86. График функции распределения Бозе-Эйнштейна при разных температурах.
87. Как изменяется с температурой уровень химического потенциала в идеальном газе тождественных фермионов?
88. Как изменяется с температурой уровень химического потенциала в идеальном газе тождественных бозонов?
89. Распределение Максвелла-Больцмана как предельный случай квантовых распределений.
90. Сильно и слабо вырожденный квантовый газ.
91. Критерий сильного и слабого вырождения.
92. Сильно или слабо вырожденным газом являются электроны в металлах при комнатных температурах?
93. Энергия и импульс фотона.
94. Химический потенциал равновесного газа фотонов.
95. Функция распределения для черного излучения.
96. Формула Планка и ее смысл.
97. Омега-потенциал черного излучения.
98. Число фотонов при температуре T .
99. Энергия равновесного газа фотонов.
100. Энтропия равновесного газа фотонов.
101. Давление равновесного газа фотонов.
102. Закон Стефана-Больцмана.
103. Закон смещения Вина.
104. Объем фазового пространства, приходящийся на одно состояние, и переход от суммирования по одночастичным состояниям к интегрированию по энергии для идеального одноатомного газа.
105. Почему можно использовать модель идеального газа для электронов в кристалле?
106. Омега-потенциал идеального сильно вырожденного Ферми-газа.
107. Энергия идеального сильно вырожденного Ферми-газа.

108. Зависимость теплоемкости сильно вырожденного Ферми-газа от температуры.
109. Чему равно полное число нормальных колебаний в решетке?
110. Какие ветви нормальных колебаний называются акустическими? Их число.
111. Какие ветви нормальных колебаний называются оптическими? Их число.
112. Функция Гамильтона кристаллической решетки в случае малых колебаний (через нормальные колебания и сопряженные им импульсы).
113. Квантовые уровни энергии кристаллической решетки в случае малых колебаний.
114. Аппроксимация оптических ветвей по Эйнштейну и акустических ветвей по Дебаю.
115. Температурный ход теплоемкости кристаллической решетки при низких температурах.
116. Общий ход теплоемкости кристаллической решетки от температуры (графически).
117. Как найти функцию распределения различных значений физической величины, зная функцию распределения в фазовом пространстве?
118. Дисперсия и относительная флуктуация энергии и температуры в макроскопической системе.
119. Дисперсия и относительная флуктуация числа частиц в макроскопической системе.
120. Дисперсия и относительная флуктуация объема в макроскопической системе.
121. Дисперсия и относительная флуктуация энергии в идеальном газе одномерных классических осцилляторов.
122. Дисперсия и относительная флуктуация энергии в идеальном газе одномерных квантовых осцилляторов.
123. Вероятность флуктуаций в малой подсистеме большой замкнутой системы.
124. Минимальная работа для обратимого перевода малой подсистемы в неравновесное состояние со средой.
125. Связь минимальной работы для обратимого перевода малой подсистемы в неравновесное состояние со средой с изменением энтропии всей системы.
126. Общая формула для вероятности флуктуаций основных термодинамических величин.
127. Гауссово распределение вероятностей флуктуаций для двух физических величин.
128. Среднее значение произведения флуктуаций двух физических величин при гауссовом распределении вероятностей флуктуаций.
129. Определение и нормировка одночастичной функции распределения.
130. Микроскопическая фазовая плотность и физический смысл одночастичной функции распределения.

131. Выражение для плотности тока, массовой и зарядовой плотности через одночастичную функцию распределения.
132. Уравнение для одночастичной функции распределения. Столкновительный член в уравнении для одночастичной функции распределения в приближении времени релаксации.
133. Дифференциальное сечение рассеяния на силовом центре.
134. Столкновительный член по Больцману в уравнении для одночастичной функции распределения.
135. Выражение для энтропии через одночастичную функцию распределения. H-теорема Больцмана.
136. Одночастичная функция при малом времени релаксации.
137. Одночастичная функция распределения для электрона в электрическом поле. Выражение для проводимости.
138. Коэффициент диффузии.
139. Коэффициент дрейфа и его связь с коэффициентом диффузии в классической статистической физике.
140. Уравнение диффузии.
141. Функция распределения в диффузионном приближении.

7 Литература

1. Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, "Наука", Москва, 1964.
2. А.И.Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, "Наука", Москва, 1973.
3. Р.Кубо, Статистическая механика, "Мир", Москва, 1967
4. А.М.Васильев, Введение в статистическую физику, "Высшая школа", Москва, 1980
5. Ю.Б.Румер и М.Ш.Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, "Наука", Москва, 1977.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ВЫСШЕЙ МАТЕМАТИКИ

Кафедра высшей математики (ВМ) была организована в 1930 году. Первым заведующим кафедрой был профессор Г.Д. Гродский. С конца 1936 года кафедрой ВМ заведовал профессор И.П. Натансон. С 1944 по 1973 г. заведующим кафедрой был В.А. Тартаковский - выдающийся математик и замечательный педагог.

В разное время на кафедре ВМ преподавали академик В.И. Смирнов, член-корреспондент АН СССР Д.К. Фаддеев, профессора Ф.И. Харшиладзе, А.Ф. Андреев, Ю.В. Аленицын, И.А. Молотков.

В 1979 году кафедру возглавил доктор технических наук, профессор В.Г. Дегтярев, специалист по теории движения космических аппаратов. С 1997 года кафедрой руководит доктор физико-математических наук, профессор И.Ю. Попов, в область научных интересов которого входят теория рассеяния, теория операторов, моделирование сложных физических систем.

Преподаватели кафедры ВМ осуществляют обучение студентов всех специальностей университета по дисциплине «Высшая математика» и читают лекции и проводят занятия по ряду специальных дисциплин физико-математического цикла. Кафедра ВМ является самой большой в университете по числу преподавателей. В настоящее время на кафедре ВМ работают такие высококвалифицированные специалисты как доктора физико-математических наук, профессора В.В. Жук, А.П. Качалов, Г.П. Мирошниченко, А.Г. Петрашень, В.П. Смирнов, В.М. Уздин, В.Ю. Тертычный (член Нью-Йоркской академии).

На кафедре ВМ образовалась научная школа по математическому моделированию сложных физических систем., активно развиваются направления, связанные с нанофизикой и нанотехнологиями, квантовыми компьютерами и квантовыми технологиями. Кафедра тесно сотрудничает с крупными научными центрами как в России, так и за рубежом.

Вячеслав Павлович Смирнов

КУРС СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Конспект лекций

В авторской редакции

Дизайн

Верстка

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики
Зав. РИО

В.П.Смирнов

В.П.Смирнов

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати 27.11.10

Заказ № **2287**

Тираж **100**

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

