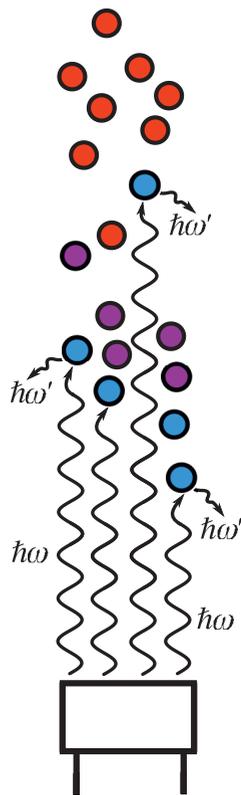




Лобанов А. Е.

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Статистическая физика



**Филиал Московского государственного университета
имени М. В. Ломоносова
в городе Баку**

А. Е. Лобанов

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Статистическая физика

*Учебное пособие по курсу «Физика»
для студентов факультета прикладной математики*

**Баку
2018**

Лобанов А. Е. **Основы теоретической физики.** Статистическая физика. — Баку, 2018. 108 с.

Рецензенты:

Э. П. НАХМЕДОВ, д.ф.-м.н., академик НАНА, декан физического факультета филиала МГУ имени М. В. Ломоносова в городе Баку.

В. А. ГРИБОВ, к.ф.-м.н., доцент кафедры квантовой статистики и теории поля физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

ISBN 978-9952-8323-9-6

© Лобанов А. Е., 2018

Предисловие

Настоящее учебное пособие написано на основе курса лекций по физике для студентов 4-го курса факультета прикладной математики филиала Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в городе Баку. В нем рассматриваются вопросы, относящиеся к основам термодинамики и статистической физики. Целью курса является ознакомление студентов с основными принципами теоретической физики. Поскольку базовые знания по физике у студентов-математиков ограничены рамками школьной программы, то большее внимание, чем это обычно принято в литературе по теоретической физике, уделяется вопросам методологии и истории науки.

Очень важно при чтении курса физики для студентов-математиков показать, как математические методы работают в естественных науках. Поэтому в пособии подробно разбираются решения ряда конкретных задач. Излагаемый материал, в основном, соответствует классической книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Статистическая физика», а также учебнику И. А. Квасникова «Термодинамика и статистическая физика», который считается базовым при преподавании курса статистической физики на физическом факультете МГУ.

Автор признателен рецензентам В. А. Грибову и Э. П. Нахмедову, которые взяли на себя труд прочитать книгу в рукописи и сделали ряд важных

замечаний. Также хотелось бы поблагодарить коллег по работе: А. В. Борисова, В. Ч. Жуковского, И. М. Никонова, В. Н. Сидоренко и Г. А. Чижова за плодотворные дискуссии, касающиеся как выбора материала курса, так и особенностей его изложения. Очень приятно, что при подготовке книги к печати большую помощь оказали студенты: Амина Манафлы, которая исполнила весь графический материал, Фатима Гасанова и Александра Чухнова.

Особую благодарность автор выражает руководству филиала МГУ в городе Баку в лице его ректора, академика НАНА профессора Наргиз Пашаевой, за прекрасную организацию учебного процесса и создание условий работы профессорско-преподавательского состава, которые способствовали написанию данной книги.

Оглавление

1	Введение	7
1.1	Многочастичные системы	7
1.2	Температура	8
1.3	Термодинамические системы	11
2	Статистические распределения	17
2.1	Микроканоническое распределение	17
2.2	Статистический предельный переход	21
2.3	Система осцилляторов I	24
2.4	Каноническое распределение	28
2.5	Система осцилляторов II	33
2.6	Система ротаторов	37
2.7	Термодинамические потенциалы	38
2.8	Большое каноническое распределение	44
2.9	Энтропия по Гиббсу	50
3	Идеальный газ	56
3.1	Классический идеальный газ	56
3.2	Системы тождественных частиц	60
3.3	Идеальные квантовые газы	62

3.4	Статистика Больцмана	67
3.5	Одноатомные квантовые газы	70
3.6	Одноатомный больцмановский газ	73
3.7	Квантовые поправки	79
3.8	Вырожденный идеальный ферми-газ	80
3.9	Вырожденный идеальный бозе-газ	87
3.10	Двумерный идеальный газ	94
3.11	Релятивистский идеальный газ	97
3.12	Формула Планка	101

Глава 1

Введение

1.1 Многочастичные системы

В классической механике движение системы N частиц описывается с помощью системы $3N$ дифференциальных уравнений, выводимых из 2-го закона Ньютона, и $6N$ начальных условий. Однако если частиц слишком много для того, чтобы можно было проследить за каждой, то используются другие методы. Например, в гидродинамике систему принято описывать с помощью полей скоростей $\mathbf{v}(t, \mathbf{r})$, давлений $P(t, \mathbf{r})$ и температур $T(t, \mathbf{r})$, а уравнения движения являются уравнениями в частных производных. При этом вместо начальных условий для отдельных частиц используются начальные и краевые условия для указанных выше характеристик.

Частным случаем таких систем являются *равновесные* системы, то есть системы, состояние которых не зависит от времени. Другим частным случаем являются пространственно-однородные системы. В таких системах отсутствует зависимость параметров от выбора точки пространства.

В дальнейшем в нашем курсе будут рассматриваться только *равновесные пространственно-однородные* системы.

1.2 Температура

В курсе элементарной физики, который изучается в средней школе, соответствующий раздел носит название «молекулярно-кинетическая теория». Постулируется, что макроскопические тела состоят из молекул, которые находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Далее формулируются три закона термодинамики. Первый закон гласит, что Q — тепло, передаваемое телу, расходуется на изменение внутренней энергии тела ΔE и совершение телом механической работы A , то есть

$$Q = \Delta E + A. \quad (1.2.1)$$

В данном утверждении хорошо определена только механическая работа. Тем не менее, считается, что соотношение (1.2.1) выражает «закон сохранения энергии». Если считать, что это так, то под внутренней энергией подразумевается полная (сумма кинетической и потенциальной) энергия совокупности молекул, составляющих тело¹, а количество теплоты Q есть энергия, передаваемая телу немеханическим путем. Подчеркнем, что понятие «немеханический путь» считается первичным, то есть известным из повседневного опыта².

Второй закон термодинамики утверждает, что в природе не существуют процессы, единственным результатом которых является переход тепла от холодного тела к горячему³. Фактически, второй закон постулирует введение новой физической величины — температуры системы, поскольку в нем фигурируют понятия «горячее» и «холодное». Таким образом, по определению, температура — скалярная физическая величина, характеризующая

¹Теория же «молекулярно-кинетическая».

²Например, чтобы разогреть суп, кастрюлю с ним надо поставить на зажженную кухонную плиту.

³Это утверждение не противоречит возможности существования холодильников, поскольку кроме отведения тепла от морозильной камеры, в них имеет место работа компрессора.

возбуждение системы.

Количественно температуру системы можно измерить с помощью прибора, называемого термометром. Например, в качестве модели термометра можно использовать баллон с идеальным газом. Напомним, что идеальным называется газ, состоящий из частиц, потенциальная энергия взаимодействия которых пренебрежимо мала по сравнению с их кинетической энергией. Несложно показать, что такой газ удовлетворяет *уравнению Клапейрона–Менделеева*

$$PV = \nu RT, \quad (1.2.2)$$

где P — давление газа, V — его объем, ν — количество вещества, измеренное в молях⁴, $R = 8,3144598(48) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная, а T — температура газа, выраженная в градусах Кельвина.

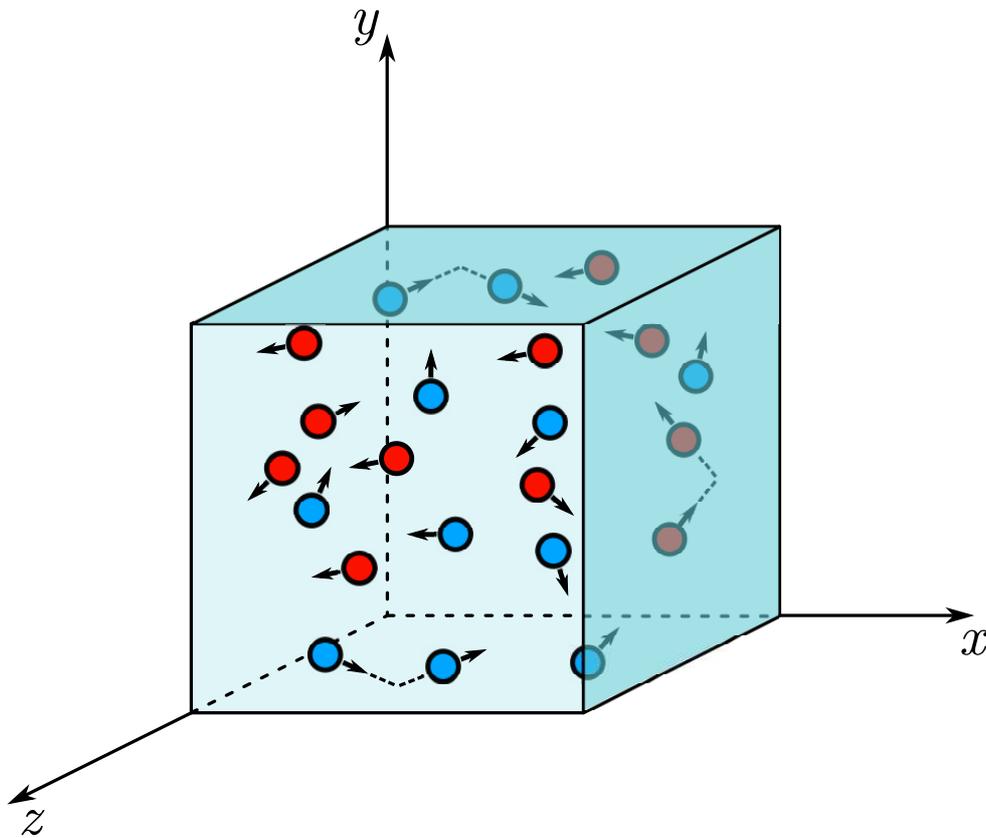
Рассмотрим куб, заполненный идеальным газом (см. рисунок). Будем считать, что куб неподвижен относительно данной инерциальной системы отсчета. Импульс, переданный грани куба (для определенности, перпендикулярной оси x) при соударении молекулы с этой гранью, равен $2m|v_x|$, где m — масса молекулы, а v_x — проекция скорости молекулы на ось x . Будем считать, что плотность числа частиц газа, имеющих проекции скорости v_x , равна $n(v_x)$. Тогда в единицу времени на единицу поверхности рассматриваемой грани попадет $n(v_x)|v_x|/2$ молекул⁵. Следовательно, импульс, переданный такими молекулами единице поверхности грани в единицу времени, равен $mn(v_x)v_x^2$. Проведем суммирование по значениям проекции скорости. Тогда полный импульс, переданный грани куба, будет выражаться формулой $\Delta p = mn\langle v_x^2 \rangle$, где n — плотность числа частиц

⁴Моль — количество вещества, содержащее число Авогадро $N_A = 6,02214082(11) \cdot 10^{23}$ структурных единиц.

⁵Вероятности для проекции скорости на ось x иметь положительный или отрицательный знак равны.

газа, а $\langle v_x^2 \rangle$ — среднее значение квадрата проекции скорости молекул газа на ось x . Так как движение молекул считается хаотичным, то средние значения проекций скоростей молекул на различные оси равны, то есть $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Поскольку $\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$, где $\langle v^2 \rangle$ — среднее значение квадрата скорости молекул газа, то

$$\Delta p = \frac{1}{3}mn\langle v^2 \rangle. \quad (1.2.3)$$



По определению, давлением P называется импульс, переданный единице площади поверхности в единицу времени. Поэтому, учитывая, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул определяется соотношением $\langle E \rangle = m\langle v^2 \rangle/2$, мы получаем

$$P = \frac{2}{3}n\langle E \rangle = \frac{2}{3}N\langle E \rangle/V. \quad (1.2.4)$$

Здесь N — число молекул газа, а V — занимаемый газом объем. Если определить температуру идеального газа T формулой⁶

$$kT = \frac{2}{3}\langle E \rangle, \quad (1.2.5)$$

где $k = 1,38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ — введенная М. Планком постоянная Больцмана, то мы приходим к уравнению (1.2.2), причем $R = kN_A$.

Это уравнение позволяет постулировать существование газового термометра, если считать, что температура обладает свойством транзитивности. То есть равенство показаний термометра при измерениях, связанных с двумя системами, свидетельствует о том, что температуры этих систем равны.

Наконец, третий закон утверждает, что абсолютный нуль температуры недостижим, то есть температура строго положительна: $T > 0$. Подчеркнем, что это утверждение не следует из уравнения Клапейрона–Менделеева.

1.3 Термодинамические системы

Приведенные соображения не вполне последовательны. Поэтому мы более строго сформулируем канонические аксиомы термодинамики — раздела физики, построенного в XIX в трудах таких выдающихся ученых, как Дж. Максвелл, Л. Больцман, Р. Ю. Клаузиус, Дж. П. Джоуль, Г. Гельмгольц,

⁶Необходимо отметить, что температура идеального газа определена не как величина, пропорциональная средней кинетической энергии молекул газа, а как величина, *пропорциональная средней кинетической энергии молекул газовой системы, которая в целом покоится в данной инерциальной системе отсчета*. То есть предполагается, что средняя скорость молекул газа равна нулю. Эти определения принципиально отличаются друг от друга. Например, орбитальная скорость Земли порядка 30 километров в секунду. Если подставить это значение скорости в формулу для кинетической энергии молекулы кислорода, то из (1.2.5) следует $T \sim 10^6 \text{ К}$. Из повседневного опыта известно, что температура земной атмосферы несколько ниже.

Р. Майер и др. Термодинамика базируется на трех аксиомах (*началах термодинамики*), к которым впоследствии была добавлена еще одна — *нулевое начало* термодинамики.

Нулевое начало. *Существует равновесное состояние системы, в котором параметры состояния не зависят от времени. В это состояние система переходит, будучи предоставлена самой себе.*

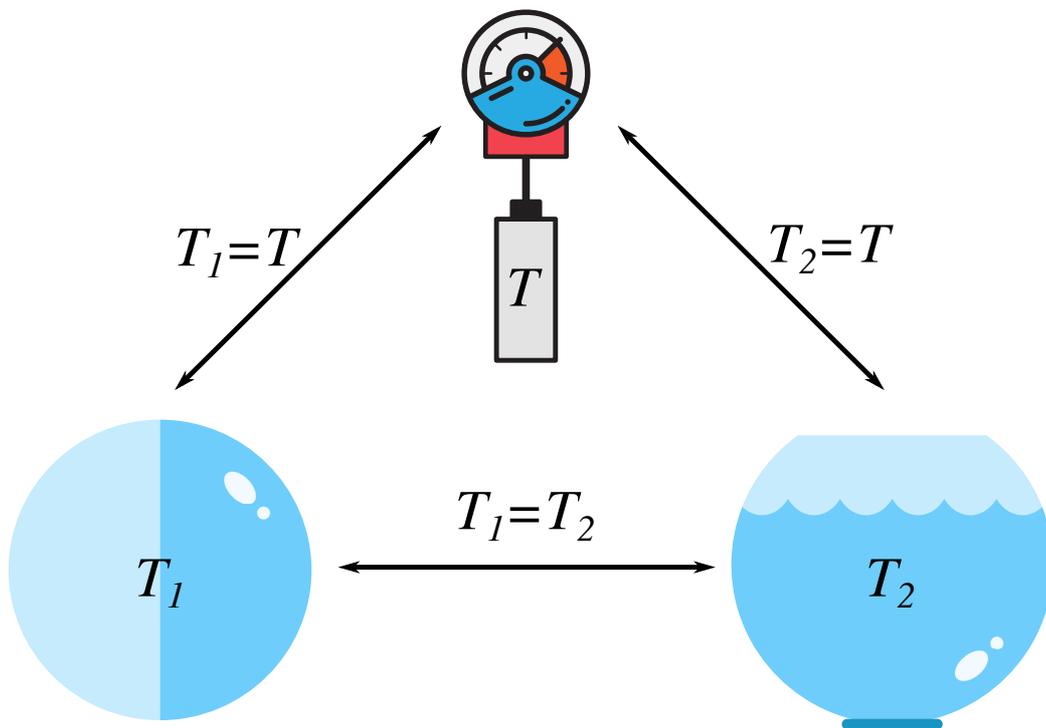


Рис. 1.1: Сравнение температур двух тел на основе принципа транзитивности.

Необходимость этой аксиомы очевидна, поскольку прежде чем изучать какой-либо объект, желательно убедиться, что его свойства могут быть реализованы. В частности, нулевое начало обеспечивает возможность использования термометра для измерения температуры. Рассмотренная выше модель термометра с идеальным газом по умолчанию основана на том, что с течением времени исследуемая система и рабочее тело термомет-

ра приходят в состояние термодинамического равновесия. Чтобы работал принцип транзитивности, размеры термометра должны быть значительно меньше, чем размеры исследуемых систем. То есть термометр должен иметь очень малые размеры, оставаясь при этом макроскопической системой. Здесь прослеживается аналогия с понятием пробного заряда в электродинамике.

Первое начало. *Существует однозначная аддитивная функция состояния⁷ E , которая называется внутренней энергией системы и удовлетворяет равенству*

$$dE = \delta Q - \delta A + \mu dN, \quad (1.3.1)$$

где δQ — количество теплоты, переданное системе, δA — совершаемая системой работа, а μdN характеризует изменение энергии за счет добавления частиц в систему без совершения системой работы и без поглощения теплоты.

Обозначение dE показывает, что приращение внутренней энергии является полным дифференциалом по любым макропараметрам в отличие от взятых по отдельности количества теплоты, переданного системе, и совершенной системой работы. Фактически первое начало является выражением закона сохранения энергии, причем утверждается, что суммарная средняя энергия молекул системы может быть определена как функция параметров, которые могут быть измерены макроскопическими приборами. Это предполагает возможность мгновенного точного измерения характеристик системы. В этом смысле термодинамика представляет собой классическую теорию.

Второе начало. *При квазистатических процессах, то есть таких из-*

⁷То есть функция макропараметров: давления, температуры, объема, а не микропараметров — координат и скоростей всех частиц.

менениях системы, когда в каждый момент времени ее состояние можно считать равновесным, существует однозначная аддитивная функция состояния системы S , называемая энтропией, для которой выполняется соотношение

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.3.2)$$

Иными словами, для переданного количества теплоты δQ существует интегрирующий множитель T^{-1} , превращающий его в полный дифференциал. Параметр T называется абсолютной температурой.⁸

Для газов, с учетом равенства

$$\delta A = PdV, \quad (1.3.3)$$

второе начало можно также записать в виде

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (1.3.4)$$

откуда⁹

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (1.3.5)$$

Параметр μ носит название «химический потенциал» и равен изменению энергии системы при добавлении к ней одной частицы без теплообмена и без совершения работы.

«Физический смысл» второго начала состоит в невозможности построения так называемого «вечного двигателя II рода», основанного исключительно на отборе тепла от нагретого тела.

⁸Эта формулировка второго начала, как и словесная формулировка, приведенная в предыдущем разделе, принадлежит Р. Ю. Клаузиусу. В качестве альтернативы можно использовать так называемую *теорему Карно*, определяющую максимально возможный коэффициент полезного действия тепловой машины (см. И. А. Квасников, *Термодинамика и статистическая физика*, том I, М., УРСС (2002)).

⁹По традиции, в термодинамике у частных производных указывается, какие параметры считаются постоянными.

Третье начало. *Энтропия системы стремится к нулю при стремлении к нулю ее температуры, то есть $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, $V, N = \text{const.}$* ¹⁰

Необходимость третьего начала следует из того, что, в отличие от энергии, которая всегда определена с точностью до некоторой константы, энтропия задается вторым началом только через свой дифференциал и поэтому она обязательно должна быть откалибрована — необходимо задать ее значение в некоторой характерной точке. Вполне естественно, как будет ясно из дальнейшего, выбрать калибровку в нуле.

В настоящее время достигнуты температуры ниже $10^{-7} K$. Для получения таких температур, при которых структурные единицы вещества имеют очень небольшие скорости, используется метод лазерного охлаждения¹¹. Идея этого метода состоит в том, что атомы могут поглощать фотоны лазерного излучения, имеющие частоту ω , с последующим испусканием фотонов с частотой $\omega' > \omega$ (см. рисунок). За счет такого процесса энергия атомов уменьшается на величину $\hbar(\omega' - \omega)$.

Система частиц, удовлетворяющая четырем началам термодинамики, называется *термодинамической системой*, а функции, описывающие систему в целом и зависящие от макропараметров, называются *термодинамическими потенциалами*.

¹⁰Формулировка М. Планка.

¹¹В. С. Летохов, В. Г. Миногин, Б. Д. Павлик, ЖЭТФ **72**, 1328 (1977). См. также К. Н. Коэн-Тануджи, *Нобелевская лекция*, УФН **169**, №3, 292 (1999); У. Д. Филлипс, *Нобелевская лекция*, УФН **169**, №3, 305 (1999).

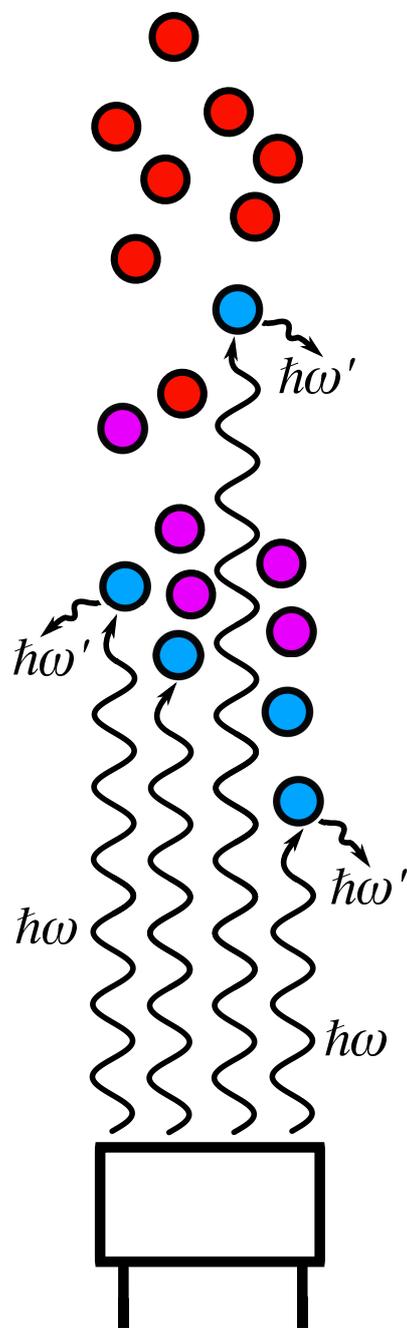


Рис. 1.2: Схема лазерного охлаждения.

Глава 2

Статистические распределения

2.1 Микроканоническое распределение

Изначально вид термодинамических потенциалов для различных систем задавался модельными функциями, полученными из эвристических соображений¹. Естественно, основой этих эвристических соображений служили результаты экспериментов. И только на рубеже 19 и 20 веков Дж. Гиббс² разработал метод, позволяющий получить зависимость функций состояния из анализа микроскопических характеристик систем.

Идея подхода Гиббса состоит в том, что реализуются те состояния, которые наиболее вероятны. Поэтому нужно исследовать не отдельно взятую термодинамическую систему, а так называемый ансамбль: совокуп-

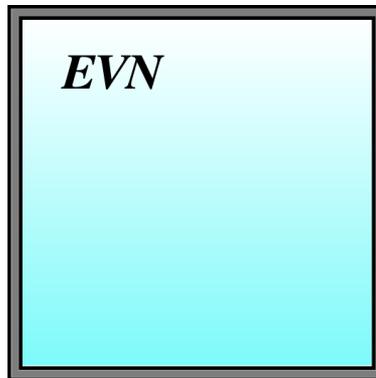
¹Рассмотрим одноатомный идеальный газ, например, гелий. Поскольку у такого газа имеют место только поступательные степени свободы (энергия вращательного движения атомов пренебрежимо мала, а колебания атомов в молекуле отсутствуют, так как газ одноатомный), то его энергия может быть определена в соответствии с (1.2.5) формулой $E = \langle E \rangle = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}\nu RT$. Поскольку потенциальная энергия взаимодействия атомов такого газа пренебрежимо мала, то энергия не зависит от объема.

²По-видимому, Джозайа Гиббс был первым американским физиком-теоретиком мирового уровня. К сожалению, Нобелевскую премию он не успел получить. Кроме блестящих научных результатов, Гиббс известен своей фразой, произнесенной на заседании Ученого совета Йельского университета, в котором он работал. При обсуждении вопроса, для изучения какой дисциплины следует предусмотреть больше аудиторных часов, математики или иностранных языков, Гиббс сказал: «Математика — это язык».

ность систем, которые имеют одинаковый состав и описываются одинаковыми макроскопическими параметрами. Поскольку элементы ансамбля могут иметь различные микроскопические характеристики (или, что то же самое, различные наборы квантовых чисел), то необходимо использовать *статистическое описание*³, учитывающее вероятности нахождения системы в том или ином микросостоянии.

Как в дальнейшем показало компьютерное моделирование, такой подход можно применить уже к системам, содержащим всего несколько десятков частиц. Однако мы будем рассматривать системы с «большим» числом частиц $N \sim N_A$, где N_A — число Авогадро.

Рассмотрим систему, помещенную в термостат. Термостат представляет собой камеру с теплоизолирующими стенками. Примитивистский образ термостата дан на рисунке.



Двойные линии, изображающие его стенки, подчеркивают, что стенки термостата не пропускают тепло — теплообмен с окружающей средой отсутствует. Очевидно, что для системы в термостате $V = \text{const}$, $E = \text{const}$,

³Математическая статистика — раздел математики, разрабатывающий методы систематизации и использования статистических данных с целью построения вероятностных моделей массовых случайных явлений. В узком смысле статистикой называется измеримая числовая функция от выборки, не зависящая от неизвестных параметров распределения.

$N = \text{const.}$

Введем понятие статистического веса. Состояние системы в термостате, характеризуемое указанными параметрами, называется макросостоянием. При этом макросостояние определяется состояниями всех образующих систему частиц — микросостояниями, задаваемыми при классическом рассмотрении значениями координат и скоростей атомов и молекул системы. Каждое макросостояние может быть реализовано различными способами. Если полагать, что любой набор микроскопических параметров, определяющих данное макросостояние, равновероятен⁴, то вероятность нахождения системы в определенном микросостоянии определяется количеством вариантов, которыми можно получить данное макросостояние.

Статистическим весом $\Gamma(E, N, V)$ состояния с энергией E для системы из N частиц, находящихся в объеме V , называется число способов, которыми может быть реализовано это макросостояние. Если перейти на язык квантовой механики, то вышеизложенное можно сформулировать так. Пусть рассматриваемая система может находиться в состояниях, которые описываются волновыми функциями ψ_n , отвечающими энергетическому уровню⁵ E_n . Тогда статистический вес $\Gamma(E)$ определяется кратностью вырождения данного энергетического уровня.

Формально

$$\Gamma(E) = \sum_n \delta_{E, E_n}, \quad (2.1.1)$$

⁴ Данное утверждение является аксиомой. Это предположение оправдано тем, что выделить какое-нибудь микросостояние можно только проведя измерение, для чего необходимо изменить внешние параметры, определяющие состояние системы. Ясно, что такая операция разрушает исходную систему.

⁵ Подчеркнем, что индекс n обозначает полный набор квантовых чисел.

где δ_{E,E_n} — символ Кронекера:

$$\delta_{E,E_n} = \begin{cases} 1 & \text{если } E_n = E, \\ 0 & \text{если } E_n \neq E, \end{cases}$$

а суммирование ведется по всем квантовым состояниям. Но у такого определения есть один серьезный недостаток: функция (2.1.1) не является непрерывной.

Так как число частиц в системе имеет порядок $N_A \sim 10^{23}$, то расстояние между энергетическими уровнями очень мало и спектр становится квазинепрерывным. А учитывая, что в силу *соотношения неопределенностей*⁶

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar, \quad (2.1.2)$$

то есть чем точнее мы измеряем энергию E , тем больше на это требуется времени, становится очевидным, что вместо символа Кронекера δ_{E,E_n} следует брать сглаженный его вариант, который определим так:

$$\Delta(E - E_n) \equiv \Delta(E - E_n, \Delta E) = \begin{cases} 1 & \text{если } E_n \in [E, E + \Delta E]; \\ 0 & \text{если } E_n \notin [E, E + \Delta E]. \end{cases} \quad (2.1.3)$$

Здесь ΔE имеет смысл параметра сглаживания. Далее ΔE мы будем опускать.

Введем $\Gamma(E)$ по формуле

$$\Gamma(E) = \sum_n \Delta(E - E_n), \quad (2.1.4)$$

в которой суммирование производится по всем квантовомеханическим состояниям. Теперь, постулируя, что состояния равновероятны, мы можем

⁶Здесь $\hbar = 1,054571800(13) \cdot 10^{34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}$ — постоянная Планка.

определить вероятность пребывания системы в одном из состояний с энергией $E_n \in [E, E + \Delta E]$:

$$W_n = \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma(E)}. \quad (2.1.5)$$

Это распределение называется *микроканоническим*, а система, для которой оно справедливо, называется микроканоническим ансамблем.

Величина

$$S = k \ln \Gamma(E) \quad (2.1.6)$$

называется *энтропией*. Здесь k — постоянная Больцмана. Таким образом, поскольку

$$S = S(E, V, N),$$

то можно провести процедуру обращения и получить

$$E = E(S, V, N).$$

Следовательно, используя уже известные нам результаты термодинамики, получаем

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \mu dN = \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN, \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

что дает нам равенства:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.1.8)$$

2.2 Статистический предельный переход

Для получения окончательных выводов первостепенное значение имеет постулат о статистическом предельном переходе⁷. Представим себе, что

⁷В физической литературе также используется термин *термодинамический предел*.

мы мысленно разделили нашу систему тонкой нетеплоизолирующей перегородкой на две примерно равные по числу частиц части. Тогда энергию системы мы можем записать в виде

$$E = E_1 + E_2 + E_{\text{int}}, \quad (2.2.1)$$

где первые два слагаемых обозначают энергию частиц внутри соответствующих частей системы, а последнее слагаемое — энергия взаимодействия частиц из разных частей системы. Принцип статистического предельного перехода постулирует, что E_{int} пренебрежимо мало по сравнению с E_1 и E_2 . Иными словами,

$$E = E_1 + E_2. \quad (2.2.2)$$

Таким образом, внутренняя энергия пропорциональна числу частиц в системе. Это постулируется и для других функций состояния (термодинамических потенциалов), величина которых зависит от числа частиц.

Применение этого принципа может вызывать определенные возражения для систем с дальним действием, для незаряженных же частиц его истинность следует из следующих элементарных соображений. Представим, что термостат имеет форму куба с ребром L , тогда перегородка и тонкий слой рядом с ней, учитываемый в энергии взаимодействия, имеют объем порядка $L^2 = V^{2/3}$, тогда как объемы частей имеют порядок $L^3 = V$. Поэтому $E_{\text{int}} \sim N^{2/3}$, $E_1, E_2 \sim N$. С учетом $N \sim 10^{23}$ получаем разницу в 10^8 раз.

Если рассматривать получаемые величины с учетом статистического предельного перехода, то эмпирически введенная вторым началом термодинамики энтропия вполне эквивалентна энтропии, которая определяется статистическим весом микроканонического ансамбля.

Пусть две исходно теплоизолированные системы с энергиями E_1, E_2

приведены в контакт. Тогда в силу нулевого начала термодинамики должно возникнуть термодинамическое равновесие. Вследствие первого начала термодинамики суммарная энергия систем при этом не изменится, то есть $dE = 0$. В соответствии со статистическим предельным переходом полная энергия систем $E_1 + E_2 = E$, а энтропия $S_1 + S_2 = S$. При этом

$$S = S(E), \quad S_1 = S_1(E_1), \quad S_2 = S_2(E_2). \quad (2.2.3)$$

Так как $E = \text{const}$, то фактически $S = S(E_1)$.

Равновесное состояние есть наиболее вероятное состояние системы, поэтому для него статистическая энтропия должна достигать максимума, а так как объем системы и число частиц фиксированы, то из этого следует, что

$$\frac{dS}{dE_1} = 0, \quad (2.2.4)$$

то есть

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{\partial S}{\partial E_1} + \frac{\partial S}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0. \quad (2.2.5)$$

Таким образом, условием равновесности состояния, то есть отсутствия в среднем тепловых потоков между подсистемами, является равенство для обеих подсистем производных статистической энтропии по энергии.

Для термодинамической энтропии по второму началу термодинамики эта производная представляет собой величину, обратную температуре системы:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (2.2.6)$$

Температура характеризует направление спонтанных потоков тепла. Поэтому и в статистическом подходе справедливо соотношение (2.2.6).

Для статистической энтропии третье начало термодинамики справедливо, если кратность вырождения основного уровня не превышает e^{N^α} ,

$\alpha < 1$, что всегда выполняется⁸. Для системы, находящейся в невозбужденном состоянии, необходимо положить $T = 0$. Тогда в смысле статистического предельного перехода $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Таким образом, статистическая энтропия и термодинамическая энтропия эквивалентны.

Теперь становится ясным, почему во введенной функции (2.1.3) мы не конкретизировали величину параметра сглаживания ΔE . По умолчанию предполагается, что кратность вырождения энергетических уровней $\sim e^N$, а параметр ΔE можно выбрать так, что число уровней в этом энергетическом интервале имеет порядок $o(e^N)$. Следовательно, энтропия, понимаемая в смысле статистического предельного перехода, не зависит от величины ΔE . Описанное поведение спектра системы фактически является постулатом, который является обобщением экспериментальных данных⁹. Термодинамическая система, обладающая таким энергетическим спектром, называется «нормальной».

2.3 Система осцилляторов I

Чтобы показать, как работает микроканоническое распределение, рассмотрим систему N независимых осцилляторов, имеющих частоту ω . Будем считать осцилляторы различимыми.

Каждый осциллятор в отдельности имеет уровни энергии

$$E_{n_i} = \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right). \quad (2.3.1)$$

⁸С точки зрения квантовой теории поля основное состояние невырождено, и для него формально $\Gamma(E) = 1$. В силу этого $S = k \ln \Gamma(E) = 0$.

⁹То есть соотношение (2.1.5) представляет собой математическую формулировку *физического закона*. В отличие, например, от закона Кулона, его прямое экспериментальное подтверждение принципиально невозможно. Поэтому он подтверждается только косвенно в экспериментах, в которых изучаются характеристики термодинамических систем.

В силу независимости осцилляторов полная энергия системы равна сумме энергий составляющих её объектов:

$$E = \sum_i^N E_{n_i} = \frac{N}{2} \hbar\omega + \hbar\omega(n_1 + \dots + n_N). \quad (2.3.2)$$

Статистический вес состояния с энергией $E = \hbar\omega(M + N/2)$ равен числу наборов неотрицательных целых чисел n_i , $i = 1, 2 \dots N$, составляющих в сумме число M , т. е. $n_1 + \dots + n_N = M$. Его можно вычислить, используя комбинаторную формулу, определяющую число размещений M объектов в N различных (пронумерованных) ячейках¹⁰:

$$\Gamma = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}. \quad (2.3.3)$$

Так как термодинамические величины интересуют нас только в смысле статистического предельного перехода, то преобразуем факториалы в формуле (2.3.3) в соответствии с формулой Стирлинга $n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$:

$$\Gamma \approx \frac{\sqrt{M + N - 1}}{\sqrt{2\pi M} \sqrt{N - 1}} e^{(M+N-1)(\ln(M+N-1)-1) - (N-1)(\ln(N-1)-1) - M(\ln M-1)}. \quad (2.3.4)$$

Выпишем энтропию системы $S = k \ln \Gamma$. Будем оставлять только старшие члены по параметрам N и M , считая их достаточно большими:

$$S = k \ln \Gamma = k [(M + N) \ln(M + N) - N \ln N - M \ln M]. \quad (2.3.5)$$

Теперь вычислим температуру системы, воспользовавшись формулой (2.2.6)

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

¹⁰В рассматриваемой задаче энергетический спектр хорошо определен, поэтому статистический вес просто равен кратности вырождения энергетического уровня. Сглаживание достигается за счет того, что число M мы будем считать непрерывным параметром.

Напомним, что $M = E/\hbar\omega - N/2$, и в рассматриваемом случае N считается постоянной, а M переменной величиной:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial M} \left(\frac{\partial M}{\partial E} \right) = \frac{k}{\hbar\omega} (\ln(M+N) - \ln M) = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{M+N}{M} \right). \quad (2.3.6)$$

Выражая M через E , получаем:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{E + N\hbar\omega/2}{E - N\hbar\omega/2} \right). \quad (2.3.7)$$

Отсюда следует, что

$$E(T) = N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right). \quad (2.3.8)$$

Вычислим энтропию рассматриваемой системы. Подставляя в формулу (2.3.5) число M , выраженное через температуру или энергию

$$M = E/\hbar\omega - N/2 = \frac{N}{2} \left[\operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) - 1 \right], \quad (2.3.9)$$

получаем

$$S(T) = Nk \left[\frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] - Nk \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] \quad (2.3.10)$$

$$\begin{aligned} S(E) &= Nk \left\{ \frac{E}{N\hbar\omega} \ln \frac{E/N\hbar\omega + 1/2}{E/N\hbar\omega - 1/2} + \frac{1}{2} \ln \left[\left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] \right\} = \\ &= Nk \left\{ \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Из выражения (2.3.10) следует, что при $T \rightarrow 0$ энтропия обращается в нуль, причем экспоненциально. Такое поведение вполне согласуется с третьим началом термодинамики.

Найдем теперь теплоемкость рассматриваемой системы. Теплоемкость C определяется соотношением

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.3.12)$$

Термодинамические функции системы осцилляторов, в частности, энтропия, не зависят от объема. Это вполне очевидно, так как осцилляторы не взаимодействуют и считаются различимыми. Поэтому (см. (2.1.8), (2.3.8), (2.3.10))

$$\delta Q = TdS = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_N dS = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N dT. \quad (2.3.13)$$

Поэтому теплоемкость равна

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \left[\operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{-2}. \quad (2.3.14)$$

Теплоемкость при высоких температурах $\hbar\omega/kT \ll 1$ выходит на константу $C \approx Nk$, а при низких $\hbar\omega/kT \gg 1$ экспоненциально убывает.

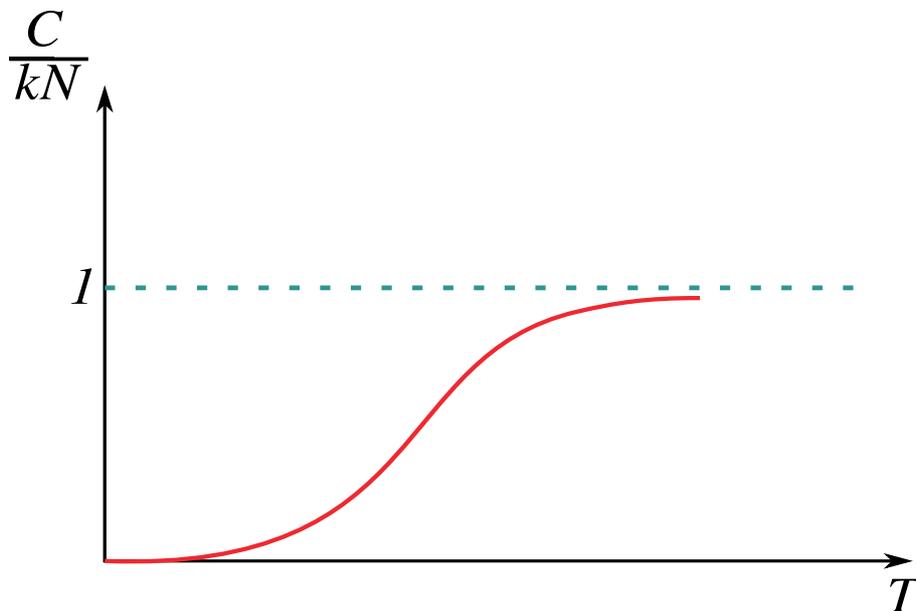
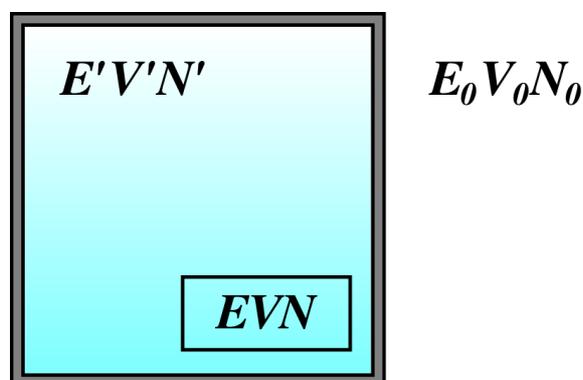


Рис. 2.1: Теплоемкость системы осцилляторов.

2.4 Каноническое распределение

Определенные проблемы при использовании в качестве термодинамического потенциала внутренней энергии $E = E(S, V, N)$ возникают вследствие того, что одним из ее аргументов является энтропия. Прибора для измерения энтропии, как и для измерения внутренней энергии, вообще говоря, нет. В отличие от энтропии, температуру системы можно измерить с помощью термометра. Но поскольку система находится в термостате, то температуру можно измерить только вскрыв его. Что приведет к разрушению микроканонического ансамбля.

Чтобы обойти эту проблему, рассмотрим очень большой термостат (см. рисунок), а внутри него выделим небольшой замкнутый объем с теплопроницаемыми стенками — рассматриваемую систему.



Тогда для измерения температуры системы нам не надо лезть в маленькую камеру, а достаточно вскрыть термостат, с которым рассматриваемая система находится в термодинамическом равновесии. При этом, в силу больших размеров термостата, на параметры системы эта операция «почти не окажет» влияния.

Введем следующие обозначения: параметры, относящиеся к маленько-

му объему, то есть к изучаемой нами системе, никак выделяться не будут; параметры, относящиеся к внутренности большого термостата без маленького объема, будут обозначаться штрихами; величины, относящиеся ко всей внутренности большого термостата, будут иметь индекс «0». Тогда

$$E_0 = E' + E, \quad S_0(E_0) = S'(E') + S(E). \quad (2.4.1)$$

$$S_0(E_0) = k \ln \Gamma_0(E_0), \quad S'(E') = k \ln \Gamma'(E'), \quad S(E) = k \ln \Gamma(E). \quad (2.4.2)$$

Так как энергия системы внутри термостата определяется энергией выделенной системы и энергией собственно термостата, то вероятность состояния определяется теперь двумя наборами квантовых чисел: квантовыми числами нашей системы n и квантовыми числами собственно термостата n_T :

$$W_{n,n_T} = \frac{\Delta(E_0 - E_n - E_{n_T})}{\Gamma_0(E_0)}. \quad (2.4.3)$$

Просуммировав по всем квантовым числам термостата n_T , мы получим распределение вероятностей для выделенной системы:

$$W_n = \frac{1}{\Gamma_0(E_0)} \sum_{n_T} \Delta(E_0 - E_n - E_{n_T}) = \frac{\Gamma'(E_0 - E_n)}{\Gamma_0(E_0)}. \quad (2.4.4)$$

Здесь $\Gamma'(E_0 - E_n)$ — статистический вес термостата как функция аргумента $E_0 - E_n$. Из этой формулы и определения энтропии следует, что

$$W_n = e^{-S_0(E_0)/k} e^{S'(E_0 - E_n)/k}. \quad (2.4.5)$$

Используя соотношение $E_0 = E' + E$, мы можем записать показатель второй экспоненты как $S'(E' + (E - E_n))/k$. В силу малости выделенной системы по сравнению со всем термостатом, $E - E_n$ мало по сравнению с E' , поэтому мы можем разложить функцию S' в ряд Тейлора. Пренебрегая

членами порядка малости выше первого, получаем

$$S'(E' + (E - E_n)) = S'(E') + (E - E_n) \frac{\partial S'}{\partial E'} + \dots \quad (2.4.6)$$

Поскольку

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'} = \frac{1}{T}, \quad (2.4.7)$$

так как в равновесном состоянии температура термостата равна температуре выделенной подсистемы, то в силу равенства $S_0 = S' + S$ имеем

$$W_n = e^{-S/k} e^{(E-E_n)/kT}. \quad (2.4.8)$$

После соответствующей перегруппировки членов в показателях экспонент получаем окончательное выражение для вероятности нахождения системы в состоянии n :

$$W_n = e^{(E-TS)/kT} e^{-E_n/kT}. \quad (2.4.9)$$

Это распределение называется каноническим распределением Гиббса, а система, для которой оно справедливо, называется каноническим ансамблем.

Первый множитель в (2.4.9) должен обеспечивать условие нормировки

$$\sum_n W_n = 1. \quad (2.4.10)$$

Отсюда следует очевидное равенство

$$e^{(E-TS)/kT} = \frac{1}{Z}, \quad (2.4.11)$$

где через Z обозначена величина, называемая статистической суммой системы¹¹:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}. \quad (2.4.12)$$

¹¹Еще раз напомним, что индекс n обозначает полный набор квантовых чисел системы. Поэтому член в статистической сумме, зависящий от энергетического уровня E_n , умножается на кратность его вырождения (см. раздел 2.6).

Очевидно, что $Z = Z(T, V, N)$. Таким образом,

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT}. \quad (2.4.13)$$

Используя преобразование Лежандра, введем термодинамический потенциал, который называется свободной энергией (свободной энергией в смысле Гельмгольца):

$$F = E - TS = -kT \ln Z.$$

Очевидно, что

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN,$$

то есть свободная энергия является функцией температуры, объема и числа частиц $F = F(T, V, N)$, причем

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (2.4.14)$$

Важно осознать, что вероятность W_n , определяемая через *каноническое распределение* (2.4.13), и вероятность W_n , определяемая через *микрочаноническое распределение* (2.1.5), — это одна и та же величина с относительной точностью порядка $O(N^{-\alpha})$, $\alpha > 0$. То есть в смысле статистического предельного перехода

$$\frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma(E)} = W_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT}. \quad (2.4.15)$$

Отличие состоит только в выборе макроскопических параметров, при помощи которых фиксируется состояние системы, и, соответственно, термодинамического потенциала, который состояние системы описывает.

Чтобы убедиться в этом, рассчитаем среднее значение энергии системы, используя распределение Гиббса. Среднее значение энергии определяется

соотношением

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/kT} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z,$$

где $\beta = 1/kT$. Так как $F = -kT \ln Z$, то

$$\langle E \rangle = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = F + TS = E. \quad (2.4.16)$$

В смысле статистического предельного перехода это вполне ожидаемый результат: внутренняя энергия системы есть среднее от ее механической энергии.

Подсчитаем теперь дисперсию, показывающую, насколько энергия может отклоняться от своего среднего значения. По определению, дисперсия

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (2.4.17)$$

Среднее значение квадрата энергии системы определяется соотношением

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-E_n/kT} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z. \quad (2.4.18)$$

Так как

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z &= \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) = \\ &= \left(kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)^2 + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) = \langle E \rangle^2 + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle, \end{aligned} \quad (2.4.19)$$

то

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle. \quad (2.4.20)$$

Чтобы понять, насколько это малая величина, рассмотрим идеальный одноатомный газ. Для него, как указывалось ранее,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu RT,$$

где $R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная. Поэтому

$$\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle} = \sqrt{\frac{2}{3\nu N_A}\langle E\rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}\langle E\rangle},$$

где $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро. Следовательно, относительное отклонение энергии от среднего значения обратно пропорционально корню из числа частиц. Для одного моля ($\nu = 1$) имеем

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E\rangle} \approx 10^{-12}.$$

Таким образом, в этом случае отклонение от среднего значения пренебрежимо мало.

2.5 Система осцилляторов II

Чтобы понять, как работает каноническое распределение, вычислим статистическую сумму системы N независимых осцилляторов, имеющих частоту ω .

Осциллятор имеет уровни энергии

$$E_{n_i} = \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right). \quad (2.5.1)$$

Поэтому для одного осциллятора статистическая сумма равна следующему выражению

$$Z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{-1}. \quad (2.5.2)$$

Покажем, что для системы, состоящей из N одинаковых независимых частей, её статистическая сумма может быть записана как $Z = Z_0^N$, если эти части различимы (могут быть пронумерованы), и $Z(N) = Z_0^N / N!$,

если нет. Здесь Z_0 обозначает статистическую сумму для отдельной части системы.

Будем доказывать это утверждение, используя метод математической индукции. Для случая, когда части различимы и $N = 1$, очевидно, что условия предложения выполняются. Предположим, что для системы из N частей условия предложения также выполнены, то есть $Z(N) = Z_0^N$. Добавим еще одну часть. Тогда в выражении для $Z(N+1)$ вместо каждого слагаемого $e^{-E_n/kT}$ появятся слагаемые $e^{-(E_n+\varepsilon_1)/kT} + e^{-(E_n+\varepsilon_2)/kT} + \dots$, где ε_i — энергетические уровни добавленной системы. Вынесем $e^{-E_n/kT}$ за скобки и получим:

$$Z(N+1) = \sum_n e^{-E_n/kT} (e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots) = Z(N)Z_0 = Z_0^{N+1}.$$

Что и требовалось доказать.

Количество вариантов пронумеровать N неразличимых объектов есть $N!$. Если считать объекты неразличимыми, то в нашем рассуждении каждое микросостояние было учтено $N!$ раз. Следовательно, если части системы не пронумерованы, то полученное нами выражение надо разделить на $N!$.

Так как в рассматриваемом случае осцилляторы различимы, то полная статистическая сумма просто равна произведению статистических сумм всех осцилляторов:

$$Z(N) = Z_0^N. \quad (2.5.3)$$

Поэтому свободная энергия системы осцилляторов определяется соотношением

$$F = -kT \ln Z(N) = -NkT \ln Z_0 = NkT \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]. \quad (2.5.4)$$

Так как внутренняя энергия связана со свободной энергией формулой $E = F + TS$, то, используя (2.4.14), имеем

$$\begin{aligned} E &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N = \\ &= -NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right). \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

Теперь вычислим теплоемкость системы:

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_N = Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \left[\operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{-2}. \quad (2.5.6)$$

Полученные формулы (2.5.5), (2.5.6), естественно, совпадают с формулами (2.3.8), (2.3.14). Энтропия системы определяется формулой, совпадающей с (2.3.10):

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N = \frac{N\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) - Nk \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]. \quad (2.5.7)$$

На примере рассмотренного частного случая мы убедились, что в смысле статистического предельного перехода вероятность нахождения системы в определенном состоянии, вычисленная с помощью микроканонического распределения, совпадает с вероятностью, вычисленной с помощью канонического распределения (см. (2.4.15)). Действительно, для микроканонического распределения

$$W_n(E) = e^{-S(E)/k} = \left[\frac{E/N\hbar\omega + 1/2}{E/N\hbar\omega - 1/2} \right]^{-E/\hbar\omega} \left[\left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]^{-N/2}, \quad (2.5.8)$$

а для канонического распределения

$$W_n(T) = \frac{e^{-E(T)/kT}}{Z(T)} = \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^N \exp \left[-\frac{N\hbar\omega}{2kT} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]. \quad (2.5.9)$$

Нетрудно проверить, что если в (2.5.8) выразить энергию через температуру, используя (2.5.5), то в результате получится формула (2.5.9).

В рассмотренной задаче фактически построена простейшая модель для вычисления вклада кристаллической решетки в теплоемкость твердого тела (*модель Эйнштейна*). Поскольку ядра решетки пространственно локализованы, то предположение об их различимости является вполне обоснованным. Тем более, что с помощью туннельного микроскопа¹² их можно видеть и даже пометить примесями заданную точку кристалла.

Так как ядра решетки представляют собой трехмерные осцилляторы, то в полученных формулах следует произвести замену $N \rightarrow 3N$, и считать, что N — число ядер решетки в образце. При высоких температурах рассмотренная модель дает $C_V = 3Nk$ — закон Дюлонга и Пти, а при низких температурах данная модель приводит к обращению теплоемкости в нуль. Однако при низких температурах в эксперименте наблюдается не экспоненциальное убывание решеточной теплоемкости, а $C_V \sim T^3$. Этот факт находит объяснение в *теории Дебая*.¹³ Основная идея подхода Дебая состоит в том, что частоты колебаний одинаковых осцилляторов могут различаться¹⁴. Это предположение приводит к правильному поведению теплоемкости при низких температурах. Следует отметить, что формула $C_V \sim T^3$ справедлива для теплоемкости излучения абсолютно черного тела, причем при любых значениях температуры. Этот вопрос мы рассмотрим в конце курса.

Если бы осцилляторы считались неразличимыми, то

$$F = -NkT \ln(eZ_0/N) = NkT \left(\ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) + \ln \frac{N}{e} \right). \quad (2.5.10)$$

¹²G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett., **50**, 120 (1983). См. также Г. Бинниг, Г. Рорер, *Нобелевская лекция*, УФН, **154**, 261 (1988).

¹³См., например, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, М., Физматлит (2002).

¹⁴Так как атомы кристаллической решетки связаны между собой.

Теперь вычислим внутреннюю энергию:

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N = -NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right). \quad (2.5.11)$$

Следовательно, различимы осцилляторы, или нет, внутренняя энергия системы определяется одной и той же формулой (кто бы сомневался). Однако энтропия в этом случае уже не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$:

$$S_{T \rightarrow 0} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N \Big|_{T \rightarrow 0} = -Nk \ln \frac{N}{e}.$$

То есть модель, включающая в себя конечное число неразличимых осцилляторов с фиксированной частотой, не удовлетворяет третьему началу термодинамики.

2.6 Система ротаторов

Рассмотрим теперь модель, в которой фигурируют невзаимодействующие ротаторы, имеющие момент инерции I . Как известно из курса квантовой механики, гамильтониан ротатора имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (2.6.1)$$

Спектр этого гамильтониана определяется формулой

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad (2.6.2)$$

где l — целые неотрицательные числа. Имеет место $2l+1$ кратное вырождение по так называемому магнитному квантовому числу. Поэтому статистическая сумма для одиночного ротатора записывается следующим образом:

$$Z_0 = \sum_n e^{-E_n/kT} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IkT} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IkT}. \quad (2.6.3)$$

Средняя энергия ротатора определяется одной из формул

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_0 = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_0, \quad (2.6.4)$$

или

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{2IZ_0} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)l(l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IkT}. \quad (2.6.5)$$

При низких температурах ($\hbar^2/2IkT \gg 1$) основной вклад дает только первый член ряда (2.6.5), то есть

$$\langle E \rangle \approx \frac{3\hbar^2}{I} e^{-\hbar^2/IkT}. \quad (2.6.6)$$

При высоких температурах ($\hbar^2/2IkT \ll 1$) перейдем в формуле (2.6.3) от суммирования к интегрированию по переменной $z = \hbar^2 l(l+1)/2IkT$:

$$Z_0 = \frac{2IkT}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-z} dz = \frac{2IkT}{\hbar^2}. \quad (2.6.7)$$

Средняя энергия ротатора в этом случае вычисляется по формуле (2.6.4), которая дает

$$\langle E \rangle \approx kT. \quad (2.6.8)$$

2.7 Термодинамические потенциалы

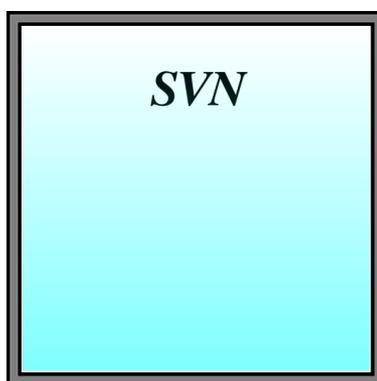
Теперь можно подвести некоторые итоги. Мы убедились, что для энергетического описания термодинамических систем можно использовать не только внутреннюю энергию, существование которой постулируется первым началом термодинамики, но и свободную энергию. Внутренняя энергия, как было установлено, является функцией энтропии, объема и числа частиц $E = E(S, V, N)$. Поэтому

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.7.1)$$

откуда следует, что

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.7.2)$$

Система, для которой пригодно такое описание, изображена на рисунке.



Свободная энергия получается из внутренней преобразованием Лежандра

$$F = E - TS, \quad (2.7.3)$$

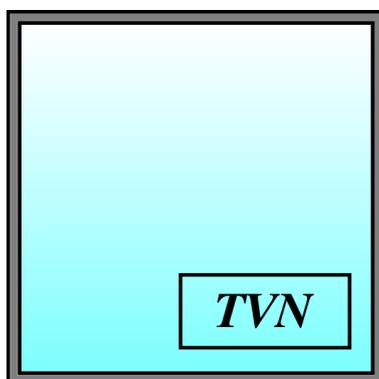
поэтому свободная энергия является функцией температуры, объема и числа частиц $F(T, V, N)$:

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (2.7.4)$$

Из соотношения (2.7.4) следует, что

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (2.7.5)$$

Система, для которой пригодно такое описание, изображена на рисунке.



Кроме приведенных выше термодинамических потенциалов можно использовать и другие. Термодинамический потенциал — однозначная функция равновесного состояния термодинамической системы. Его явный вид порождает уравнение состояния. Выбор того или иного потенциала связан с тем, через какие переменные мы хотим описывать состояние системы¹⁵.

Используя преобразование Лежандра, можно получить термодинамический потенциал, который называется энтальпия (тепловая функция)

$$H = E + PV. \quad (2.7.6)$$

Этот потенциал является функцией энтропии, давления и числа частиц $H = H(S, P, N)$. Поэтому

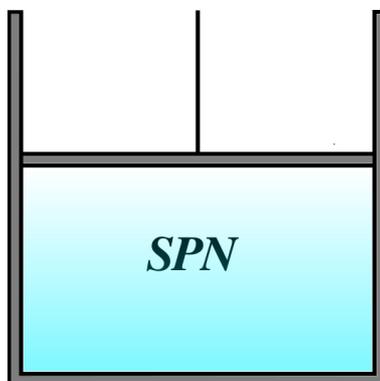
$$dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN. \quad (2.7.7)$$

Следовательно,

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}. \quad (2.7.8)$$

¹⁵Поэтому, например, $E(S, V, N)$ — потенциал, а $E(T, V, N)$, хотя и является функцией состояния, потенциалом не является.

Система, для которой пригодно такое описание, изображена на рисунке.



Другой термодинамический потенциал, определяемый соотношением

$$G = E + PV - TS = F + PV, \quad (2.7.9)$$

носит название потенциал Гиббса (свободная энергия в смысле Гиббса).

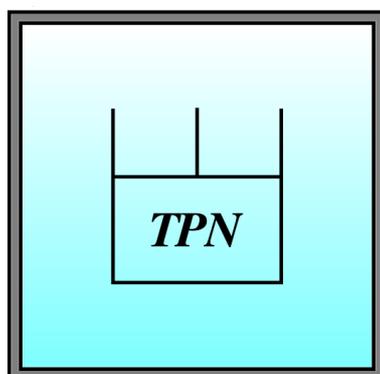
Он является функцией температуры, давления и числа частиц, то есть $G = G(T, P, N)$. Поэтому

$$dG = dF + PdV + VdP = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (2.7.10)$$

Следовательно,

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (2.7.11)$$

Система, для которой пригодно такое описание, изображена на рисунке.



Все параметры, описывающие состояние системы, можно разбить на два типа: интенсивные, характеризующие состояния системы в целом, например, давление P , температура T или химический потенциал μ , и аддитивные, пропорциональные числу частиц. Это энергия E , энтропия S , объем V . Введем удельную энтропию $s = S/N$ и удельный объем $v = V/N$ — значения энтропии и объема, приходящиеся на одну частицу. Тогда

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN = N(-sdT + vdP) + \mu dN. \quad (2.7.12)$$

Параметры s, v явно интенсивные. А потенциал Гиббса явно аддитивен, вследствие чего должен иметь вид $G = N(G/N) = Ng$, где $g = g(T, P)$ — удельный потенциал Гиббса. Поэтому

$$dG = N(-sdT + vdP) + \mu dN = Ndg + gdN. \quad (2.7.13)$$

Так как $g(T, P)$ зависит только от интенсивных параметров, то из (2.7.13) с необходимостью следует, что

$$g \equiv \mu, \quad dg \equiv d\mu = -sdT + vdP. \quad (2.7.14)$$

Таким образом, $G = \mu N$, то есть удельный потенциал Гиббса равен химическому потенциалу системы. Еще раз напомним, что химический потенциал показывает, на какую величину изменяется энергия системы при добавлении к ней одной частицы. При этом подразумевается, что частица добавляется при фиксированных значениях энтропии и объема системы, то есть без совершения системой механической работы ($dV = 0$) и передачи тепла извне ($\delta Q = TdS = 0$).

Очевидно, что если $\mu < 0$, то добавление частицы уменьшает энергию системы. То есть в системе имеет место эффективное притяжение частиц. Если же $\mu > 0$, то добавление частицы увеличивает энергию системы. То есть в системе есть эффективное отталкивание.

Рассмотрим две термодинамические системы, находящиеся в контакте. При этом будем считать, что системы могут обмениваться не только теплом, но и структурными компонентами, то есть частицами. Как было установлено, равенство температур систем свидетельствует об их тепловом динамическом равновесии. Однако если системы могут обмениваться частицами, то равенства их температур недостаточно для установления равновесного состояния. Для того, чтобы системы находились в равновесии, также необходимо, чтобы в течение одного и того же времени число частиц, уходящих из первой системы во вторую, в среднем равнялось числу частиц, уходящих из второй системы в первую.

Ясно, что условием динамического равновесия по числу частиц является равенство химических потенциалов обеих систем. Это понятно из физического смысла химического потенциала, который обсуждался выше. Так же как температура, химический потенциал — интенсивный параметр, характеризующий состояние системы в целом. Поток частиц из системы с большим значением химического потенциала в систему с меньшим значением химического потенциала в среднем будет больше, чем обратный. Поэтому термодинамический потенциал, который пригоден для описания термодинамической системы с переменным числом частиц, должен быть функцией не числа частиц, а химического потенциала. Получим такой потенциал, используя преобразование Лежандра

$$\Omega = F - \mu N = E - TS - \mu N. \quad (2.7.15)$$

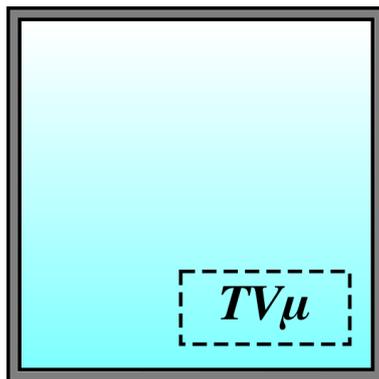
Этот потенциал носит название большой термодинамический потенциал. Он является функцией температуры, объема и химического потенциала, то есть $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$. Поэтому

$$d\Omega = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (2.7.16)$$

Следовательно,

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (2.7.17)$$

Система, для которой пригодно такое описание, изображена на рисунке.



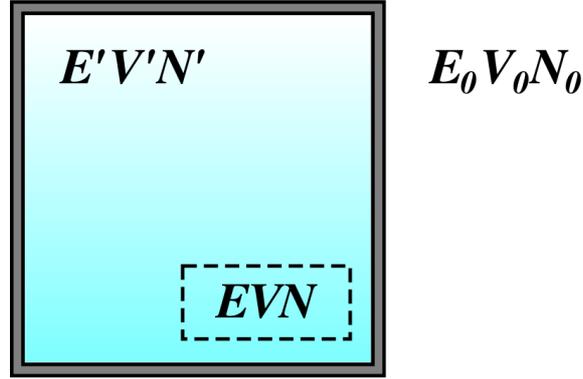
Выясним физический смысл потенциала Ω . По определению,

$$\Omega = F - \mu N = G - PV - \mu N. \quad (2.7.18)$$

Поскольку потенциал Гиббса $G = \mu N$, то $\Omega = -PV$, то есть большой термодинамический потенциал равен произведению давления в системе на ее объем, взятому с обратным знаком.

2.8 Большое каноническое распределение

Для изучения систем с нефиксированным числом частиц рассмотрим очень большой термостат, а внутри него выделим небольшой объем с воображаемыми стенками (проще всего представить себе этот объем как дырявую банку: размеры сохраняются, а количество частиц внутри — нет). Таким образом, выделенная нами подсистема не является замкнутой, то есть число частиц в ней может меняться (см. рисунок).



Выведем аналог канонического распределения для исследуемой модели. Очевидно, что вероятность состояния будет зависеть от числа частиц в рассматриваемой подсистеме.

Как и при выводе канонического распределения, введем следующие обозначения: параметры, относящиеся к маленькому объему, то есть к изучаемой нами системе, никак выделяться не будут; параметры, относящиеся к внутренности большого термостата без маленького объема, будут обозначаться штрихами; величины, относящиеся ко всей внутренности большого термостата, будут иметь индекс «0». Тогда

$$E_0 = E'(N') + E(N), \quad N_0 = N' + N, \quad (2.8.1)$$

$$S_0(E_0, N_0) = S'(E', N') + S(E, N). \quad (2.8.2)$$

$$S_0(E_0, N_0) = k \ln \Gamma_0(E_0, N_0), \quad (2.8.3)$$

$$S'(E', N') = k \ln \Gamma'(E', N'), \quad S(E, N) = k \ln \Gamma(E, N).$$

Так как энергия системы внутри термостата определяется энергией выделенной системы и энергией собственно термостата, то вероятность состояния определяется теперь двумя наборами квантовых чисел: квантовы-

ми числами нашей системы n и квантовыми числами собственно термостата n_T :

$$W_{n,n_T} = \frac{\Delta(E_0 - E_n(N) - E_{n_T}(N'))}{\Gamma_0(E_0, N_0)}. \quad (2.8.4)$$

Обозначим через $W_{n,N}$ вероятность нахождения системы в состоянии, характеризуемом набором квантовых чисел n , при наличии в выделенном объеме N частиц. Просуммировав по всем квантовым числам термостата n_T , считая, что значение N' фиксировано, мы получим распределение вероятностей для выделенной системы:

$$W_{n,N} = \frac{1}{\Gamma_0(E_0, N_0)} \sum_{n_T(N'=\text{const})} \Delta(E_0 - E_n(N) - E_{n_T}(N')) = \frac{\Gamma'(E_0 - E_n(N))}{\Gamma_0(E_0, N_0)}. \quad (2.8.5)$$

Из этой формулы и определения энтропии (см. (2.8.3)) следует, что

$$W_{n,N} = e^{-S_0(E_0, N_0)/k} e^{S'(E_0 - E_n(N), N')/k}. \quad (2.8.6)$$

Прежде чем двигаться дальше, отметим, что из (2.8.1) вытекают соотношения

$$E_0 = \langle E' \rangle + \langle E \rangle, \quad N_0 = \langle N' \rangle + \langle N \rangle. \quad (2.8.7)$$

Используя эти соотношения, можно записать

$$\begin{aligned} E_0 - E_n(N) &= \langle E' \rangle + (\langle E \rangle - E_n(N)), \\ N' &= N_0 - N = \langle N' \rangle + (\langle N \rangle - N). \end{aligned} \quad (2.8.8)$$

Поэтому в показателе второй экспоненты

$$S'(E_0 - E_n(N), N') = S'(\langle E' \rangle + (\langle E \rangle - E_n(N)), \langle N' \rangle + (\langle N \rangle - N)). \quad (2.8.9)$$

Считая, что $\langle E' \rangle \gg (\langle E \rangle - E_n(N))$ и $\langle N' \rangle \gg (\langle N \rangle - N)$, разложим функцию S' , определяемую уравнением (2.8.9), в ряд Тейлора. Пренебрегая членами порядка малости выше первого, и учитывая, что объем выделенной

подсистемы фиксирован, получаем

$$\begin{aligned} S'(E_0 - E_n(N), N') &\approx \\ &\approx S'(\langle E' \rangle, \langle N' \rangle) + \frac{\partial S'}{\partial \langle E' \rangle} (\langle E \rangle - E_n(N)) + \frac{\partial S'}{\partial \langle N' \rangle} (\langle N \rangle - N). \end{aligned} \quad (2.8.10)$$

Поскольку (см. (1.3.4), (1.3.5))

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \\ \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}, \end{aligned}$$

имеем в смысле статистического предельного перехода

$$\frac{\partial S'}{\partial \langle E' \rangle} = \frac{1}{T'} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S'}{\partial \langle N' \rangle} = -\frac{\mu'}{T'} = -\frac{\mu}{T}, \quad (2.8.11)$$

так как в равновесном состоянии температура термостата и его химический потенциал равны соответственно температуре и химическому потенциалу выделенной подсистемы. Очевидно, что

$$\begin{aligned} S_0(E_0, N_0) &= \langle S'(E', N') \rangle + \langle S(E, N) \rangle = \\ &= S'(\langle E' \rangle, \langle N' \rangle) + S(\langle E \rangle, \langle N \rangle). \end{aligned} \quad (2.8.12)$$

После соответствующей перегруппировки членов в показателях экспонент получаем окончательное выражение для вероятности нахождения системы в состоянии n :

$$W_{n,N} = e^{(\langle E \rangle - TS(\langle E \rangle, \langle N \rangle) - \mu \langle N \rangle) / kT} e^{(-E_n(N) + \mu N) / kT}. \quad (2.8.13)$$

Учитывая определение большого термодинамического потенциала (2.7.15)

$$\Omega = E - TS - \mu N,$$

выражение (2.8.13) можно переписать так:

$$W_{n,N} = e^{\Omega/kT} e^{-(E_n(N) - \mu N)/kT}. \quad (2.8.14)$$

Первый множитель в (2.8.14) должен обеспечивать условие нормировки

$$\sum_{n,N} W_{n,N} = 1. \quad (2.8.15)$$

По аналогии со статистической суммой системы, введенной для канонического распределения, введем большую статистическую сумму системы

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-E_n(N)/kT} e^{\mu N/kT}. \quad (2.8.16)$$

Очевидно, что

$$e^{\Omega/kT} = \frac{1}{\mathcal{Z}}, \quad (2.8.17)$$

то есть большой термодинамический потенциал связан с большой статистической суммой соотношением

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z} \quad (2.8.18)$$

и $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V, \mu)$.

Таким образом,

$$W_{n,N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-E_n(N)/kT} e^{\mu N/kT}. \quad (2.8.19)$$

Это распределение называется большим каноническим распределением (или каноническим распределением Гиббса с переменным числом частиц), а система, для которой оно справедливо, называется большим каноническим ансамблем.

К полученному выражению необходимо сделать важный комментарий. Так как число частиц во всем термостате на самом деле конечно, то верхний предел суммы по N в (2.8.16) должен равняться не бесконечности, а

N_0 — общему числу частиц в термостате. Формальное суммирование по N до бесконечности оправдывается тем, что мы считаем объем термостата значительно большим, чем объем выделенной подсистемы, вследствие чего можно предположить, что сумма по N до общего числа частиц в термостате, которое можно положить *любым*, практически не отличается от бесконечной суммы. При этом по умолчанию предполагается, что ряд, определяющий большую статистическую сумму, должен сходиться. Поскольку используя определение статистической суммы $Z(N)$ для системы с фиксированным числом частиц N , мы можем переписать большую статистическую сумму в виде

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z(N), \quad (2.8.20)$$

то предположение о сходимости ряда (2.8.20) сразу же приводит к существенным корреляциям между асимптотическим поведением $Z(N)$ при $N \rightarrow \infty$ и величиной и знаком химического потенциала. Фактически постулируется, что эти характеристики должны вести себя так, чтобы большая статистическая сумма существовала.

Найдем, используя большое каноническое распределение, среднее число частиц в системе:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\mu N/kT} Z(N) = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathbb{Z} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = N. \quad (2.8.21)$$

В смысле статистического предельного перехода это вполне ожидаемый результат.

Подсчитаем теперь дисперсию, показывающую, насколько число частиц может отклоняться от своего среднего значения. По определению, дисперсия

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2.$$

Среднее значение квадрата числа частиц системы определяется соотношением

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{\mu N/kT} Z(N) = \frac{k^2 T^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z}. \quad (2.8.22)$$

Так как

$$\begin{aligned} \frac{k^2 T^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z} &= k^2 T^2 \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \right)^2 + k^2 T^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \right) = \\ &= \langle N \rangle^2 + kT \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle, \end{aligned} \quad (2.8.23)$$

то дисперсия определяется формулой

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle. \quad (2.8.24)$$

Ниже мы покажем, что для классического идеального газа относительные флуктуации числа частиц $\sim N^{-1/2}$.

2.9 Энтропия по Гиббсу

Мы рассмотрели три типа статистических распределений. Как уже упоминалось, получаемые вероятности состояний, определяемые этими распределениями, дают одни и те же значения термодинамических величин (с точностью до флуктуаций), но выраженные через различные параметры. В частности, это касается и энтропии, характеризующей степень упорядоченности системы.

Однако энтропию можно определить универсальной формулой: энтропия, с точностью до постоянной Больцмана, представляет собой взятое с обратным знаком среднее от логарифма вероятности состояния, то есть выражается формулой

$$S/k = -\langle \ln W_n \rangle = - \sum_n W_n \ln W_n. \quad (2.9.1)$$

Проверим это для рассмотренных статистических распределений.

В случае микроканонического распределения вероятность определяется формулой (2.1.5), в соответствии с которой

$$W_n = \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma(E)}.$$

При этом выражение (2.9.1) принимает вид

$$S = -k \sum_n \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma(E)} \left(-\ln \Gamma(E) + \ln (\Delta(E - E_n)) \right). \quad (2.9.2)$$

Так как функция $\Delta(E - E_n)$ принимает значения либо нуль, либо единица, то в обоих случаях $\Delta(E - E_n) \ln (\Delta(E - E_n))$ обращается в нуль. Поэтому

$$S = k \sum_n \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma(E)} \ln \Gamma(E) = k \ln \Gamma(E). \quad (2.9.3)$$

Таким образом, выражение (2.9.3) совпадает с формулой (2.1.6), определяющей энтропию для микроканонического распределения.

В случае канонического распределения вероятность определяется формулой (2.4.13), то есть

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT}.$$

Поэтому для (2.9.1) получаем

$$S = k \sum_n \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} (\ln Z + E_n/kT) = k \ln Z + \langle E \rangle / T = \frac{\langle E \rangle - F}{T}. \quad (2.9.4)$$

Действительно, так как $\langle E \rangle$ — средняя энергия системы, а в смысле статистического предельного перехода $\langle E \rangle = F + TS$, где $F = -kT \ln Z$ — свободная энергия, то (2.9.4) определяет энтропию для канонического распределения. Для большого канонического распределения выкладки абсолютно аналогичны.

Определение энтропии (2.9.1) может служить аксиомой при построении статистических распределений. Именно так поступают в формализме *квантовой статистики*. Еще раз подчеркнем: основная идея подхода Гиббса, на котором основана современная статистическая физика, состоит в том, что равновесное состояние, в которое стремится перейти термодинамическая система, реализуется, если ему соответствует наибольшее число квантовомеханических состояний. Математическим условием, определяющим равновесное состояние, является максимально возможное значение энтропии при фиксированном значении того или иного термодинамического потенциала. Так, если фиксировано среднее значение энергии системы, условие максимума энтропии приводит к каноническому распределению Гиббса. Докажем это.

Пусть W_n — вероятность нахождения системы в микроскопическом состоянии с энергией E_n . Функция распределения нормирована условиями

$$\sum_n W_n = 1, \quad (2.9.5)$$

$$\langle E \rangle = \sum_n W_n E_n = E = \text{const}. \quad (2.9.6)$$

Энтропия системы определена как

$$S = -k \sum_n W_n \ln W_n. \quad (2.9.7)$$

Найдем условный экстремум выражения (2.9.7) при выполнении условий (2.9.5), (2.9.6). С этой целью воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа.

Введем функцию

$$\mathcal{S}/k = - \sum_n W_n \ln W_n + (\alpha + 1) \left(\sum_n W_n - 1 \right) - \beta \left(\sum_n W_n E_n - E \right), \quad (2.9.8)$$

где α, β — неопределенные множители. Найдем вариацию функции \mathcal{S}/k и приравняем ее нулю:

$$-\ln W_n + \alpha - \beta E_n = 0. \quad (2.9.9)$$

Следовательно,

$$W_n = e^\alpha e^{-\beta E_n}. \quad (2.9.10)$$

Условие нормировки (2.9.5) позволяет найти e^α . В результате получаем

$$W_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}. \quad (2.9.11)$$

В этом выражении величина β определяется из соотношения (2.9.6). То есть параметр β выбирается таким образом, чтобы имела место нормировка (2.9.6). Сравнивая выражение для распределения Гиббса (2.4.13) с соотношением (2.9.10), мы приходим к выводу, что с точностью до постоянной Больцмана k параметр β имеет смысл обратной температуры¹⁶:

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Следовательно,

$$W_n = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}, \quad (2.9.12)$$

что и требовалось доказать.

Теперь рассмотрим еще один «вывод» канонического распределения, основанный на явном использовании статистического предельного перехода. Повторяя рассуждения раздела 2.2, разделим рассматриваемую систему на две подсистемы и перейдем к аддитивному приближению для ее

¹⁶То есть в математическом смысле температура представляет собой параметр, определяющий нормировку вероятностного распределения. Для систем с переменным числом частиц возникает дополнительный параметр, определяющий нормировку, — химический потенциал.

энергии, то есть заменим (2.2.1) на (2.2.2). При этом

$$W_n(E) = W_{n_1}(E_1)W_{n_2}(E_2). \quad (2.9.13)$$

Поскольку

$$W_n(E) = \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma(E)},$$

и

$$\Gamma(E) = \Gamma(E_1)\Gamma(E_2),$$

то из (2.9.13) следует, что

$$\Delta(E - E_n) = \Delta(E_1 - E_{n_1} + E_2 - E_{n_2}) = \Delta(E_1 - E_{n_1})\Delta(E_2 - E_{n_2}). \quad (2.9.14)$$

Таким образом, функция $\Delta(x)$ удовлетворяет соотношению

$$\Delta(x_1)\Delta(x_2) = \Delta(x_1 + x_2). \quad (2.9.15)$$

Как хорошо известно, это функциональное уравнение имеет решение¹⁷

$$\Delta(x) = e^{\beta x},$$

где $\beta = \text{const}$. Следовательно,

$$\Delta(E - E_n) = e^{\beta E} e^{-\beta E_n}, \quad (2.9.16)$$

а статистический вес определяется формулой

$$\Gamma(E) = e^{\beta E} \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (2.9.17)$$

В соответствии с (2.1.6) энтропия системы выражается через статистический вес следующим образом:

$$S = k \ln \Gamma(E) = k \left(\beta E + \ln \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right) \right).$$

¹⁷Сравните с экспоненциальным представлением однопараметрических подгрупп линейной группы Ли.

Поскольку (см. (2.1.8))

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

то параметр

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Таким образом, мы вновь приходим к формуле, задающей каноническое распределение Гиббса. Чтобы получить это распределение, мы модифицировали определение функции $\Delta(E - E_n)$ в соответствии с (2.9.16). То есть вне зависимости от того, какой из постулатов является первичным, мы всегда получаем то, что нужно.

Прежде чем перейти к приложениям описанного формализма для описания простейшей (но крайне важной) термодинамической системы — идеального газа, еще раз подчеркнем, что статистические распределения играют при изучении систем многих частиц такую же роль, как уравнения Максвелла в классической электродинамике. Они представляют собой адекватное математическое описание закономерностей, наблюдаемых экспериментально¹⁸.

¹⁸При описании математического аппарата статистической физики мы использовали элементарный подход. Результаты, рассмотренные нами, могут быть выведены как следствия более слабых аксиом. При этом требуются достаточно сложные математические конструкции, в частности, требуется привлечение понятия вероятностной меры. Такой подход использован, например, в монографии: Д. Рюэль, *Статистическая механика*, М., Мир (1971).

Глава 3

Идеальный газ

3.1 Классический идеальный газ

Рассмотрим идеальный газ, то есть термодинамическую систему, в которой потенциальная энергия взаимодействия составляющих ее частиц пренебрежимо мала по сравнению с их кинетической энергией. Постулируем, что частицы (молекулы) идеального газа неразличимы. Поэтому, в отличие от случая, когда объекты системы считаются различимыми, статистическая сумма системы N частиц $Z(N)$ будет равна не Z_0^N , как это было при рассмотрении системы осцилляторов, моделировавших решетку кристалла, а

$$Z(N) = \frac{Z_0^N}{N!}. \quad (3.1.1)$$

При этом большая статистическая сумма системы имеет вид

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(Z_0 e^{\mu/kT} \right)^N = \exp \left(e^{\mu/kT} Z_0 \right). \quad (3.1.2)$$

С учетом определения $\Omega = -kT \ln \mathcal{Z}$, имеем

$$\Omega = -kT Z_0 e^{\mu/kT}. \quad (3.1.3)$$

Статистическая сумма для одной частицы Z_0 от μ не зависит. Поэтому

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = Z_0 e^{\mu/kT}. \quad (3.1.4)$$

Используя формулы (3.1.2) и (3.1.4), находим, что большая статистическая сумма идеального газа равна следующему выражению:

$$\mathbb{Z} = e^N. \quad (3.1.5)$$

Соответственно, большой термодинамический потенциал в рассматриваемом случае равен $\Omega = -kT \ln(e^N) = -NkT$. Так как $\Omega = -PV$, то уравнение состояния классического идеального газа имеет вид

$$PV = NkT. \quad (3.1.6)$$

Таким образом, мы получили уравнение Клапейрона–Менделеева. Необходимо подчеркнуть, что при выводе этого уравнения не использовался явный вид статистической суммы Z_0 . Поэтому оно применимо как к одноатомным, так и к многоатомным идеальным газам.

Оценим относительные флуктуации числа частиц $\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}/\langle N\rangle$ для классического идеального газа. Напомним, что относительные флуктуации энергии для идеального одноатомного газа $\sim N^{-1/2}$. В смысле статистического предельного перехода $\langle N\rangle = N$, откуда (см. (2.8.24))

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N\rangle = Z_0 e^{\mu/kT} = \langle N\rangle. \quad (3.1.7)$$

Следовательно, относительные флуктуации числа частиц для идеального газа

$$\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}/\langle N\rangle \sim N^{-1/2}.$$

То есть они имеют тот же порядок, что и относительные флуктуации энергии.

Статистическая сумма Z_0 задает нормировку распределения Гиббса для одной молекулы идеального газа, и вероятность нахождения частицы в состоянии p определяется формулой

$$W_p = \frac{1}{Z_0} e^{-\varepsilon_p/kT}, \quad (3.1.8)$$

в которой ε_p — энергия молекулы в этом состоянии. Используя (3.1.4), получаем

$$W_p = \frac{1}{\langle N \rangle} e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}, \quad (3.1.9)$$

откуда следует условие нормировки

$$\sum_p^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} = \langle N \rangle. \quad (3.1.10)$$

Соотношение (3.1.10) можно рассматривать как уравнение для нахождения химического потенциала газа μ .

Очевидно, что $e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}$ имеет смысл числа молекул (точнее, среднего числа молекул) идеального газа, находящихся в квантовом состоянии p . Таким образом, мы имеем распределение молекул по энергии

$$\langle n_p \rangle = e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}, \quad (3.1.11)$$

в котором химический потенциал μ определен соотношением (3.1.10). Величины $\langle n_p \rangle$ называются средними числами заполнения, а распределение (3.1.11) называется распределением Больцмана.

К обсуждению этого распределения мы вернемся позднее. А теперь проверим, хорошо ли мы все сделали. Рассмотрим идеальный газ с фиксированным числом частиц. Энергия идеального газа не зависит от объема и $E = E(T)$. Для энтропии имеем

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV, \quad (3.1.12)$$

откуда следует, что

$$dS = \left(\frac{dE}{dT} \right) \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}. \quad (3.1.13)$$

Для одноатомного газа $E = \frac{3}{2}NkT$. Поэтому

$$dS = Nk \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right). \quad (3.1.14)$$

Таким образом,

$$S = Nk \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V \right) + \text{const}. \quad (3.1.15)$$

Следовательно, при $T \rightarrow 0$, $V = \text{const}$ энтропия стремится не к нулю, а к $-\infty$, что явно противоречит третьему началу термодинамики.

Почему возникли проблемы? Молекулы газа объекты квантовые. Расчет большой канонической суммы должен осуществляться с учетом каждого энергетического уровня *всей* термодинамической системы, а не энергетических уровней *одной* частицы. Поэтому надо выяснить, какие волновые функции *всей* системы могут быть реализованы. А реализованы могут быть только те волновые функции, которые отвечают симметриям, которые присущи рассматриваемой задаче. Другими словами, волновые функции должны образовывать пространство неприводимого представления соответствующей группы симметрии.

В силу сказанного ясно, что при подсчете большой статистической суммы Z мы должны не суммировать по уровням одной частицы, то есть получать статистическую сумму Z_0 , а считать, сколько частиц может находиться на каждом энергетическом уровне системы.

3.2 Системы тождественных частиц

Постулировав тождественность частиц, мы должны рассматривать волновые функции системы частиц как элементы пространства неприводимого представления группы перестановок.

Группа перестановок N объектов — конечная группа. Ее элементы можно представить в виде двухрядных матриц

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ k_1 & k_2 & \dots & k_N \end{pmatrix}, \quad k_i = \overline{1, N}; \quad k_i \neq k_j, \quad (3.2.1)$$

причем единичный элемент — тождественная перестановка

$$P_0 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ 1 & 2 & \dots & N \end{pmatrix}, \quad (3.2.2)$$

а групповое произведение определено как результат последовательных перестановок.

В пространстве волновых функций $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$, описывающих систему N частиц ($\xi_i = (\mathbf{r}_i, \zeta_i)$ — координаты частиц с учетом спина), действие группы задается операторами P , явно унитарными относительно стандартного скалярного произведения в пространстве $L^2(\mathbf{R}^{3N}) \otimes \mathbf{C}^{2s+1}$ (s — величина спина частиц). Эти операторы определены так:

$$P\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \Psi(\xi_{k_1}, \xi_{k_2}, \dots, \xi_{k_N}). \quad (3.2.3)$$

Если частицы неразличимы, то в пространствах неприводимых представлений действие указанных операторов должно сводиться к умножению волновой функции на фазовый множитель, равный по модулю единице.

Очевидными (и наиболее важными для приложений) пространствами неприводимых представлений являются пространства симметричных Ψ_S и

антисимметричных Ψ_A волновых функций. Для этих функций

$$\begin{aligned} P\Psi_S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= \Psi_S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N), \\ P\Psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= (-1)^{n_P} \Psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N), \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

где n_P — число последовательных перестановок двух частиц, к которым сводится рассматриваемая перестановка.

Частицы, которые описываются симметричными волновыми функциями, называются бозонами, а частицы, которые описываются антисимметричными волновыми функциями, называются фермионами. В квантовой теории поля на основе принципа причинности и лоренц-инвариантности доказывается (теорема Паули), что бозоны имеют целый спин:

$$s = 0, 1, 2, \dots,$$

а фермионы — полуцелый:

$$s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$$

В квантовой механике это утверждение постулируется.

Если рассмотреть системы невзаимодействующих частиц, то Ψ_S сводятся к симметризованным, а Ψ_A — к антисимметризованным произведениям волновых функций отдельных частиц. Ясно, что вследствие принципа суперпозиции в определенном квантовом состоянии может находиться любое число бозонов, но не более одного фермиона (принцип Паули). Причем это свойство не разрушается включением взаимодействия между частицами (общий характер высказанного утверждения подтверждается в рамках квантовополевого подхода).

3.3 Идеальные квантовые газы

Статистика, определяющая распределение тождественных бозонов по энергетическим уровням системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, называется статистикой Бозе–Эйнштейна. Статистика, определяющая распределение тождественных фермионов по энергетическим уровням системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, называется статистикой Ферми–Дирака¹.

Для идеального газа (то есть газа с пренебрежимо малой энергией взаимодействия между частицами) энергию системы из N частиц можно записать в виде

$$E_{n_N} = \sum_p n_p \varepsilon_p, \quad (3.3.1)$$

где $\{\varepsilon_p\}$ — множество энергетических уровней одной частицы, а $\{n_p\}$ — набор неотрицательных целых чисел, показывающих, сколько частиц находится в квантовом состоянии p . Этот набор, очевидно, удовлетворяет условию

$$\sum_p n_p = N. \quad (3.3.2)$$

Числа n_p называются числами заполнения энергетического уровня p .

Ясно, что для фермионов n_p может принимать только два значения: 0 или 1. А для бозонов n_p может равняться любому неотрицательному целому числу 0, 1, 2

Поскольку (см. (2.8.19))

$$W_{n,N} = \frac{1}{\mathbb{Z}} e^{-E_n(N)/kT} e^{\mu N/kT},$$

¹То есть статистика Бозе–Эйнштейна допускает любое число частиц в каждом квантовом состоянии, а статистика Ферми–Дирака допускает не более одной частицы в каждом квантовом состоянии.

то вклад Z_p от каждого состояния в большую статистическую сумму равен

$$Z_p = \sum_{n_p} e^{(\mu n_p - \varepsilon_p n_p)/kT} = \sum_{n_p} \left(e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} \right)^{n_p}, \quad (3.3.3)$$

а большая статистическая сумма принимает вид²

$$\mathcal{Z} = \prod_p Z_p. \quad (3.3.4)$$

После суммирования в формуле (3.3.3), получаем для фермионов

$$Z_p^{(F)} = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}, \quad (3.3.5)$$

а для бозонов

$$Z_p^{(B)} = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} + \left(e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} \right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}}. \quad (3.3.6)$$

Равенство (3.3.6) верно, только если

$$e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} < 1, \quad (3.3.7)$$

так как иначе ряд расходится. Мы постулировали, что большая статистическая сумма должна существовать для любой системы. Поэтому ряд обязан сходиться при любых энергиях частиц, то есть неравенство, приведенное выше, должно быть выполнено при всех возможных ε_p . Функция в левой части (3.3.7) максимальна для основного уровня. Так как энергия определена с точностью до константы, то ее можно отнормировать: $p = 0 \Rightarrow \varepsilon_0 = 0$. Отсюда получаем важное ограничение для бозонов (но не для фермионов!)

$$\mu < 0. \quad (3.3.8)$$

²Элементарно доказывается методом математической индукции.

Большой термодинамический потенциал Ω связан с большой статистической суммой Z соотношением (2.8.18)

$$\Omega = -kT \ln Z,$$

а

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

Введем парциальные большие термодинамические потенциалы

$$\Omega_p = -kT \ln Z_p.$$

Тогда для среднего значения числа частиц n_p , имеющих энергию ε_p , имеем формулу

$$\langle n_p \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_p}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (3.3.9)$$

Большой термодинамический потенциал аддитивен:

$$\Omega = \sum_p \Omega_p. \quad (3.3.10)$$

Подставляя вместо Z_p соответственно $Z_p^{(F)}$ и $Z_p^{(B)}$, получаем

$$\Omega_F = -kT \sum_p \ln \left(1 + e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} \right), \quad (3.3.11)$$

$$\Omega_B = -kT \sum_p \ln \left(\frac{1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}} \right) = kT \sum_p \ln \left(1 - e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} \right). \quad (3.3.12)$$

Следовательно (см. (3.3.9)), средние числа заполнения в статистике Ферми–Дирака

$$\langle n_p^{(F)} \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} + 1}, \quad (3.3.13)$$

а в статистике Бозе–Эйнштейна

$$\langle n_p^{(B)} \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} - 1}. \quad (3.3.14)$$

Используя очевидное соотношение

$$\sum_p \langle n_p \rangle = \langle N \rangle, \quad (3.3.15)$$

мы получаем формулы для среднего числа частиц в системе:

$$\sum_p \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} + 1} = \langle N \rangle \quad \text{для фермионов,} \quad (3.3.16)$$

$$\sum_p \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} - 1} = \langle N \rangle \quad \text{для бозонов.} \quad (3.3.17)$$

Естественно, в смысле статистического предельного перехода среднее число частиц есть просто число частиц в системе N . Отклонения от среднего значения (флуктуации), как мы убедились выше, при достаточно большом числе частиц очень малы.

Формулы (3.3.16), (3.3.17) позволяют по хорошо измеряемым или вычисляемым параметрам ε_p, T, N рассчитать химический потенциал системы μ , который невозможно измерить прямыми методами, аналогичными измерению температуры с помощью термометра. Правда, уравнения для нахождения μ являются трансцендентными, но это уже техническая, а не идеологическая проблема. После того, как химический потенциал вычислен, мы уже можем определять любые интересующие нас термодинамические потенциалы системы, такие как E, S, F, Ω . В частности, средняя энергия системы, которая в смысле статистического предельного перехода равна термодинамической энергии E , определяется формулами

$$\sum_p \frac{\varepsilon_p}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} + 1} = \langle E \rangle \quad \text{для фермионов,} \quad (3.3.18)$$

$$\sum_p \frac{\varepsilon_p}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} - 1} = \langle E \rangle \quad \text{для бозонов.} \quad (3.3.19)$$

Отметим, что энтропия квантовых газов может быть выражена непосредственно через числа заполнения. Действительно, энтропия связана с большим термодинамическим потенциалом следующим образом:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \pm \frac{\partial}{\partial T} \left(kT \sum_p \ln \left(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} \right) \right). \quad (3.3.20)$$

Поэтому

$$S = k \sum_p \{ \mp (1 \mp \langle n_p \rangle) \ln(1 \mp \langle n_p \rangle) - \langle n_p \rangle \ln \langle n_p \rangle \}. \quad (3.3.21)$$

Здесь верхний знак соответствует статистике Ферми–Дирака, а нижний — статистике Бозе–Эйнштейна.

Эта формула может служить основой для получения статистик Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна. Еще раз напомним, что математическим условием, определяющим равновесное состояние, является максимально возможное значение энтропии при фиксированном значении того или иного термодинамического потенциала. По аналогии с построением, использованным в разделе 2.9, найдем условный экстремум выражения (3.3.21).

Будем считать, что числа заполнения нормированы условиями

$$\sum_p n_p = N, \quad (3.3.22)$$

$$\sum_p n_p \varepsilon_p = E. \quad (3.3.23)$$

Как и в разделе 2.9, воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа.

Введем функцию

$$\begin{aligned} \mathcal{S}/k = \sum_p \{ \mp (1 \mp n_p) \ln(1 \mp n_p) - n_p \ln n_p \} + \\ + \alpha \left(\sum_p n_p - N \right) - \beta \left(\sum_p \varepsilon_p n_p - E \right), \quad (3.3.24) \end{aligned}$$

где α, β — неопределенные множители. Найдем вариацию функции \mathcal{S}/k и приравняем ее нулю:

$$\ln \frac{1 \mp n_p}{n_p} + \alpha - \beta \varepsilon_p = 0. \quad (3.3.25)$$

Отсюда следует, что

$$n_p = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_p - \alpha} \pm 1}. \quad (3.3.26)$$

Таким образом, мы приходим к распределениям Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна. В этом выражении величины α и β определяются из соотношений (3.3.22), (3.3.23). Смысл этих постоянных очевиден:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = \frac{\mu}{kT}.$$

Таким образом, мы еще раз убедились, что в математическом смысле температура и химический потенциал представляют собой множители Лагранжа, обеспечивающие калибровку статистических распределений.

3.4 Статистика Больцмана

Формулы (3.3.13), (3.3.14)

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} \pm 1}$$

(знак «+» соответствует фермионам, а знак «−» бозонам), определяющие квантовые статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна, отличаются только знаком при единице в знаменателе. Разница между фермионами и бозонами исчезает, если отбросить эту единицу. Это можно сделать тогда, когда

$$e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} \gg 1, \quad (3.4.1)$$

причем это неравенство должно выполняться при всех ε_p . В наихудшем варианте $\varepsilon_0 = 0$, получаем $e^{-\mu/kT} \gg 1$. Отсюда имеем два условия:

$$\mu < 0 \quad \text{и} \quad |\mu| \gg kT. \quad (3.4.2)$$

При выполнении этих условий мы получаем классическую статистику Больцмана

$$\langle n_p \rangle = e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT}, \quad \sum_p e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} = \langle N \rangle, \quad (3.4.3)$$

которая справедлива, как следует из неравенства (3.4.1), если средние числа заполнения малы по сравнению с единицей, то есть $\langle n_p \rangle \ll 1$.

Соотношения (3.4.2) содержат химический потенциал системы, не измеряемый, как уже указывалось, прямыми методами. Поэтому получим условие применимости статистики Больцмана, выраженное через температуру и плотность системы.

Квантовое поведение частиц идеального газа характеризуется де-бройлевской длиной волны

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p},$$

где $p = mv$ — импульс частицы, а m — ее масса. Для того, чтобы рассматривать газ как совокупность классических объектов, необходимо отсутствие в газе квантовых корреляций. Это возможно только тогда, когда среднее расстояние между частицами много больше де-бройлевской длины волны, то есть

$$n^{-1/3} \gg \lambda.$$

где $n = N/V$ — число частиц в единице объема. Для идеального классического газа температура определяется соотношением

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2}kT,$$

то есть

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \sim \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Следовательно, условие исчезновения квантовых корреляций выглядит так:

$$T \gg \frac{n^{2/3} \hbar^2}{mk}, \quad (3.4.4)$$

Температура

$$T_{\text{deg}} = \frac{2\pi \hbar^2}{mk} \left(\frac{n}{g} \right)^{2/3}. \quad (3.4.5)$$

где g — число спиновых степеней свободы частицы, называется температурой вырождения. Таким образом, условие (3.4.4) фактически означает, что статистика Больцмана применима, когда

$$T \gg T_{\text{deg}}, \quad (3.4.6)$$

то есть необходимо, чтобы температура была высокой, а плотность газа низкой.

Оценки показывают, что отличие статистик Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака от статистики Больцмана при плотностях газа, отвечающим стандартным условиям³, начинает проявляться лишь при очень низких температурах. Например, для атмосферного воздуха температура вырождения $T_{\text{deg}} \sim 10^{-2} K$. Важным исключением является газ электронов проводимости в металлах. Вследствие большой плотности ($n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$) и малой массы электронов, для него $T_{\text{deg}} \sim 10^4 K$. То есть такой газ всегда является вырожденным при температурах ниже температур плавления металлов.

³Стандартное давление для газов равно 10^5 Па ; стандартная температура для газов равна $273,15 \text{ К}$. При этом плотность газа $n \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

3.5 Одноатомные квантовые газы

Теперь разберемся, как найти термодинамические потенциалы для одноатомного идеального газа. Индекс у чисел заполнения n_p представляет собой набор квантовых чисел, задающих энергетический уровень одной частицы. У одноатомного газа есть только степени свободы поступательного движения, то есть для задания энергии частицы достаточно знать ее импульс $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, причем энергия нерелятивистской частицы выражается через него как

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}, \quad p = |\mathbf{p}|. \quad (3.5.1)$$

Энергетические уровни вырождены по спину частиц s , число возможных спиновых состояний g определяется формулами

$$\begin{aligned} g &= 2s + 1 && \text{для массивных частиц,} \\ g &= 2 && \text{для безмассовых частиц.} \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

Рассмотрим газ массивных частиц в непроницаемом для его молекул сосуде, имеющем форму куба со стороной L . Фактически мы имеем задачу об уровнях энергии молекулы в трехмерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Как известно, в этом случае уровни энергии имеют вид

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.5.3)$$

где m — масса молекулы.

Для сосуда макроскопических размеров расстояния между уровнями очень малы. Поэтому при вычислениях заменим суммирование, в частности, в формулах (3.3.16), (3.3.17), интегрированием:

$$\sum_{n_{x,y,z}=1}^{\infty} f(n_{x,y,z}) \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^3 \int f(\mathbf{n}) d\mathbf{n}.$$

Вводя новые переменные

$$p_{x,y,z} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{x,y,z},$$

и обозначив $L^3 = V$, имеем

$$\sum_s \sum_{n_{x,y,z}=1}^{\infty} f(n_{x,y,z}) \Rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (3.5.4)$$

Переходя к сферическим координатам

$$d\mathbf{p} = p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi$$

и интегрируя по угловым переменным (от которых в подынтегральных выражениях отсутствует нетривиальная зависимость), получаем

$$\sum_s \sum_{n_{x,y,z}=1}^{\infty} f(n_{x,y,z}) \Rightarrow \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} f(p) p^2 dp. \quad (3.5.5)$$

Теперь можно вычислить нормировку распределений для идеальных одноатомных квантовых газов. Заменяя суммирование на интегрирование в соответствии с (3.5.5) в формулах (3.3.16), (3.3.17), находим среднее число частиц в системе⁴

$$N = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2 dp}{e^{(p^2/2m-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (3.5.6)$$

Переходя к интегрированию по энергии

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad d\varepsilon = \frac{p}{m} dp, \quad (3.5.7)$$

⁴Поскольку мы убедились, что с точностью до флуктуаций средние значения совпадают с функциями и параметрами состояния, понимаемыми в термодинамическом смысле, то в дальнейшем знак усреднения мы будем опускать.

имеем

$$N = \frac{gV(m)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}, \quad (3.5.8)$$

или, вводя безразмерную переменную $z = \varepsilon/kT$, получаем формулу

$$N = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{(z-\mu/kT)} \pm 1}. \quad (3.5.9)$$

Действуя аналогичным образом, для энергии газа получаем формулу

$$E = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1} = \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{(z-\mu/kT)} \pm 1}. \quad (3.5.10)$$

Для большого термодинамического потенциала (3.3.11), (3.3.12)

$$\Omega = \mp \sum_p \ln(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon_p)/kT})$$

получаем

$$\Omega = \mp \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty dz z^{1/2} \ln(1 \pm e^{\mu/kT} e^{-z}). \quad (3.5.11)$$

Проинтегрируем эту формулу по частям. В результате возникает соотношение

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{dz z^{3/2}}{e^{(z-\mu/kT)} \pm 1} = -\frac{2}{3} E. \quad (3.5.12)$$

Так как $\Omega = -PV$, то получаем уравнение состояния одноатомного идеального газа

$$PV = \frac{2}{3} E, \quad (3.5.13)$$

верную для любого одноатомного нерелятивистского газа (то есть газа, в котором закон дисперсии имеет вид $\varepsilon_p = p^2/2m$), вне зависимости от того, фермионы мы рассматриваем или бозоны.

3.6 Одноатомный больцмановский газ

Рассмотрим теперь детально статистику Больцмана (3.4.3) для одноатомного газа. Условие нормировки в рассматриваемом случае имеет вид

$$\sum_p e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} = \langle N \rangle,$$

и эквивалентно тому, что

$$e^{\mu/kT} Z_0 = N, \quad (3.6.1)$$

где Z_0 — статистическая гиббсовская сумма для одной частицы

$$Z_0 = \sum_p e^{-\varepsilon_p/kT}.$$

Переходя в этой формуле от суммирования к интегрированию, получаем

$$N = \sum_p e^{(\mu - \varepsilon_p)/kT} = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} e^{\mu/kT} \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/2mkT} dp, \quad (3.6.2)$$

или, переходя к интегрированию по безразмерной энергетической переменной

$$N = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} e^{\mu/kT} \int_0^\infty dz z^{1/2} e^{-z} = gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT}, \quad (3.6.3)$$

так как интеграл в (3.6.3) выражается через гамма-функцию и равен $\sqrt{\pi}/2$. Используя (3.6.1), убеждаемся, что статистическая сумма для больцмановского одноатомного газа

$$Z_0 = gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.6.4)$$

Аналогичные вычисления для полной энергии газа дают

$$E = \frac{gV m^{3/2} (kT)^{5/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} e^{\mu/kT} \int_0^\infty dz z^{3/2} e^{-z} = \frac{3}{2} \frac{gV m^{3/2} (kT)^{5/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} e^{\mu/kT}. \quad (3.6.5)$$

Отсюда, используя формулы (3.6.3) и (3.6.4), для одноатомного газа получаем

$$E = \frac{3}{2}NkT, \quad (3.6.6)$$

причем эта энергия обусловлена только поступательным движением молекул. Поскольку

$$PV = \frac{2}{3}E,$$

состояние такого газа определяется уравнением Клапейрона–Менделеева

$$PV = NkT.$$

Следовательно, наивное определение температуры идеального газа, как средней кинетической энергии поступательного движения его молекул, используемое в элементарной физике, вполне адекватно для классического идеального газа, так как ранее мы показали, что уравнение Клапейрона–Менделеева справедливо не только для одноатомного, но и для многоатомного газа. Теперь имеет смысл вернуться к критерию применимости Больцмановской статистики

$$e^{\mu/kT} \ll 1.$$

Из формулы (3.6.3) следует

$$T \gg T_{\text{deg}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{n}{g}\right)^{2/3},$$

что совпадает с соотношением (3.4.6), полученным из квантовомеханических соображений.

Получим теперь другие термодинамические потенциалы для одноатомного Больцмановского газа. Ранее было показано, что большая статистическая сумма определяется формулами (см. (3.1.2) и (3.1.5))

$$Z = \exp(e^{\mu/kT} Z_0) = e^N,$$

а большой термодинамический потенциал

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT Z_0 e^{\mu/kT} = -NkT.$$

Учитывая формулы (3.6.3) и (3.6.4), то есть

$$Z_0 = gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad \langle N \rangle = gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT},$$

получаем большую статистическую сумму как функцию V, T, μ — аргументов, от которых она и должна зависеть:

$$\mathcal{Z} = \exp \left(gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \right). \quad (3.6.7)$$

Соответственно, большой термодинамический потенциал

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z} = -gVkT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT}. \quad (3.6.8)$$

Свободная энергия $F = \Omega + \mu N$ равна

$$F = -NkT \left(1 - \frac{\mu}{kT} \right) = -NkT \left(1 + \ln \left(\frac{g}{n} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) \right), \quad (3.6.9)$$

где $n = N/V$ — плотность газа. Напомним, что статистика Больцмана, с помощью которой была получена формула (3.6.9), является предельным случаем статистик Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна, подразумевающих неразличимость частиц системы. Поэтому статистическая сумма для N –частичного состояния должна определяться формулой

$$Z(N) = \frac{1}{N!} Z_0^N,$$

а свободная энергия формулой

$$F = -kT \ln Z(N) = -NkT \ln \left(\frac{eZ_0}{N} \right), \quad (3.6.10)$$

в которой, учитывая статистический предельный переход, мы воспользовались для $N!$ формулой Стирлинга. Очевидно, что для одноатомного газа формулы (3.6.9) и (3.6.10) совпадают. Таким образом, предположение о неразличимости частиц дает осмысленный результат — при фиксированной плотности свободная энергия, определяемая формулой (3.6.9), прямо пропорциональна числу частиц в системе, что является требованием статистического предельного перехода.

Напомним, что в случае различимых частиц мы получали для свободной энергии представление

$$F = -NkT \ln Z_0.$$

Однако для системы независимых осцилляторов, для которой это выражение привело к разумному результату, статистическая сумма Z_0 просто не зависела ни от объема системы, ни от числа объектов в ней.

Найдем теперь потенциал Гиббса для больцмановского газа. Так как $G = F + PV$, а $PV = NkT$, то

$$\begin{aligned} G &= NkT \left\{ 1 - \ln \left(\frac{eZ_0}{N} \right) \right\} = -NkT \ln \left(\frac{Z_0}{N} \right) = \\ &= -\frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{T}{T_{\text{deg}}} \right). \end{aligned} \quad (3.6.11)$$

Поскольку большой термодинамический потенциал одноатомного классического газа определяется формулой (3.6.8)

$$\Omega(T, V, \mu) = -gVkT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT},$$

учитывая, что $\Omega = -PV$, получаем уравнение состояния идеального одноатомного классического газа в переменных T, P, μ :

$$P = kT \left(g \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \right). \quad (3.6.12)$$

Отсюда легко находится потенциал Гиббса $G = \mu N$ в «нужных» переменных:

$$G = -NkT \ln \left(\frac{gkT}{P} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right). \quad (3.6.13)$$

Рассмотрим теперь теплоемкость больцмановского газа. Теплоемкость определяется соотношением (2.3.12)

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

причем для равновесного состояния $\delta Q = TdS$. При этом (см. (1.3.4))

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

В отличие от системы осцилляторов, энтропия идеального газа зависит от объема. Поэтому теплоемкость будет зависеть от условий, при которых в систему передается тепло. Однако для идеального классического газа, как уже указывалось при элементарном рассмотрении такой системы, внутренняя энергия зависит только от температуры и мультипликативно от числа частиц. Поэтому теплоемкость при постоянном объеме можно вычислить, используя формулу

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.6.14)$$

Только от температуры зависит и энтальпия идеального газа, поскольку в силу уравнения состояния (уравнения Клапейрона–Менделеева)

$$H = E + PV = E + NkT. \quad (3.6.15)$$

Так как из приведенной выше формулы для TdS и (3.6.15) следует, что

$$TdS = dH - VdP - \mu dN, \quad (3.6.16)$$

то теплоемкость газа при постоянном давлении можно получить, используя формулу

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} + kN. \quad (3.6.17)$$

Сравнивая (3.6.14) и (3.6.17), получаем хорошо известное из курса элементарной физики соотношение Майера, справедливое как для одноатомных, так и для многоатомных газов:

$$C_P - C_V = Nk = \nu R. \quad (3.6.18)$$

Здесь $R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная, а ν — количество вещества, выраженное в молях.

Естественно, можно вычислить теплоемкость и используя свободную энергию F или потенциал Гиббса G . Однако эти потенциалы явно зависят от объема или давления соответственно, поэтому для вычисления теплоемкости нужно знать их явный вид. Для одноатомного газа мы имеем выражения (3.6.9) для F и (3.6.13) для G . Из этих формул следует, что теплоемкость одноатомного газа при постоянном давлении имеет вид (см. (2.7.11))

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} = \frac{5}{2} Nk, \quad (3.6.19)$$

а теплоемкость при постоянном объеме определяется как (см. (2.7.5))

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk. \quad (3.6.20)$$

Естественно, соотношение (3.6.18) при этом выполняется, что лишний раз демонстрирует самосогласованность термодинамического подхода.

3.7 Квантовые поправки

Теперь обсудим, как будут меняться характеристики одноатомного идеального газа при приближении к температуре вырождения, когда ± 1 в знаменателе формул для чисел заполнения в квантовых статистиках уже вносит заметный вклад.

Преобразуем

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

Применяя ко второй дроби приближенное равенство, которое верно для малых x

$$\frac{1}{1 \pm x} \approx 1 \mp x,$$

получаем первые квантовые поправки в выражении для числа частиц

$$\begin{aligned} N &= gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \left(1 \mp \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{\mu/kT} z^{1/2} e^{-2z} dz \right) = \\ &= gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \left(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{\mu/kT} \right), \end{aligned} \quad (3.7.1)$$

и для энергии

$$E = \frac{3}{2} gV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} kT e^{\mu/kT} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/kT} \right). \quad (3.7.2)$$

Учитывая, что

$$\frac{E}{N} \approx \frac{3}{2} kT \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/kT} \right), \quad (3.7.3)$$

и подставляя приближенное значение $e^{\mu/kT}$ из (3.7.1) в (3.7.3), получаем

$$E = \frac{3}{2} NkT \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{T_{\text{deg}}}{T} \right)^{3/2} \right], \quad (3.7.4)$$

где верхний знак по-прежнему соответствует фермиевской статистике, а нижний — бозевской.

Из этой формулы следует, что теплоемкость имеет вид

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \left[1 \mp \frac{1}{4} \left(\frac{T_{\text{deg}}}{T} \right)^{3/2} \right], \quad (3.7.5)$$

а давление

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = nkT \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{T_{\text{deg}}}{T} \right)^{3/2} \right]. \quad (3.7.6)$$

где

$$T_{\text{deg}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{n}{g} \right)^{2/3}.$$

— температура вырождения. Таким образом, теплоемкость бозе-газа стремится к классическому значению сверху, а теплоемкость ферми-газа — снизу. Давление же бозе-газа стремится к классическому значению снизу, а давление ферми-газа — сверху.

3.8 Вырожденный идеальный ферми-газ

Исходя из представления чисел заполнения в статистике Ферми–Дирака (3.3.13)

$$\langle n_p^{(F)} \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} + 1},$$

можно получить энергию и число частиц ферми-газа как функции химического потенциала (3.5.9), (3.5.10):

$$N = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{(z - \mu/kT)} + 1}, \quad (3.8.1)$$

$$E = \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{(z - \mu/kT)} + 1}, \quad (3.8.2)$$

где $g = 2s + 1$ — кратность вырождения по спину (для электронов $g = 2$), а $z = \varepsilon/kT$.

Рассмотрим предельный переход $kT \rightarrow 0$. Тогда

$$\frac{1}{e^{z-\mu/kT} + 1} \rightarrow \theta(\mu/kT - z) = \theta(\mu - \varepsilon), \quad (3.8.3)$$

где $\theta(x)$ — функция Хевисайда ($\theta(x) = 0, x < 0; \theta(x) = 1, x > 0$). Следовательно, при $kT \rightarrow 0$

$$N = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \theta(\mu/kT - z)z^{1/2}dz = \frac{\sqrt{2}gV(m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}, \quad (3.8.4)$$

$$E = \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \theta(\mu/kT - z)z^{3/2}dz = \mu \frac{\sqrt{2}gV(m\mu)^{3/2}}{5\pi^2\hbar^3}, \quad (3.8.5)$$

Действительно, при предельном переходе (3.8.3) получаем

$$\begin{aligned} \int_0^\infty z^{1/2}\theta(\mu/kT - z)dz &= \int_0^{\mu/kT} z^{1/2}dz = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2}, \\ \int_0^\infty z^{3/2}\theta(\mu/kT - z)dz &= \int_0^{\mu/kT} z^{3/2}dz = \frac{2}{5} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{5/2}, \end{aligned} \quad (3.8.6)$$

и температура в формулах для числа частиц и энергии системы сокращается.

Соотношение (3.8.4) позволяет найти химический потенциал ферми-газа при нулевой температуре $\mu_0 = \mu(T = 0)$, который является решением уравнения ($n = N/V$)

$$n = \frac{\sqrt{2}g(m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (3.8.7)$$

В результате получаем

$$\mu_0 = \left(\frac{3n\pi^2\hbar^3}{\sqrt{2}gm^{3/2}}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{(2g^2)^{1/3}m} (3n\pi^2)^{2/3}. \quad (3.8.8)$$

Величина μ_0 имеет размерность энергии. При нулевой температуре частицы ферми-газа занимают все квантовые энергетические уровни от основного до μ_0 (см. рисунок). Величину μ_0 обычно называют энергией Ферми и обозначают $\mu_0 = \varepsilon_F$. Для фермионов со спином $1/2$, когда $g = 2$, в частности, для электронов, энергия Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3}. \quad (3.8.9)$$

То есть в импульсном пространстве при $T = 0$ все электроны находятся внутри сферы Ферми с радиусом

$$p_F = \hbar (3n\pi^2)^{1/3}. \quad (3.8.10)$$

Из соотношений (3.8.4), (3.8.5) получаем

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0. \quad (3.8.11)$$

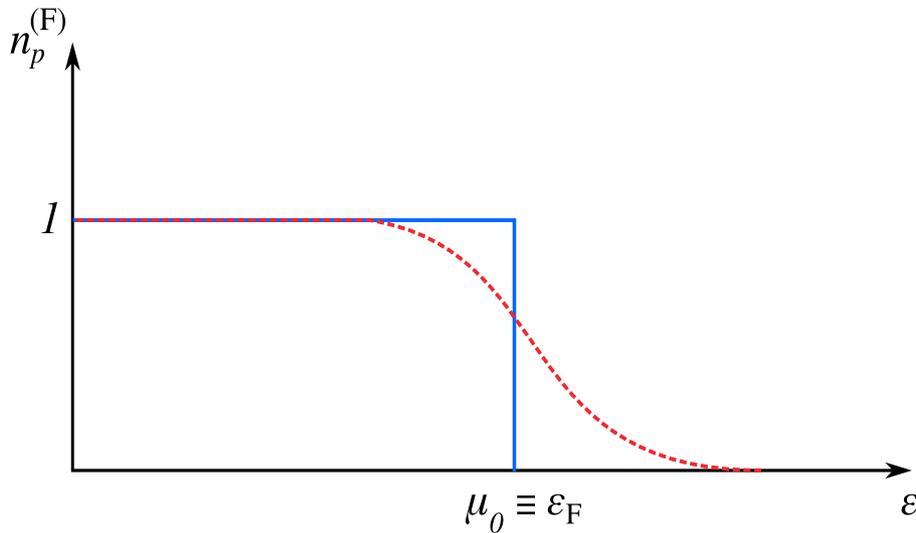


Рис. 3.1: Синим показано поведение чисел заполнения полностью вырожденного ферми-газа. Красный пунктир иллюстрирует размытие фермиевской ступеньки при повышении температуры.

Чтобы определить давление P ферми-газа при стремлении температуры к нулю, воспользуемся соотношением (3.5.13), справедливым для любого одноатомного нерелятивистского идеального газа:

$$PV = \frac{2}{3}E.$$

Отсюда

$$P = \frac{2}{5}n\mu_0 \sim n^{5/3}. \quad (3.8.12)$$

Таким образом, ферми-газ даже при нулевой температуре имеет конечные энергию и давление.

Получим асимптотические разложения интегралов, выражающих число частиц и энергию газа при низких температурах, то есть считая, что $kT/\mu \ll 1$. Представим выражение (3.8.1) для N в виде

$$N = \frac{3}{2}N \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^{(z-\mu/kT)} + 1} \quad (3.8.13)$$

и возьмем интеграл по частям:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^{(z-\mu/kT)} + 1} = \frac{2}{3} \frac{z^{3/2}}{e^{(z-\mu/kT)} + 1} \Big|_0^{\infty} + \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} e^{(z-\mu/kT)} dz}{(e^{(z-\mu/kT)} + 1)^2}. \quad (3.8.14)$$

Так как подстановка обнуляется, то вводя новую переменную интегрирования

$$x = \frac{1}{2} \left(z - \frac{\mu}{kT} \right),$$

получаем

$$N = N \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_{-\mu/(2kT)}^{\infty} \frac{(1 + 2kTx/\mu)^{3/2}}{2 \operatorname{ch}^2 x} dx. \quad (3.8.15)$$

Так как на нижнем пределе подынтегральное выражение имеет порядок $e^{-\mu/kT}$, то с точностью до экспоненциально малых членов можно перейти

к интегрированию по всей числовой прямой. То есть можно считать, что

$$N = N \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(1 + 2kTx/\mu)^{3/2}}{2 \operatorname{ch}^2 x} dx. \quad (3.8.16)$$

Аналогичная процедура, проведенная для интеграла (3.8.2), дает

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{5/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(1 + 2kTx/\mu)^{5/2}}{2 \operatorname{ch}^2 x} dx. \quad (3.8.17)$$

Разложение числителя подынтегральной функции по степеням $2kTx/\mu$ с последующим почленным интегрированием дает искомый асимптотический ряд, причем, так как интегрирование идет в симметричных пределах, то необходимо учитывать только четные члены. Поскольку

$$(1 + z)^\alpha = 1 + \alpha z + \frac{1}{2} \alpha(\alpha - 1) z^2 + \dots,$$

то

$$N = N \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{(1 + 3/2(kT/\mu)^2 x^2 + \dots)}{2 \operatorname{ch}^2 x} dx, \quad (3.8.18)$$

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{(1 + 15/2(kT/\mu)^2 x^2 + \dots)}{2 \operatorname{ch}^2 x} dx. \quad (3.8.19)$$

Интегралы

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{2n} dx}{\operatorname{ch}^2 x} = (-1)^{n+1} (1 - 2^{1-2n}) \pi^{2n} B_{2n}, \quad (3.8.20)$$

где B_{2n} — числа Бернулли:

$$B_0 = 1, \quad B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = \frac{1}{42}, \quad \dots \quad (3.8.21)$$

Оставляя в разложении только первые два члена, получаем

$$N = N \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}, \quad (3.8.22)$$

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (3.8.23)$$

Выражаем μ из равенства (3.8.22), учитывая малость параметра kT/μ :

$$\mu \approx \mu_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}^{-2/3} \approx \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (3.8.24)$$

Подставляем (3.8.24) в (3.8.23), сохраняя только члены, квадратичные по kT/μ_0 :

$$E \approx \frac{3}{5} N \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (3.8.25)$$

Окончательно,

$$E \approx \frac{3}{5} N \mu_0 \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (3.8.26)$$

Полученное выражение позволяет найти теплоемкость системы при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \approx \frac{\pi^2}{2} N k \left(\frac{kT}{\mu_0} \right), \quad (3.8.27)$$

которая при низких температурах растет линейно.

Чтобы найти давление, воспользуемся уравнением состояния

$$P = \frac{2E}{3V} \approx \frac{2}{5} n \mu_0 \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (3.8.28)$$

Поведение теплоемкости и давления ферми-газа изображено на рисунках.

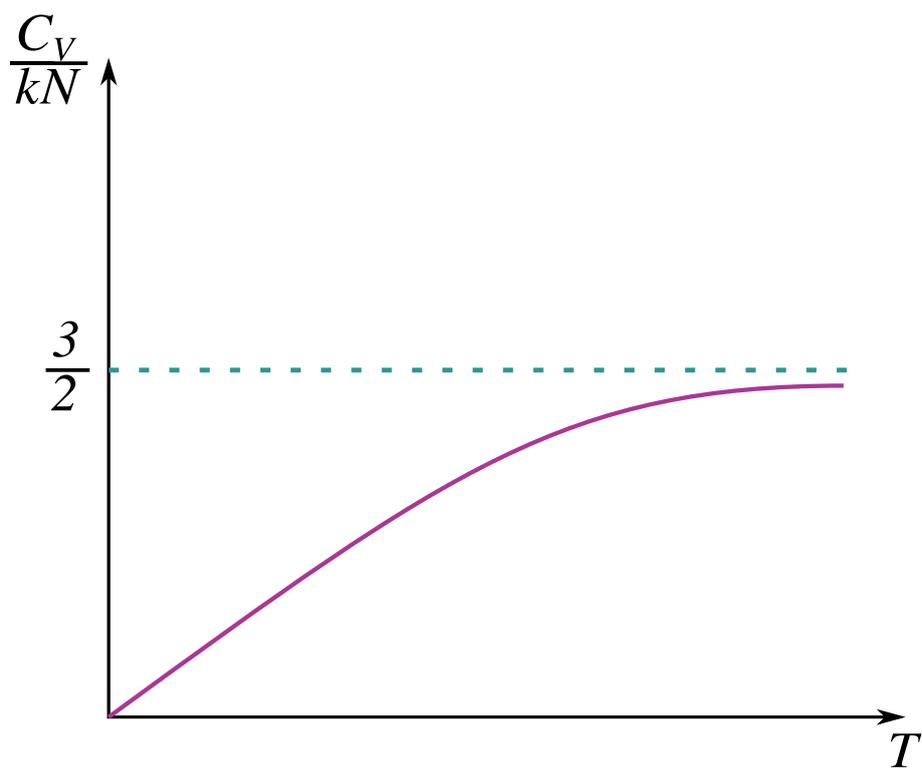


Рис. 3.2: Поведение теплоемкости ферми-газа при низких температурах.

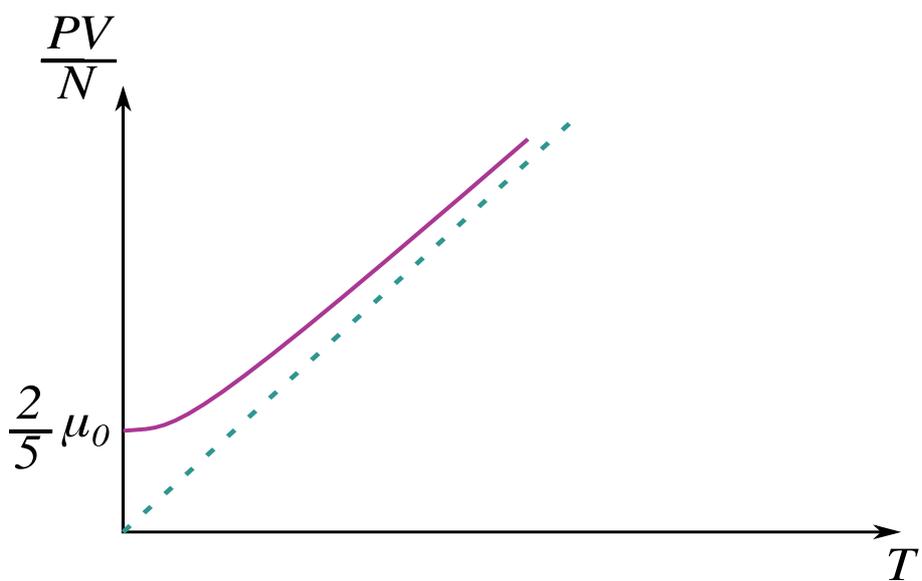


Рис. 3.3: Поведение давления ферми-газа при низких температурах.

3.9 Вырожденный идеальный бозе-газ

Теперь рассмотрим поведение бозе-газа, которое заметно отличается при малых температурах от поведения ферми-газа. Для бозонов

$$N = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^{(z-\mu/kT)} - 1}, \quad (3.9.1)$$

$$E = \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^{(z-\mu/kT)} - 1}. \quad (3.9.2)$$

При низких температурах для выполнения условия нормировки (3.8.1) в случае ферми-газа μ становится положительным. Для бозе-газа этого происходить не может, его химический потенциал, как указывалось ранее, всегда должен быть отрицателен. То, что μ не может быть положительным, непосредственно следует из вида интегралов (3.9.1), (3.9.2): если $\mu > 0$, то интегралы расходятся в точке $z = \mu/(kT)$. Но множитель перед интегралом стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, а интеграл, в отличие от случая фермионов, не может неограниченно увеличиваться, компенсируя убывание этого множителя. Таким образом, условие нормировки (3.9.1) не может быть выполненным.

С точки зрения математики возникновение такой патологии объясняется следующим образом. Выражения (3.9.1), (3.9.2) есть результат перехода от суммирования к интегрированию в (3.3.17)

$$\sum_p \langle n_p \rangle = \sum_p \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} - 1} = \langle N \rangle$$

и (3.3.19)

$$\sum_p \varepsilon_p \langle n_p \rangle = \sum_p \frac{\varepsilon_p}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} - 1} = \langle E \rangle.$$

Если некоторые из чисел заполнения становятся аномально большими, то такой переход очевидно неправомерен, поскольку конечное множество точек имеет нулевую меру, и интегрирование дает нуль. Из выражения для энергии ясно, что аномально большими могут быть только числа заполнения, отвечающие нижним энергетическим уровням, преимущественно основному. В дальнейшем мы рассмотрим этот вопрос детально.

Чтобы дать физическую интерпретацию явления, связанного с этим математическим казусом, отметим, что интегралы (3.9.1), (3.9.2) сходятся, если $\mu \rightarrow 0$. Переходя к этому пределу, имеем (для полноты картины записываем и условие нормировки ферми-газа)

$$N = \frac{3}{2} N \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^z \pm 1}, \quad (3.9.3)$$

где μ_0 определяется формулой (3.8.8)

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{(2g^2)^{1/3} m} (3n\pi^2)^{2/3}.$$

Таким образом, температура, при которой химический потенциал обращается в нуль, определяется соотношением

$$1 = \frac{3}{2} \left(\frac{kT_0}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^z \pm 1}. \quad (3.9.4)$$

Напомним, что

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{\nu} dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{-\nu}) \Gamma(\nu + 1) \zeta(\nu + 1), \quad (3.9.5)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{\nu} dz}{e^z - 1} = \Gamma(\nu + 1) \zeta(\nu + 1). \quad (3.9.6)$$

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция, а $\zeta(x)$ — дзета-функция Римана. Нужные нам численные значения

$$\begin{aligned}\Gamma(3/2) &= \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, & \Gamma(5/2) &= \frac{3}{4}\sqrt{\pi}, \\ \zeta(3/2) &\approx 2,612, & \zeta(5/2) &\approx 1,341.\end{aligned}\tag{3.9.7}$$

Решения уравнения (3.9.4), то есть значения температур, отвечающих нулевому химическому потенциалу, равны, соответственно,

$$\begin{aligned}kT_0^{(F)} &= \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta(3/2) \right)^{-2/3} \mu_0 \approx \mu_0 \quad \text{для фермионов,} \\ kT_0^{(B)} &= \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(3/2) \right)^{-2/3} \mu_0 \approx 0,44\mu_0 \quad \text{для бозонов.}\end{aligned}\tag{3.9.8}$$

Для сравнения

$$kT_{\text{deg}} = \frac{2}{3} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \mu_0 \approx 0,83\mu_0.\tag{3.9.9}$$

Дальнейшее понижение температуры для фермионов приводит к изменению знака химического потенциала. Частицы, как это описано в предыдущем разделе, начинают преимущественно занимать нижние энергетические уровни и при $T \rightarrow 0$ уходят под сферу Ферми.

Бозоны при понижении температуры также сосредотачиваются на нижних энергетических уровнях, но так как принцип Паули для них не работает, то ничто не препятствует росту заселенности уровней с $\varepsilon_p \ll \mu_0$. Значения энергий на этих уровнях близки к нулю. А так как химический потенциал имеет смысл изменения энергии при добавлении частицы в систему, то его значение при этих температурах также близко к нулю. В смысле статистического предельного перехода можно положить $\mu = 0$, то есть считать, что $\mu = O(N^{-\alpha})$, $\alpha > 0$.

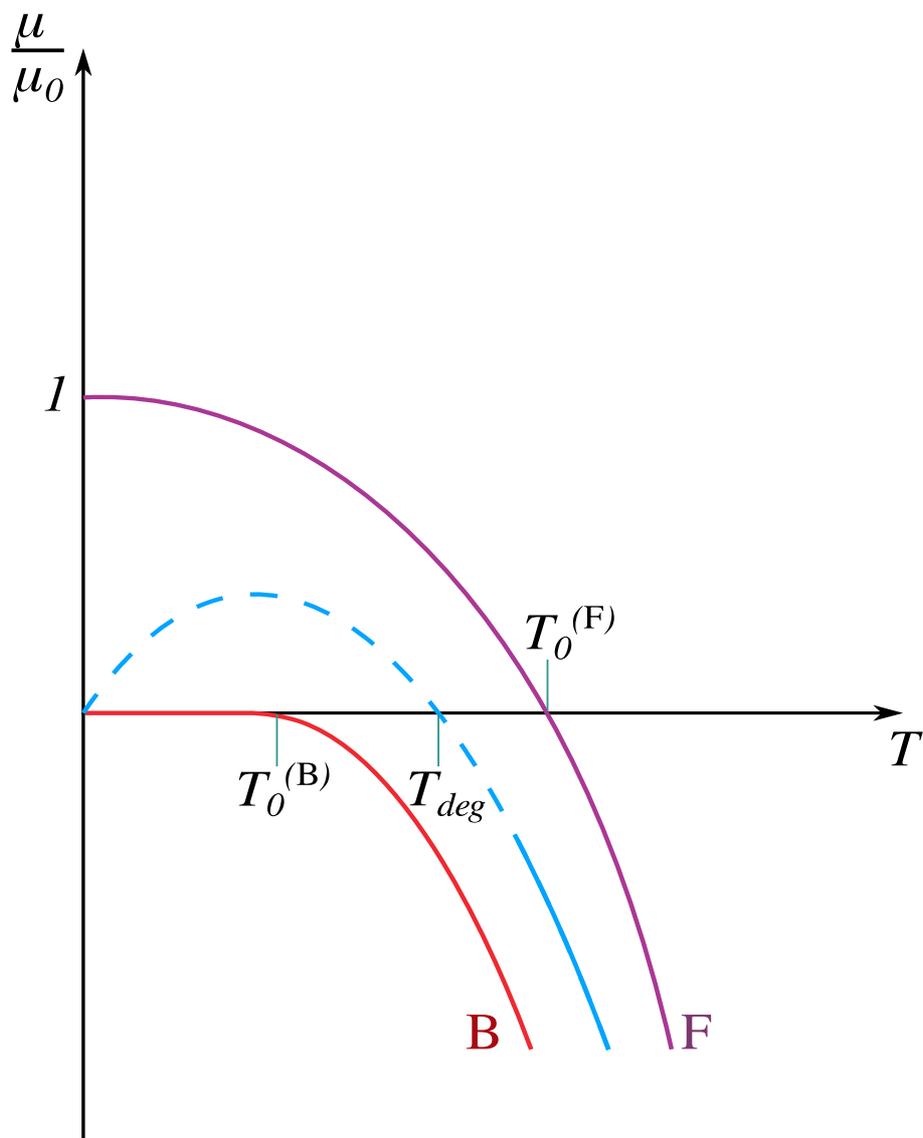


Рис. 3.4: Поведение химического потенциала квантовых газов при низких температурах. Бирюзовым цветом показано поведение химического потенциала больцмановского газа; пунктиром отмечена область температур, в которой это приближение уже не работает.

Эффект аномально высокой заселенности нижних энергетических уровней бозонного газа называется бозе-конденсацией, а частицы, которые находятся на нижних уровнях, называются бозе-конденсатом, или конденсатом Бозе–Эйнштейна. Так как вклад конденсата в интегралы (3.9.1), (3.9.2)

пренебрежимо мал, то можно считать, что

$$\tilde{N} = \frac{3}{2} N \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(3/2) N \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^{3/2} \quad (3.9.10)$$

представляет собой число частиц, находящихся на сильно возбужденных уровнях. Число частиц, выпадающих в конденсат, равно

$$N_0 = N - \tilde{N} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0^{(B)}} \right)^{3/2} \right]. \quad (3.9.11)$$

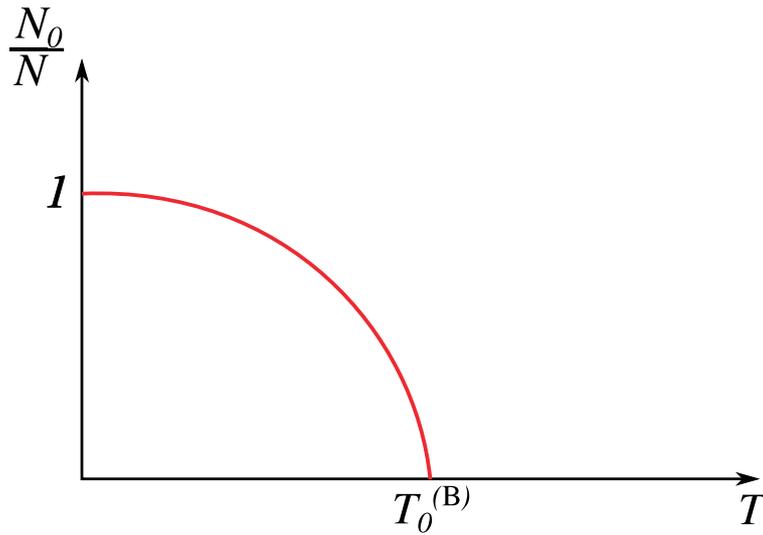


Рис. 3.5: Относительное число частиц в бозе-конденсате.

Соответственно,

$$E = \frac{3}{2} N \mu_0 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} \zeta(5/2) N \mu_0 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^{5/2} \quad (3.9.12)$$

— энергия системы, которая фактически складывается только из энергии частиц, находящихся вне конденсата. Отсюда следует, что теплоемкость

СИСТЕМЫ

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{5}{2} \frac{E}{T} \approx 1,92 Nk \left(\frac{T}{T_0^{(B)}} \right)^{3/2}. \quad (3.9.13)$$

Заметим, что для фермионов выражение C_V/kN как функция от T выходит из нуля и монотонно растет к $3/2$. А для бозонов эта функция, также начинаясь из нуля, сначала растет по степенному закону $T^{3/2}$ до значения $1,92$ в точке $T_0^{(B)}$, а затем убывает до $3/2$. В точке $T_0^{(B)}$ производная функции претерпевает разрыв.

Для давления вырожденного бозе-газа получаем выражение

$$P = \frac{2E}{3V} \approx 0,51 nkT \left(\frac{T}{T_0^{(B)}} \right)^{3/2}. \quad (3.9.14)$$

А поскольку

$$T_0^{(B)} \approx 3,31 \frac{\hbar^2}{g^{2/3} m k} n^{2/3}, \quad (3.9.15)$$

то давление не зависит от удельной плотности частиц n :

$$P \approx 0,085 \frac{gm^{3/2}}{\hbar^3} (kT)^{5/2}. \quad (3.9.16)$$

Это объясняется тем, что все «лишние» частицы уходят в бозе-конденсат.

Поведение теплоемкости и давления бозе-газа изображено на рисунках.

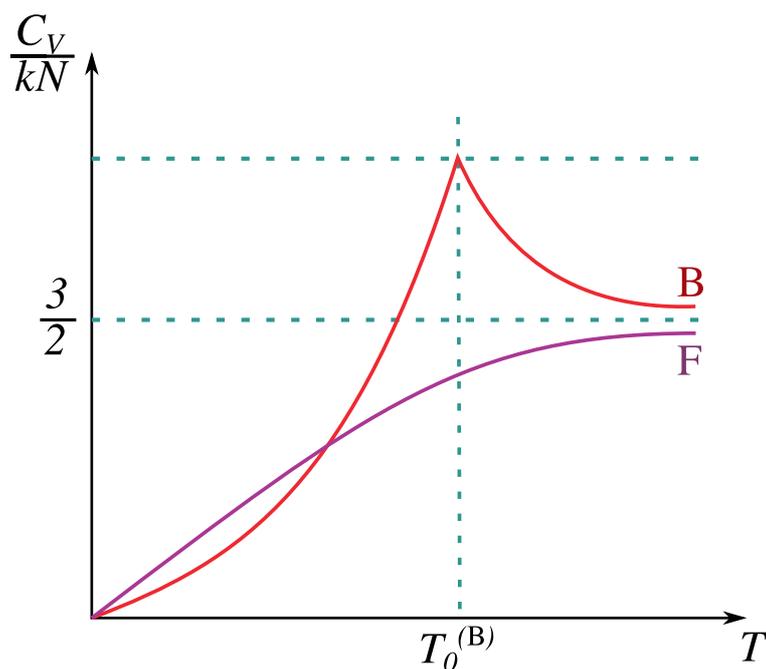


Рис. 3.6: Поведение теплоемкости бозе-газа при низких температурах. Для сравнения лиловым цветом показана теплоемкость ферми-газа.

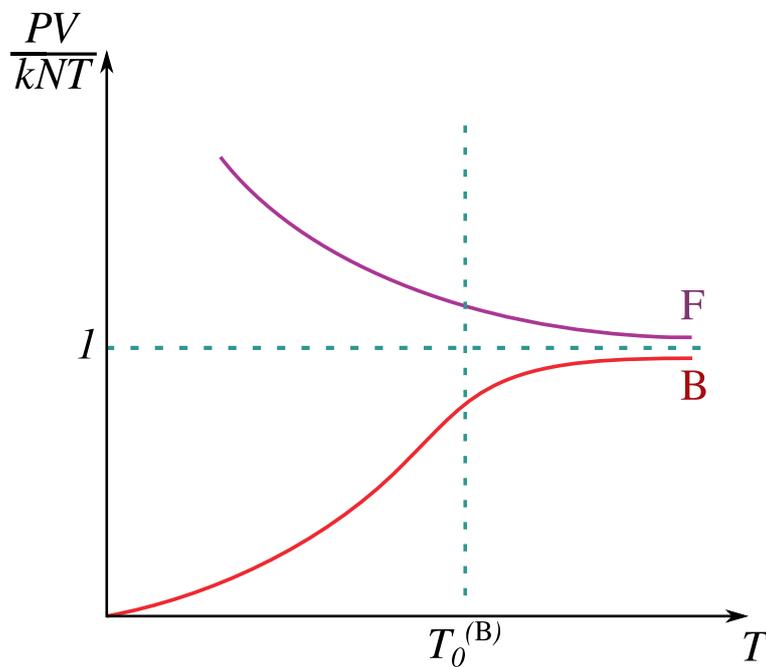


Рис. 3.7: Поведение давления бозе-газа при низких температурах. Для сравнения лиловым цветом показано давление ферми-газа.

3.10 Двумерный идеальный газ

Исследуем теперь случай пониженной размерности газовой системы. С этой целью найдем химический потенциал $\mu(T, L^2/N)$ двумерного идеального одноатомного квантового газа. Будем считать, что частицы газа заключены в квадрате со стороной L . Числа заполнения для квантовых газов, то есть среднее число частиц, находящихся в квантовом состоянии p , определяются такими же формулами, как и в трехмерном случае

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_p - \mu)/kT} \pm 1}.$$

Уровни энергии частиц в двумерной потенциальной яме равны

$$\varepsilon_p = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

Энергетические уровни вырождены по спину частиц s , число возможных спиновых состояний g определяется формулами (см. (3.5.2))

$$\begin{aligned} g &= 2s + 1 && \text{для массивных частиц,} \\ g &= 2 && \text{для безмассовых частиц.} \end{aligned}$$

Для сосуда макроскопических размеров расстояния между уровнями очень малы. Поэтому при вычислениях заменим суммирование интегрированием:

$$\sum_{n_{x,y}=1}^{\infty} f(n_{x,y}) \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^2 \int f(n_{x,y}) dn_x dn_y.$$

Вводя новые переменные

$$p_{x,y} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{x,y},$$

имеем

$$\sum_s \sum_{n_{x,y}=1}^{\infty} f(n_{x,y}) \Rightarrow \frac{gL^2}{(2\pi\hbar)^2} \int f(p_{x,y}) dp_x dp_y. \quad (3.10.1)$$

Переходя к полярным координатам

$$dp_x dp_y = p dp d\phi$$

и интегрируя по угловой переменной (от которой в подынтегральных выражениях отсутствует нетривиальная зависимость), получаем

$$\sum_s \sum_{n_{x,y}=1}^{\infty} f(n_{x,y}) \Rightarrow \frac{2\pi g L^2}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{\infty} f(p) p dp. \quad (3.10.2)$$

Теперь можно вычислить нормировку распределений для идеальных одноатомных квантовых газов. Заменяя суммирование на интегрирование в соответствии с (3.10.2), получаем

$$N = \frac{2\pi g L^2}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{\infty} \frac{p dp}{e^{(p^2/2m-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (3.10.3)$$

Вычислим интеграл (3.10.3), сделав замену переменной интегрирования

$$z = e^{-p^2/2mkT}, \quad dz = -pe^{-p^2/2mkT} \frac{dp}{mkT}.$$

После элементарных вычислений получаем

$$\begin{aligned} N &= \frac{gL^2}{2\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{p dp}{e^{(p^2/2m-\mu)/kT} \pm 1} = \frac{gL^2}{2\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{pe^{-p^2/2mkT} dp}{e^{-\mu/kT} \pm e^{-p^2/2mkT}} = \\ &= \frac{gL^2 mkT}{2\pi\hbar^2} \int_0^1 \frac{dz}{e^{-\mu/kT} \pm z} = \pm \frac{gL^2 mkT}{2\pi\hbar^2} \ln(e^{-\mu/kT} \pm z) \Big|_0^1 = \\ &= \pm \frac{gL^2 mkT}{2\pi\hbar^2} \ln(1 \pm e^{\mu/kT}). \end{aligned} \quad (3.10.4)$$

Введем поверхностную плотность газа $n_s = N/L^2$ и выразим μ из соотношения (3.10.4). Так как

$$e^{\pm 2\pi n_s \hbar^2 / gmkT} = 1 \pm e^{\mu/kT}, \quad (3.10.5)$$

ТО

$$\mu = kT \ln(\mp 1 \pm e^{\pm 2\pi n_s \hbar^2 / gm kT}). \quad (3.10.6)$$

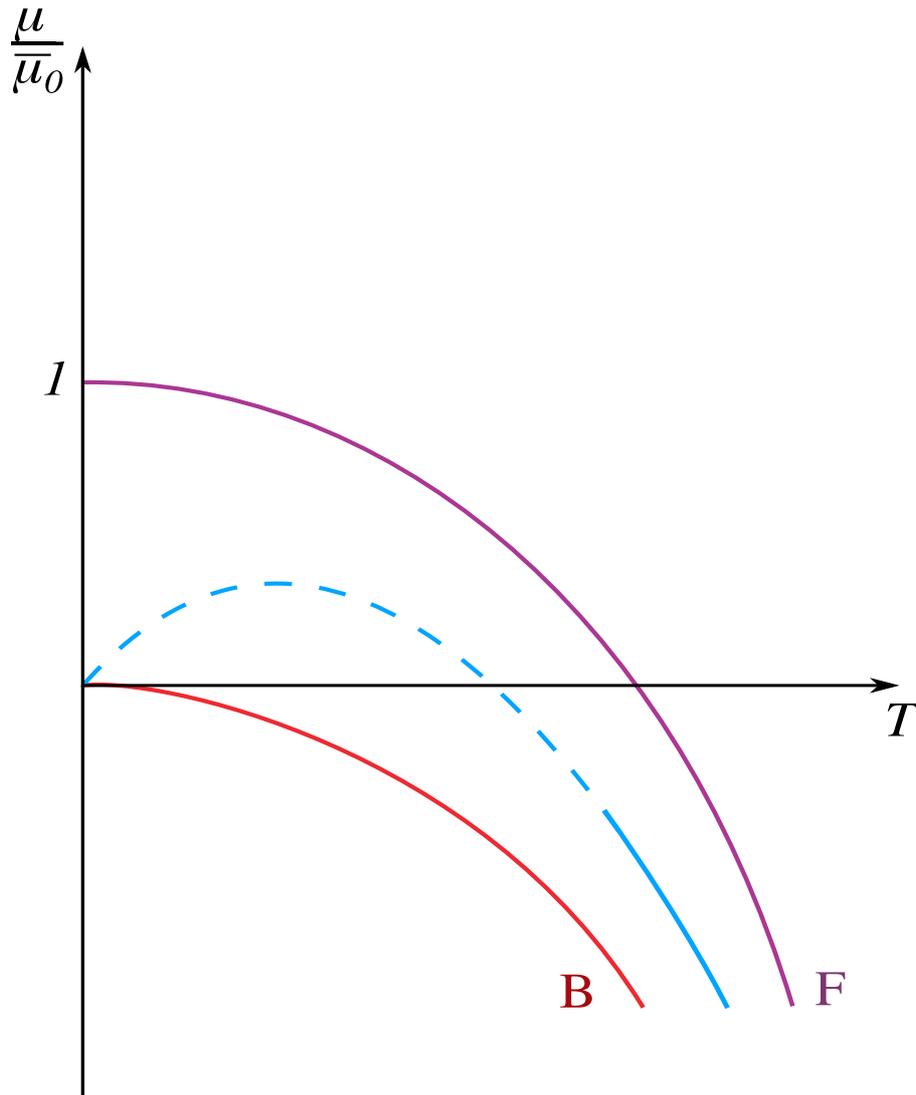


Рис. 3.8: Поведение химического потенциала двумерных квантовых газов при низких температурах. Бирюзовым цветом показано поведение химического потенциала бoльцмановского газа; пунктиром отмечена область температур, в которой это приближение уже не работает.

Таким образом, для фермионов

$$\mu^{(F)} = kT \ln(e^{2\pi n_s \hbar^2 / gm kT} - 1), \quad \bar{\mu}_0 = \mu^{(F)}(T = 0) = 2\pi n_s \hbar^2 / gm, \quad (3.10.7)$$

а для бозонов

$$\mu^{(B)} = kT \ln(1 - e^{-2\pi n_s \hbar^2 / gm kT}) < 0, \quad \mu^{(B)}(T = 0) \rightarrow 0. \quad (3.10.8)$$

Переход к больцмановскому пределу достигается при разложении экспонент по параметру T^{-1} :

$$\mu(T \rightarrow \infty) = kT \ln(2\pi n_s \hbar^2 / gm kT). \quad (3.10.9)$$

Поведение химического потенциала показано на рисунке. Обращает на себя внимание отсутствие бозе-конденсации в двумерном случае. Математически это связано с тем, что интеграл (3.10.3) для случая статистики Бозе–Эйнштейна расходится при $\mu = 0$ на нижнем пределе.

3.11 Релятивистский идеальный газ

Очевидно, что характер поведения квантовых идеальных газов в первую очередь определяется типом статистики. Однако имеет место и зависимость от закона дисперсии, то есть от того, как энергия частиц выражается через их импульс. Мы изучали нерелятивистский газ, для которого $\varepsilon = p^2 / (2m)$. Теперь рассмотрим релятивистский газ, то есть газ, скорость частиц которого сравнима со скоростью света. Для релятивистской частицы закон дисперсии имеет вид

$$\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}, \quad (3.11.1)$$

откуда следует нормировочное условие

$$N = \frac{4\pi gV}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{(\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - \mu) / kT} \pm 1}. \quad (3.11.2)$$

После перехода к интегрированию по энергии, имеем

$$N = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} \varepsilon d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (3.11.3)$$

Соответственно, для энергии газа получаем выражение

$$E = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} \varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}, \quad (3.11.4)$$

а для большого термодинамического потенциала

$$\Omega = -kT \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} \varepsilon \ln \left(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \right) d\varepsilon. \quad (3.11.5)$$

Интегрируя последнее выражение по частям, получаем

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{gV}{6\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{(\varepsilon^2 - m^2c^4)^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1} = \\ &= -\frac{1}{3}E + \frac{gV}{6\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \frac{m^2c^4 \sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \end{aligned} \quad (3.11.6)$$

Предположим, что частицы ультрарелятивистские, то есть их массой можно пренебречь по сравнению с энергией. В этом случае закон дисперсии имеет вид $\varepsilon = pc$, и

$$N = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}, \quad (3.11.7)$$

$$E = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}, \quad (3.11.8)$$

Считая, что в формуле (3.11.6) можно положить $m = 0$, получаем $\Omega = -E/3$. Таким образом, уравнение состояния ультрарелятивистского одноатомного идеального газа

$$PV = \frac{1}{3}E. \quad (3.11.9)$$

Ультрарелятивистские частицы реально существуют в природе. Статистике Ферми–Дирака подчиняется нейтрино, масса которого чрезвычайно мала. Так как спин нейтрино $1/2$, то $g = 2$. Рассмотрим характеристики нейтринного газа при очень низких температурах. Переходя в формулах (3.11.7), (3.11.8) к пределу $T \rightarrow 0$, получаем

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \theta(\mu - \varepsilon) \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{\mu^3}{3} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3}, \quad (3.11.10)$$

$$E = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \theta(\mu - \varepsilon) \varepsilon^3 d\varepsilon = \frac{\mu^4}{4} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3}, \quad (3.11.11)$$

откуда следует, что энергия Ферми для нейтрино при нулевой температуре

$$\mu_{0\nu} = \varepsilon_{F\nu} = \hbar c (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (3.11.12)$$

Энергия нейтринного газа в этом случае определяется соотношением

$$E = \frac{3}{4} N \varepsilon_{F\nu}, \quad (3.11.13)$$

а его давление равно⁵

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{1}{4} n \varepsilon_{F\nu} \sim n^{4/3}. \quad (3.11.14)$$

⁵Отметим, что в нерелятивистском случае $P \sim n^{5/3}$.

Вернемся к ситуации, когда массой частицы пренебречь нельзя. Тогда при $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} N &= \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \theta(\mu - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} \varepsilon d\varepsilon = \\ &= \frac{gVm^3c^3}{4\pi^2\hbar^3} \int_1^{(\mu/mc^2)^2} \sqrt{x-1} dx = \frac{gVm^3c^3}{6\pi^2\hbar^3} \left((\mu/mc^2)^2 - 1 \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (3.11.15)$$

Таким образом, релятивистская энергия Ферми ($\mu'_0 = \mu(T=0)$)

$$\mu'_0 = \varepsilon_F = \sqrt{p_F^2c^2 + m^2c^4}, \quad p_F = \hbar (6n\pi^2/g)^{1/3}, \quad (3.11.16)$$

причем импульс Ферми определяется той же формулой, что и в нерелятивистском случае.

Для энергии газа получаем выражение

$$\begin{aligned} E &= \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_{mc^2}^{\infty} \theta(\mu'_0 - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} \varepsilon^2 d\varepsilon = \\ &= \frac{gVm^4c^5}{4\pi^2\hbar^3} \int_1^{(\mu'_0/mc^2)^2} \sqrt{x(x-1)} dx = \\ &= \frac{gVm^4c^5}{16\pi^2\hbar^3} \left((2x-1)\sqrt{x(x-1)} - \ln(\sqrt{x} + \sqrt{x-1}) \right), \end{aligned} \quad (3.11.17)$$

где $x = (\mu'_0/mc^2)^2$. Уравнение состояния для полностью вырожденного релятивистского ферми-газа определяется большим термодинамическим

потенциалом:

$$\begin{aligned}
 \Omega &= -PV = -\frac{1}{3}E + \frac{gVm^2c}{6\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \theta(\mu'_0 - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon^2 - m^2c^4} d\varepsilon = \\
 &= -\frac{1}{3}E + \frac{gVm^4c^5}{12\pi^2\hbar^3} \int_1^{\mu'_0/mc^2} \frac{\sqrt{x-1}}{\sqrt{x}} dx = \\
 &= -\frac{1}{3}E + \frac{gVm^4c^5}{12\pi^2\hbar^3} \left(\sqrt{x(x-1)} - \ln(\sqrt{x} + \sqrt{x-1}) \right) = \\
 &= \frac{gVm^4c^5}{48\pi^2\hbar^3} \left((5-2x)\sqrt{x(x-1)} - 3\ln(\sqrt{x} + \sqrt{x-1}) \right). \quad (3.11.18)
 \end{aligned}$$

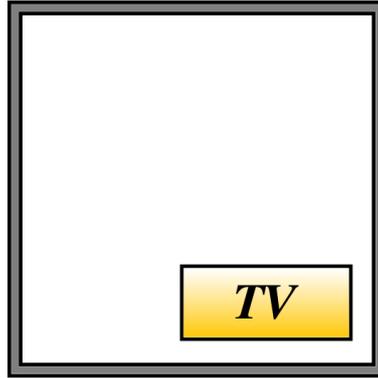
Поправки к полученным формулам, связанные с конечностью температуры системы, можно получить, используя метод, изложенный в разделе 3.8.

3.12 Формула Планка

Очень интересным и важным примером применения статистики Бозе–Эйнштейна является теория так называемого излучения абсолютно черного тела (равновесного теплового излучения). Именно решение этой задачи М. Планком послужило началом квантовой физики.

Представим себе полость (камеру), имеющую фиксированный объем V , температура которой T поддерживается постоянной (см. рисунок). Будем считать, что внутренняя поверхность камеры абсолютно черная, то есть она может изотропно поглощать и, соответственно, испускать электромагнитное излучение любых частот от нуля до бесконечности. Отметим, что в конце XIX века, когда проводились реальные эксперименты по исследованию свойств черного излучения, для получения такой поверхности уже использовались наноматериалы, а именно, сажа печная. Будем рассматривать

излучение как фотонный газ, находящийся в термодинамическом равновесии со стенками камеры. Так как фотоны очень слабо взаимодействуют друг с другом, то для их описания хорошо работает модель идеального газа.



Число фотонов в полости не фиксировано, однако задана температура системы. Состояние равновесия и, как следствие, среднее число фотонов в полости, проще всего найти из условия максимума энтропии. Для этого воспользуемся методом, описанном в разделе 3.3. Используем для определения энтропии формулу (3.3.21), в которой выберем знак, отвечающий статистике Бозе–Эйнштейна, то есть

$$S = k \sum_p \{(1 + \langle n_p \rangle) \ln(1 + \langle n_p \rangle) - \langle n_p \rangle \ln \langle n_p \rangle\}. \quad (3.12.1)$$

Будем искать ее условный максимум, считая, что числа заполнения нормированы только соотношением (3.3.23)

$$\sum_p n_p \varepsilon_p = E.$$

Введем функцию

$$S/k = \sum_p \{(1 + n_p) \ln(1 + n_p) - n_p \ln n_p\} - \beta \left(\sum_p \varepsilon_p n_p - E \right),$$

где β — неопределенный множитель. Найдем вариацию функции \mathcal{S}/k и приравняем ее нулю:

$$\ln \frac{1 + n_p}{n_p} - \beta \varepsilon_p = 0. \quad (3.12.2)$$

Отсюда следует, что

$$n_p = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_p} - 1}. \quad (3.12.3)$$

Очевидно, что

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Таким образом, мы получили распределение Бозе–Эйнштейна с нулевым химическим потенциалом⁶

$$\mu = 0. \quad (3.12.4)$$

Отметим, что химический потенциал в рассматриваемом случае строго равен нулю (не в смысле статистического предельного перехода).

Фотоны — бозоны, их спин равен единице $s = 1$. Однако поскольку масса фотона в вакууме равна нулю, они имеют только два поперечных поляризационных состояния, то есть $g = 2$. Поэтому для них справедливы соотношения

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}, \quad (3.12.5)$$

$$E = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \quad (3.12.6)$$

Так как энергия фотона выражается через его частоту ω в соответствии с формулой

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad (3.12.7)$$

⁶Рассмотренный вывод соотношения (3.12.4) не является единственно возможным.

находим, что

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (3.12.8)$$

$$E = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (3.12.9)$$

В дифференциальной форме эти равенства имеют вид

$$dN_{\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega, \quad (3.12.10)$$

$$dE_{\omega} = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega. \quad (3.12.11)$$

Таким образом, спектральная плотность энергии определяется формулой Планка

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (3.12.12)$$

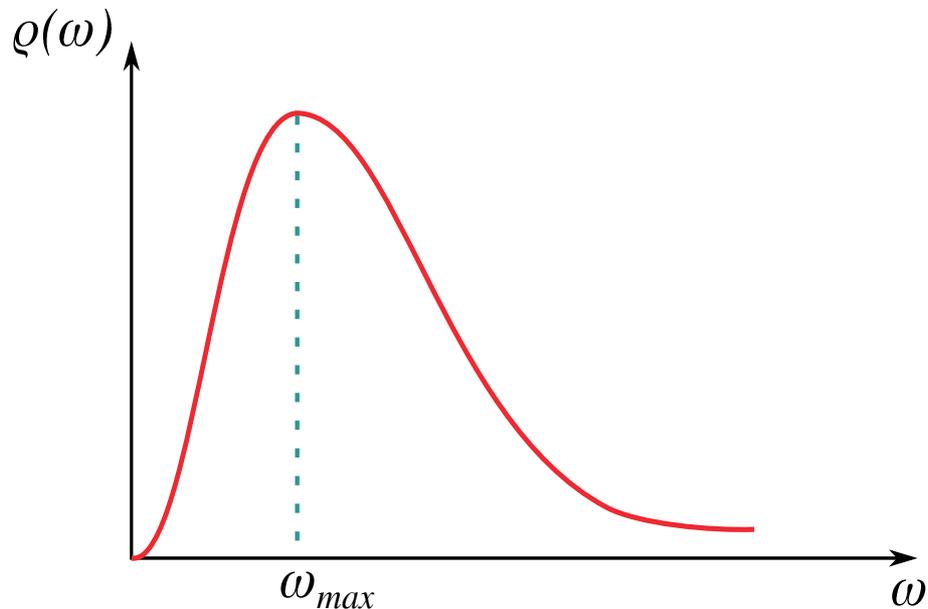


Рис. 3.9: Спектральная плотность черного излучения.

Функция, описывающая спектральную плотность энергии, растет квадратично в окрестности нуля, достигает максимума, положение которого определяется решением трансцендентного уравнения

$$x = \ln(1 + x/3), \quad x \approx 2,82; \quad \hbar\omega_{max}/kT \approx 2,82, \quad (3.12.13)$$

а затем экспоненциально убывает. Таким образом, положение максимума распределения линейно растет с температурой. Это явление называется законом смещения Вина.

Спектральная плотность определяется формулой Рэлея–Джинса для низких частот

$$\rho(\omega) \approx \frac{kT\omega^2}{\pi^2c^3}, \quad \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1, \quad (3.12.14)$$

а для высоких частот она определяется формулой Вина

$$\rho(\omega) \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} e^{-\hbar\omega/kT}, \quad \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1. \quad (3.12.15)$$

Полное число фотонов в полости (см. (3.9.6))

$$N = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 2\zeta(3), \quad (3.12.16)$$

то есть плотность числа фотонов

$$n \approx 0,244 \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3. \quad (3.12.17)$$

Полная энергия излучения

$$E = \frac{\hbar c}{\pi^2} V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 \hbar c}{15} V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^4. \quad (3.12.18)$$

Это так называемый закон Стефана–Больцмана.

Уравнение состояния фотонного газа (см. (3.11.9)) имеет вид

$$PV = E/3,$$

откуда следует, что

$$\Omega = F = -E/3. \quad (3.12.19)$$

Соотношение (3.12.19) позволяет найти энтропию фотонного газа

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi^2}{45} kV \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3, \quad (3.12.20)$$

и его теплоемкость

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2} \right)_V = \frac{4\pi^2}{15} kV \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3, \quad (3.12.21)$$

которая при $T \rightarrow 0$ обращается в нуль как T^3 .

Давление фотонного газа

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{\pi^2 \hbar c}{45} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^4 \quad (3.12.22)$$

не зависит от объема, так как $\mu = 0$, и очень быстро растет при увеличении температуры. Данное обстоятельство позволяет использовать радиационную имплозию для инициации термоядерной реакции⁷, поскольку необходимое для этого давление $\sim 10^{12}$ атмосфер достигается при температуре ядерного взрыва $\sim 10^8 K$.

⁷См., например, А. Д. Сахаров, *Воспоминания*, (1996).

Учебное пособие

А. Е. Лобанов
Основы теоретической физики
Статистическая физика

Заведующий типографией:
С.М.Сейидов

Технический редактор:
А.Г.Алиев



Подписано в печать 01.11.2018. Формат 64x92.
Бумага офсетная 80 гр, Печать - цифровая,
Объем 6,75 усл. печ. л. Тираж 100

Отпечатано в типографии
Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Баку



Лобанов А. Е.

Основы теоретической физики