



**А. А. Пухов**

**ЛЕКЦИИ  
ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКЕ**

А. А. Пухов

ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»

А. А. Пухов

# ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Учебное пособие

МОСКВА  
МФТИ  
2019

УДК 530.1(075)  
ББК 22.317я73  
П88

Рецензенты:

Член-корреспондент РАН,  
профессор НИЦ «Курчатовский институт» *Л. А. Максимов*  
Доктор физико-математических наук, профессор механико-математического  
факультета МГУ им. М. В. Ломоносова *А. А. Коньков*

**Пухов, Александр Александрович**

П88 Лекции по статистической физике : учебное пособие /  
А. А. Пухов. – Москва : МФТИ, 2019. – 240 с.  
ISBN 978-5-7417-0699-2

Пособие представляет собой курс лекций по статистической физике, читаемый автором на факультете проблем физики и энергетики МФТИ. Курс посвящен систематическому изложению основ статистической физики и ее применению к основным задачам теории равновесных систем.

В конце каждой лекции даны вопросы для самоконтроля, помогающие проверить качество усвоения материала. Основное содержание пособия дополнено большим количеством задач для самостоятельного решения.

Данное пособие может быть полезным для студентов старших курсов, изучающих курс статистической физики, а также для аспирантов и преподавателей МФТИ.

**УДК 530.1(075)**  
**ББК 22.317я73**

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета Московского физико-технического института (государственного университета)*

**ISBN 978-5-7417-0699-2**

© Пухов А. А., 2019  
© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», 2019

# Оглавление

<b>Список обозначений</b> .....	8
<b>Предисловие</b> .....	10
1. Мотивация .....	10
2. Адресация .....	11
3. «Экологическая ниша» .....	11
4. Структура текста .....	12
5. Благодарности .....	13
<b>ЛЕКЦИЯ 1. Термодинамика</b> .....	14
1. Термодинамика – феноменологическая наука, формирующая язык статистической физики .....	14
2. Термодинамические величины .....	15
3. Температура .....	15
4. Энтропия .....	16
5. Принцип максимальности энтропии .....	17
6. «Принцип» минимальности термодинамических потенциалов .....	19
7. Дополнительные параметры. Обобщенные силы .....	21
8. Внутренние и внешние параметры. Связь термического и калорического уравнений .....	22
9. Термодинамические неравенства – условия тепловой и механической устойчивости вещества .....	25
10. Термодинамические флуктуации .....	26
11. Контрольные вопросы к лекции 1 .....	27
12. Задачи к лекции 1 .....	27
<b>ЛЕКЦИЯ 2. Принципы статистической физики</b> .....	29
1. Статистическая физика – микроскопическая теория, решающая свои проблемы «из первых принципов» .....	29
2. «Закон больших чисел». Статистическая независимость .....	29
3. Уравнения движения. Фазовое пространство состояний .....	30
4. Метод ансамблей Гиббса .....	31
5. Теорема Лиувилля .....	34
6. Квантовое уравнение Лиувилля .....	36
7. Уравнение Линдблада .....	37
8. Энтропия макроскопической системы .....	38
9. Принцип экстремальности энтропии «в действии» .....	40
10. Микроканонический ансамбль .....	41
11. Канонический ансамбль .....	42

12. Большой канонический ансамбль .....	43
13. Контрольные вопросы к лекции 2 .....	44
14. Задачи к лекции 2 .....	45
<b>ЛЕКЦИЯ 3. Микроканонический ансамбль .....</b>	<b>46</b>
1. Число состояний, плотность числа состояний. Статистический вес ..	46
2. Принцип равной априорной вероятности .....	47
3. Энтропия в микроканоническом ансамбле. Принцип Больцмана .....	48
4. Два примера, иллюстрирующие определение энтропии .....	48
5. Термодинамический предел и логарифмическая точность .....	50
6. Весь объём многомерного апельсина заключен в его корке .....	51
7. Насколько велика макроскопическая система .....	51
8. Рецепт вычислений в микроканоническом ансамбле .....	52
9. Парадоксы статистической физики .....	52
10. Теорема Пуанкаре о возвращении .....	53
11. Контрольные вопросы к лекции 3 .....	57
12. Задачи к лекции 3 .....	57
<b>ЛЕКЦИЯ 4. Каноническое распределение Гиббса .....</b>	<b>59</b>
1. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса .....	59
2. Квантовая статистика .....	61
3. Вычисление средних .....	62
4. Связь распределения по состояниям с распределением по энергиям ..	63
5. Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса ..	64
6. Информационная энтропия Гиббса .....	65
7. Рецепт вычислений в каноническом ансамбле Гиббса .....	66
8. Большой канонический ансамбль – распределение с переменным числом частиц .....	66
9. Рецепт вычислений в большом каноническом ансамбле .....	68
10. Статистическая сумма – это образ Лапласа от плотности числа состояний .....	68
11. Контрольные вопросы к лекции 4 .....	70
12. Задачи к лекции 4 .....	71
<b>ЛЕКЦИЯ 5. Идеальные квантовые газы .....</b>	<b>73</b>
1. Идеальный газ частиц или квазичастиц .....	73
2. Плотность числа одночастичных состояний. Правило суммирования .....	74
3. Вывод распределений Бозе–Эйнштейна, Ферми–Дирака и Больцмана из большого канонического распределения .....	75
4. Связь спина со статистикой .....	77

5. Ещё один вывод распределений Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака, из $\Omega$ -потенциала .....	78
6. Внутренняя энергия идеального квантового газа .....	79
7. Энтропия идеальной системы .....	80
8. Неравновесная энтропия идеальных ферми- и бозе-газов.....	80
9. Экстремальность распределений Ферми и Бозе. Принцип максимальности энтропии .....	82
10. Представление Мацубары .....	82
11. Контрольные вопросы к лекции 5 .....	84
12. Задачи к лекции 5 .....	84
<b>ЛЕКЦИЯ 6. Термодинамика идеальных квантовых газов .....</b>	<b>86</b>
1. Температура вырождения .....	86
2. Высокотемпературный предел. Химический потенциал .....	87
3. Высокотемпературный предел. Квантовые поправки к уравнению состояния и теплоёмкости .....	88
4. Низкотемпературная термодинамика ферми-газа. Энергия Ферми ..	89
5. Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Низкотемпературные поправки.....	90
6. Низкотемпературные свойства бозе-газа. Температура бозе- конденсации .....	91
7. Идеальный газ фотонов. Квазичастицы .....	93
8. Идеальный газ фононов .....	95
9. Энергия нулевых колебаний кристалла.....	97
10. Контрольные вопросы к лекции 6 .....	98
11. Задачи к лекции 6 .....	99
<b>ЛЕКЦИЯ 7. Больцмановский газ .....</b>	<b>102</b>
1. Распределения Максвелла и Больцмана .....	102
2. Теорема о равнораспределении .....	103
3. Статистическая сумма больцмановского газа факторизуется .....	105
4. Больцмановский газ с внутренними степенями свободы .....	107
5. Химические реакции .....	112
6. Ионизация одноатомного больцмановского газа .....	112
7. Диссоциация двухатомного больцмановского газа.....	114
8. Теплота химической реакции .....	115
9. Контрольные вопросы к лекции 7 .....	116
10. Задачи к лекции 7 .....	117
<b>ЛЕКЦИЯ 8. Магнетизм квантовых газов .....</b>	<b>120</b>
1. Отсутствие магнетизма в классической статистике. Теорема Бора–ван Леевен .....	120

2. Парамагнетизм и диамагнетизм в квантовой теории.....	121
3. Высокотемпературное приближение. Закон Кюри .....	121
4. Низкотемпературное приближение. Слабые магнитные поля.....	124
5. Низкотемпературное приближение. Сильные магнитные поля. Эффект де Гааза–ван Альфена .....	127
6. Магнетизм вырожденного бозе-газа .....	129
7. Контрольные вопросы к лекции 8 .....	132
8. Задачи к лекции 8.....	132
<b>ЛЕКЦИЯ 9. Микроскопическая теория ферромагнетизма.....</b>	<b>134</b>
1. Теория среднего поля .....	134
2. Гамильтониан Гейзенберга .....	136
3. Спиновые волны .....	137
4. Магноны.....	139
5. Теплоёмкость и намагничённость магнонов .....	141
6. Теория фазовых переходов II рода .....	142
7. Контрольные вопросы к лекции 9 .....	144
8. Задачи к лекции 9.....	145
<b>ЛЕКЦИЯ 10. Флуктуации.....</b>	<b>146</b>
1. Термодинамические флуктуации .....	146
2. Теория флуктуаций Гиббса .....	146
3. Теория флуктуаций Эйнштейна.....	147
4. Флуктуации и корреляторы флуктуаций .....	149
5. Флуктуации параметра порядка .....	151
6. Корреляционный радиус .....	154
7. Доменная стенка параметра порядка .....	155
8. Критерий Гинзбурга–Леванюка.....	158
9. Флуктуационная поправка к теплоёмкости .....	158
10. Контрольные вопросы к лекции 10 .....	159
11. Задачи к лекции 10.....	160
<b>ЛЕКЦИЯ 11. Микроскопическая теория сверхтекучести.....</b>	<b>161</b>
1. Теория конденсированного состояния .....	161
2. Концепция квазичастиц.....	162
3. Чему равен спин квазичастицы?.....	162
4. Спектр возбуждений бозевского типа.....	163
5. Критерий сверхтекучести.....	163
6. Микроскопическая теория сверхтекучести Боголюбова.....	164
7. Почему большой канонический ансамбль удобнее? .....	165
8. Слабые возбуждения конденсата.....	166
9. Преобразования Боголюбова .....	169

10. Число надконденсатных частиц .....	171
11. Плотность нормальной и сверхтекучей компоненты .....	172
12. Квантовые вихри в бозе-жидкости .....	174
13. Контрольные вопросы к лекции 11 .....	176
14. Задачи к лекции 11 .....	177
<b>ЛЕКЦИЯ 12. Микроскопическая теория сверхпроводимости .....</b>	<b>179</b>
1. Экспериментальные факты .....	179
2. Эвристические соображения .....	180
3. Картина квазичастиц. Спектр возбуждений фермиевского типа .....	181
4. Куперовская неустойчивость .....	182
5. Размер куперовской пары .....	185
6. Модель Бардина–Купера–Шриффера .....	187
7. Энергия основного состояния сверхпроводника .....	189
8. Зависимость щели от температуры .....	190
9. Сколько сверхпроводящих электронов при нулевой температуре? .....	191
10. Критический ток .....	192
11. Термодинамика сверхпроводника .....	193
12. Контрольные вопросы к лекции 12 .....	194
13. Задачи к лекции 12 .....	195
<b>ЛЕКЦИЯ 13. Теория сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау .....</b>	<b>197</b>
1. Параметр порядка сверхпроводника .....	197
2. Функционал Гинзбурга–Ландау .....	198
3. Уравнения Гинзбурга–Ландау .....	199
4. Длина когерентности и лондоновская глубина проникновения .....	201
5. Эффект Мейсснера .....	202
6. Квантование потока .....	202
7. Энергия границы раздела между сверхпроводящей и нормальной фазами .....	203
8. Абрикосовский вихрь .....	204
9. Верхнее и нижнее критические магнитные поля .....	205
10. Связь $a$ , $b$ и $c$ с микроскопическими параметрами сверхпроводника .....	208
11. Критерий применимости теории Гинзбурга–Ландау .....	208
12. Флуктуационная поправка .....	209
13. Контрольные вопросы к лекции 13 .....	209
14. Задачи к лекции 13 .....	210
<b>Заключение .....</b>	<b>211</b>
<b>Приложения .....</b>	<b>214</b>
<b>Литература .....</b>	<b>250</b>

## Список обозначений

$a, b, c$  – параметры теории среднего поля

$\hat{a}_{\mathbf{p}}^+, \hat{a}_{\mathbf{p}}$  – операторы рождения и уничтожения частицы в одночастичном состоянии  $(\mathbf{p}, \sigma)$

$\mathcal{B}$  – магнитная индукция

$C_V$  – теплоемкость системы при постоянном объеме

$\Delta C_\phi$  – флуктуационная теплоемкость

$D$  – размерность задачи

$E$  – внутренняя энергия системы

$E_{nN}$  – энергия системы в квантовом состоянии  $|n, N\rangle$

$F$  – свободная энергия (Гельмгольца) системы

$G$  – термодинамический потенциал (Гиббса) системы

$Gi$  – число Гинзбурга–Леванюка

$g(\varepsilon)$  – плотность одночастичных состояний

$j_c$  – плотность критического тока

$J$  – обменный интеграл

$\hat{H}$  – гамильтониан термодинамической системы

$\mathcal{H}$  – магнитное поле

$\mathcal{H}_c$  – термодинамическое критическое магнитное поле сверхпроводника

$\mathcal{H}_{c1}$  – нижнее критическое магнитное поле сверхпроводника

$\mathcal{H}_{c2}$  – верхнее критическое магнитное поле сверхпроводника

$k_B$  – постоянная Больцмана

$\mathcal{M}$  – намагниченность системы

$\bar{n}_{\mathbf{p}}$  – числа заполнения одночастичного состояния

$N$  – число частиц системы

$P$  – давление системы

$p_F$  – импульс Ферми

$\mathbf{r}, \mathbf{p}$  – координаты фазового пространства

$T_c$  – критическая температура фазового перехода

$T_B$  – температура бозе-эйнштейновской конденсации

$T_{выр}$  – температура вырождения

$U_0$  – фурье-образ парного потенциала взаимодействия бозе-газа  
 $V$  – объем системы  
 $S$  – энтропия системы  
 $Z$  – статистическая сумма системы  
 $\mathcal{Z}$  – большая статистическая сумма системы  
 $\Gamma(E)$  – полное число состояний системы с энергией меньше  $E$   
 $d\Gamma' = d\mathbf{r}d\mathbf{p} / N!(2\pi\hbar)^{3N}$  – нормированный элемент фазового пространства  
 $\beta$  – обратная температура  
 $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана  
 $w$  – вероятность термодинамической флуктуации  
 $\Delta$  – энергетическая щель в спектре возбуждений сверхпроводника  
 $\lambda$  – константа взаимодействия неидеального ферми-газа  
 $\lambda$  – лондоновская глубина проникновения, внешний параметр системы  
 $\Lambda$  – обобщенная сила, соответствующая внешнему параметру  $\lambda$   
 $\mu$  – химический потенциал системы  
 $\mu_B$  – магнетон Бора  
 $\rho(\omega)$  – плотность числа состояний фононных мод  
 $\hat{\rho}$  – матрица плотности, статистический оператор  
 $\rho_n$  – вероятность системе находиться в квантовом состоянии  $|n\rangle$   
 $\xi$  – корреляционная длина, размер куперовской пары  
 $\Omega$  – омега-потенциал системы  
 $\varepsilon_F$  – энергия Ферми  
 $\varepsilon_{\mathbf{p}}$  – энергия одночастичного состояния  $(\mathbf{p}, \sigma)$   
 $\chi$  – восприимчивость системы  
 $\omega_D$  – частота Дебая  
 $\Phi$  – магнитный поток  
 $\Phi_0$  – квант магнитного потока  
 $\Psi$  – комплексный параметр порядка сверхпроводника, волновая функция конденсата куперовских пар  
 $\psi$  – безразмерный параметр порядка сверхпроводника  
 $\eta$  – скалярный параметр порядка теории среднего поля

# Предисловие

Написать учебник – непростое дело.

*И.В. Сталин, 1950*

*1. Мотивация. 2. Адресация. 3. «Экологическая ниша». 4. Структура текста. 5. Благодарности.*

## 1. Мотивация

Опять лекции по статистической физике! Сколько же можно, зачем нужны еще одни? Существует много хороших и полных учебников по статистической физике. Есть как краткие, так и фундаментальные курсы лекций по этой науке. Однако изобилие материала слабо помогает студентам при подготовке к экзамену, поскольку за короткий срок прочитать много толстых книг нереально. Поэтому при написании данных лекций главной целью было лаконичное изложение, чтобы избежать перегрузки текста избыточными деталями. Смысл данного курса лекций, прежде всего, в компактном и самосогласованном изложении обязательного минимума статистической физики, принятого на Физтехе.

На Физтехе статистическая физика изучается в течение одного, притом «короткого», весеннего семестра. Поэтому возникает потребность в небольшом и понятном для новичка руководстве по статистической физике, которое позволило бы ему сориентироваться в структуре и содержании этого раздела теоретической физики, а также в огромной литературе, посвященной предмету. Тем более, что для этого он располагает совсем небольшими вычислительными навыками и весьма ограниченным временем.

Для нормального усвоения материала нужен регулярный цикл занятий, лекции и семинары раз в неделю, общение с живым преподавателем и задачник повышенного типа. Необходимо делать и сдавать много заданий и письменных работ, проводить коллоквиумы, и тогда все будет нормально. Для осуществления этой программы и нужен предлагаемый курс лекций.

## 2. Адресация

Кому эти лекции предназначены? Эти лекции написаны для «неспециалистов», то есть студентов, собирающихся стать экспериментаторами и тех теоретиков, которые не боятся, что их застанут врасплох за чтением чего-то легкого.

Это учебник по довольно трудному разделу теоретической физики, предназначенный в первую очередь новичкам. Автор приложил значительные усилия к тому, чтобы лекции были написаны простым и понятным, а не *мистическим языком, создающим тягостное ощущение присутствия некоего супермена*. При этом особое внимание было уделено тому, чтобы это был не язык общей физики, которая учит *задачам*, а язык теоретической физики, которая учит *методам*. Таким образом, суммируя идеи понятности и первого ознакомления с предметом, мы приходим к адресации этих лекций, которые в основном предназначены для студентов-экспериментаторов, впервые изучающих предмет, и для профессионалов, желающих «освежить в памяти» основные положения статистической физики.

Автор этого очень короткого курса лекций старался познакомить с калейдоскопом фундаментальных идей статистической физики студента Физтеха с минимальным математическим оснащением. Вместо обычного для учебников стремления к наибольшей общности автор старался придерживаться обратного. Каждая идея должна быть сначала ясно понята в простейшей ситуации, и только потом развитый метод можно обобщать и переносить на более сложные случаи. Таким образом, содержание статистической физики для впервые знакомящегося с ней есть главным образом набор хорошо и до конца понятых им фактов и примеров. Поэтому именно примеры и идеи, а не общие теоремы и доказательства составляют основу этих лекций. Семинарские занятия и решение задач в течение курса составляют его существенную часть.

Особое внимание в пособии уделено взаимосвязи предмета с другими областями теоретической физики: квантовой механикой и электродинамикой. Автор рассчитывает, что не только студенту, но и профессионалу, далекому от статистической физики, будет интересно познакомиться по этой книжке с основными, и поэтому простыми идеями статистической физики.

## 3. «Экологическая ниша»

На Физтехе существует несколько сложившихся и хорошо сбалансированных курсов лекций по статистической физике. Это опробованные многолетним чтением авторами и уже ставшие легендарными лекции В. Н. Горелкина, Р. О. Зайцева и Л. А. Максимова. Однако эти курсы носят

расширенный характер, их следует рассматривать как лекции продвинутого уровня изложения. Данный же курс является базовым, в значительной степени дополнительным к уже упомянутым. Он является именно введением в статистическую физику.

Общезначимый кругозор профессионала формируется курсом общей физики, где его учат решать конкретные *задачи* «так, как можно». Курс же теоретической физики призван учить фундаментальным *методам*, показывающим «как нужно» решать эти *задачи*. Следуя этой установке по существу, мы тем не менее будем формулировать качественные результаты и иллюстрировать важные моменты теории при помощи *задач*.

Связанный с интернетом информационный потоп привел к изменению взаимоотношений в треугольнике «учитель–ученик–наука». Привычные инструменты обучения перестают работать, поэтому приходится искать новые формы. Данный курс следует рассматривать как такую попытку. Статистической физикой профессионально занимаются тысячи исследователей, а используют ее результаты миллионы потребителей – инженеров, технологов и экспериментаторов. Поэтому возникает потребность в понятной и простой книге, ведущей сразу к сути предмета. Для тех, кому мало поверхностного знакомства, но нет желания тратить силы на освоение заумного теоретического аппарата, который потом не пригодится, и предназначены эти лекции.

#### 4. Структура текста

Курс разбит на 13 лекций, сгруппированных в соответствии с физтеховской программой по статистической физике и личными вкусами автора. В каждой лекции после соответствующего материала приводятся контрольные вопросы для самопроверки. Кроме того, приводятся задачи, иллюстрирующие изложенный материал и предназначенные для домашних заданий и семестровых письменных работ. Некоторые из них представляют собой исследовательские задачи. В приложениях даны необходимые сведения из анализа и других разделов теоретической физики, предшествующих статистической физике. В конце текста приведен список литературы, необходимый для всестороннего изучения предмета. Многие из процитированных в нем книг были использованы при подготовке этих лекций.

Читатель не должен удивляться отсутствию рисунков в книге. Это сделано в целях большей компактности текста. Здесь автор вдохновлялся отчасти примером великого слепца Понтрягина, а также Лагранжа. Если Лагранж гордился отсутствием чертежей в своем трактате и полагал

аналитичность изложения признаком строгости науки, то автор просто стремился к определенной лапидарности текста.

Линейное чтение лекций совершенно необязательно. Лекции о макроскопических квантовых явлениях удобопонятны в существенном, независимо от первых глав, посвященных принципам. И, в свою очередь, свойства идеальных квантовых газов можно изучить независимо от их применения в физике конденсированного состояния.

## **5. Благодарности**

Автору выпала удача много лет тесно общаться с коллегами по кафедре теоретической физики МФТИ (национального исследовательского университета) на темы статистической физики и не только. Это общение оказало сильное влияние на взгляды автора на предмет и фактически сформировали его представления в этой области. Хочется особенно отметить профессоров С. П. Аллилуева, В. П. Смилгу, В. Н. Горелкина, В. Н. Кузнецова, Л. А. Максимова и Г. С. Ирошникова. Автор признателен своим коллегам и студентам МФТИ, сделавшим множество ценных замечаний по поводу электронного варианта этих лекций. Особенно хотелось бы поблагодарить, Е. С. Андрианова, А. С. Антонова, А. Л. Барбанова, С. Н. Бурмистрова, И. В. Быкова, В. Г. Веселаго, И. В. Доронина, А. П. Виноградова, А. В. Дорофеенко, Л. Б. Дубовского, Р. О. Зайцева, А. А. Зябловского, В. В. Киселева, В. Н. Киселя, И. П. Коваль, А. А. Конькова, В. П. Крайнова, К. И. Кугеля, Ю. Е. Лозовика, В. И. Манько, А. М. Мерзликина, Ю. В. Михайлову, А. В. Михеенкова, Н. Е. Нефедкина, М. И. Пергамента, А. Л. Рахманова, М. В. Седову, В. Р. Соловьева, М. В. Сулова, А. И. Тернова, О. И. Толстихина, В. Ю. Шишкова.

Кроме того, автор признателен Ю. М. Белоусову за поддержку этого проекта и идею дифференцирования уровней изложения различной степени продвинутости.

# ЛЕКЦИЯ 1. Термодинамика

Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое производит классическая термодинамика. Это единственная теория общего содержания, которая в рамках своей применимости никогда не будет опровергнута.

*А. Эйнштейн. Автобиографические заметки. 1949*

*1. Термодинамика – феноменологическая наука, формирующая язык статистической физики. 2. Замкнутые системы. Термодинамические величины – аддитивные интегралы движения. 3. Температура – мера «нагретости» тела. 4. Энтропия – термодинамическая величина, функция состояния. 5. Принцип максимальности энтропии. 6. Принцип минимальности термодинамических потенциалов. 7. Дополнительные параметры. Обобщённые силы. 8. Внутренние и внешние параметры. Связь термического и калорического уравнений. 9. Термодинамические неравенства – условия тепловой и механической устойчивости вещества. 10. Термодинамические флуктуации.*

## **1. Термодинамика – феноменологическая наука, формирующая язык статистической физики**

Термодинамика (гр. *termos* + *dynamos* – динамика тепла) – феноменологическая наука, описывающая тепловые свойства макроскопических систем. Макроскопическая система – это тело или среда, состоящая из очень большого числа  $N$  частиц, волн, возбуждений, находящаяся в термодинамическом (химическом, механическом) равновесии или близкая к нему. Термодинамика формирует язык, выражающий понятия следующей за ней микроскопической теории – статистической физики.

Общие закономерности термодинамических процессов и термодинамические свойства систем различной природы обобщаются и формулируются в виде аксиом (начал) термодинамики. Аксиомы систематизируют предсказательную базу термодинамики и являются обобщением экспериментальных данных. Термодинамика – феноменологическая наука в том смысле, что она изучает явления, не вдаваясь в их микроскопический механизм. Количественные соотношения между термодинамическими величинами находят при помощи эмпирической информации. Термодинамика, таким образом, не является квантовой теорией.

## 2. Термодинамические величины

Для построения термодинамики как науки следует использовать понятия и положения, выработанные механикой и электродинамикой, поскольку она – «следующая по счету» теория. Чтобы протянуть к ней мостик от механики, начнем с рассмотрения замкнутой системы, т. е. стационарной и не взаимодействующей с окружением. Тогда у такой системы имеется гамильтониан и интегралы движения. Кроме того, она должна быть макроскопической,  $\ln N \gg 1$ , чтобы её подсистемы тоже были макроскопическими и её можно было описывать аддитивными величинами.

В этом случае термодинамическими величинами будут аддитивные интегралы движения системы, такие как энергия  $E$ , объем  $V$  и число частиц  $N$ . Кроме аддитивных, существуют локальные (интенсивные) термодинамические величины, такие как давление  $P = -(\partial E / \partial V)$  и химический потенциал  $\mu = (\partial E / \partial N)$ .

## 3. Температура

Теплота – коловратное движение молекул.

*М. В. Ломоносов*

Для нужд статистической физики мы сформулируем аксиомы термодинамики более компактно, чем это сложилось исторически и принято в общей физике. Начнем с введения новых термодинамических величин, которых не было в механике.

### **Аксиома 1 (принцип температуры)**

*Термодинамическая система ( $\equiv$  макроскопическое тело) всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и не выходит из него самопроизвольно. Степень нагретости тела характеризуется новой термодинамической величиной, которой не было в механике, а именно температурой  $T = T(E)$ . При этом температура основного состояния системы равна нулю:  $T(0) = 0$ .*

Только такие системы мы и будем рассматривать в дальнейшем. Под это определение не подходят, например, атмосферы планет, которые всегда находятся в неравновесном состоянии вследствие теплового «убегания» атмосферы из гравитационного поля. Важным свойством температуры (лат. *tempera* – смесь), которое выяснится в дальнейшем в качестве теоремы, является её монотонное возрастание  $(\partial T / \partial E) > 0$ .

## 4. Энтропия

Термин энтропия (гр. en-tropos – превращение, поворот) придумал Клаузиус, которому понадобилось слово, созвучное энергии (гр. en-ergos – работа) и энтальпии (гр. en-talpos – нагревание). Равновесная энтропия в термодинамике определяется как

$$S(E) = \int_0^E \frac{dE}{T(E)}, \quad (1.1)$$

Таким образом, энтропия основного состояния равна нулю:  $S(0) = 0$  (теорема Нернста). Важными свойствами энтропии, которые выяснятся в дальнейшем в качестве теорем, являются монотонность:  $\partial S / \partial E = 1/T > 0$  (для систем с отрицательной температурой это не так) и выпуклость:  $\partial^2 S / \partial E^2 = -1/(T^2 C_V) < 0$ . Здесь введена теплоемкость системы, которая в термодинамике определяется как  $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$ . Это связано с тем, что  $TdS$  в эксперименте представляет собой переданное системе тепло  $\delta Q$ .

Состояние термодинамического равновесия и все свойства замкнутой макроскопической системы полностью определяются набором термодинамических величин  $E, V, N$  в силу следующего принципа.

### Аксиома 2 (принцип энтропии)

*Энтропия является термодинамической величиной, т. е. однозначной функцией состояния системы.*

Отсюда сразу следуют важные выводы. Равновесная энтропия, являясь термодинамической величиной замкнутой системы, есть однозначная функция  $E, V, N$  или, наоборот,  $E = E(S, V, N)$ . Значит:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN. \quad (1.2)$$

Причем  $dS$  является полным (настоящим) дифференциалом. Учитывая введенные выше обозначения, получаем соотношение, которое принято называть *первым началом термодинамики*:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (1.3)$$

Это основное термодинамическое равенство, оно связывает малые изменения аддитивных термодинамических величин при переходе от одного равновесного состояния к другому.

По сути, в эксперименте  $TdS$  это переданное системе тепло  $\delta Q$ . Таким образом, закон сохранения энергии (1.3) задает механический эквивалент тепла  $1\text{ кал} = 4.2\text{ Дж}$ . Отсюда же следует *основной термодинамический якобиан*. Поскольку в (1.3) все дифференциалы полные, то должны совпадать перекрестные производные:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad -P = \frac{\partial E}{\partial V}, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S, \quad - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}. \quad (1.5)$$

Представляя частные производные в виде якобианов, получаем

$$\partial(T, S) = \partial(P, V). \quad (1.6)$$

Это основное термодинамическое тождество, представляющее собой калибровку, оно устанавливает шкалу абсолютных температур и энтропии, а также помогает легко производить преобразования термодинамических величин (см. приложение 1).

## 5. Принцип максимальности энтропии

Энергия Мира остается постоянной,  
энтропия Мира стремится к максимуму.

*Рудольф Клаузиус*

Фундаментальные законы и наиболее общие результаты теоретической физики всегда максимально просто, красиво и компактно формулируются, если найден соответствующий вариационный принцип. В термодинамике таким принципом является закон возрастания (принцип максимальности) энтропии.

### Аксиома 3 (принцип максимальности энтропии)

*Энтропия неравновесной, замкнутой системы с течением времени монотонно возрастает в процессе её релаксации к равновесию и достигает максимального значения при наступлении равновесия.*

То, что достигается максимум, а не минимум имеет глубокий физический смысл, связанный с понятием информации. По мере приближения к равновесию система становится все более неупорядоченной и теряет информацию, имеющую обратный знак по отношению к энтропии. В термодинамике принята следующая терминология.

*Равновесные* ( $\equiv$  обратимые) процессы в замкнутой системе протекают без изменения энтропии, квазистатически. *Необратимые* ( $\equiv$  неравновесные) процессы сопровождаются существенным ростом энтропии.

Аксиома 3 задает направление термодинамических (релаксационных) процессов. По образному сравнению Эмдена, закон сохранения энергии – это всего лишь бухгалтер, следящий за равенством дебета и кредита, а закон возрастания энтропии – это директор, определяющий направления развития предприятия. Из этой аксиомы вытекает множество важных следствий.

*В гигантской фабрике природных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит* (Роберт Эмден).

В качестве конкретного примера рассмотрим необратимый процесс установления равновесия в замкнутой системе, состоящей из двух подсистем. Каждая подсистема квазиравновесна, а в целом вдвоем они к равновесию еще только стремятся. Энтропия всей системы  $S$  складывается из энтропии первой  $S'$  и второй  $S''$  подсистем  $S = S' + S''$ . Для простоты полагаем, что каждая подсистема равновесна, проходит к равновесию через цепочку равновесных состояний, а вся в целом – нет. Каждая из них представляет собой однокомпонентную однофазную систему с переменной энергией, объемом и числом частиц, так что, учитывая их квазиравновесность, можно записать:

$$\begin{aligned} T' \Delta S' &= \Delta E' + P' \Delta V' - \mu' \Delta N', \\ T'' \Delta S'' &= \Delta E'' + P'' \Delta V'' - \mu'' \Delta N''. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Тогда изменение полной энтропии системы в процессе релаксации, в соответствии с аксиомой 3, положительно:  $\Delta S' + \Delta S'' \geq 0$ . На изменение остальных величин в силу замкнутости системы наложены связи  $\Delta E' + \Delta E'' = 0$ ,  $\Delta V' + \Delta V'' = 0$  и  $\Delta N' + \Delta N'' = 0$ . Складывая уравнения (1.7), получаем

$$\left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) \Delta E' + \left( \frac{P'}{T'} - \frac{P''}{T''} \right) \Delta V' - \left( \frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''} \right) \Delta N' \geq 0. \quad (1.8)$$

Таким образом, при прочих равных условиях тепло перетекает от горячего тела к холодному, граница раздела подсистем выдавливается в область низкого давления, а частицы перетекают в область низкого химпотенциала. Когда равновесие наступит, эти величины выравняются. Несколько более сложным, немонотонным, разрывным способом, но все равно приходят в равновесие тела с температурой разных знаков.

В равновесии полная энтропия достигает максимума  $\Delta S = 0$ , а (1.8) обращается в ноль. Отсюда, вследствие независимости вариаций энергии, объёма и числа частиц одной из подсистем, получаем частные условия фазового равновесия однокомпонентной системы:

$$T' = T'' , P' = P'' , \mu' = \mu'' , \quad (1.9)$$

по температуре (термическое), давлению (механическое) и химпотенциалу (химическое равновесие). Эти три условия можно записать в виде одного – равенства химпотенциалов фаз при одинаковых температуре и давлении:

$$\mu'(P, T) = \mu''(P, T). \quad (1.10)$$

Это значит, что при равновесии двух фаз одного и того же вещества давление является функцией температуры. Разумеется, полученные условия равновесия справедливы при любом количестве компонент и фаз.

А если система находится в поле внешних сил  $U(\mathbf{r})$ , то она еще и неоднородна, в ней постоянна температура, а давление и химический потенциал являются функциями координат. Действуя аналогично, можно уточнить условие релаксации (1.8). Теперь в нашем мысленном эксперименте перегородку двигать нельзя, т.к. при этом совершается работа, и полная система перестает быть замкнутой. В этом случае нужно положить  $\Delta V' = \Delta V'' = 0$ . При этом энергия каждой частицы увеличится на  $U(\mathbf{r})$ , то есть в правые части (1.7) к химическому потенциалу следует добавить потенциальную энергию частицы во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$ . Условие равновесия теперь имеет вид

$$\mu(P, T) + U(\mathbf{r}) = \text{const}. \quad (1.11)$$

В качестве примера рассмотрим идеальный больцмановский газ, химический потенциал которого равен:  $\mu = T \ln(\hbar^3 n(\mathbf{r}) / (mT)^{3/2})$ . Если газ помещен в гармоническую ловушку:  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$ , то его концентрация распределена по закону:  $n(\mathbf{r}) = n(0) \cdot \exp(-m\omega^2 r^2 / 2T)$ . Концентрация в центре ловушки:  $n(0) = (m\omega^2 / 2\pi T)^{3/2} N$  определяется полным числом частиц газа:  $N = \int n(\mathbf{r}) dV$ .

## 6. «Принцип» минимальности термодинамических потенциалов

Следующее важное следствие аксиомы 3 связано с введением понятия термостата. Экспериментальную ситуацию далеко не всегда удобно представлять себе как замкнутую термодинамическую систему. Гораздо

естественнее и удобнее мыслить себе систему как хотя и макроскопическую, но малую часть большего термостата, задающего температуру  $T$ . Для того чтобы разобраться с этим случаем, остроумные люди придумали следующий прием: пусть исследуемая система «без индекса» находится в состоянии частичного (по каким – либо внутренним параметрам  $\Lambda$ ) равновесия и помещена в большой термостат с индексом « $T$ ». Этот прием, который еще не раз приведет нас к успеху в дальнейшем, в сущности совершенно аналогичен «дополнению до универсума», применяемого в теории вероятностей.

Всю же систему в целом с индексом « $T$ » можно легко представить себе замкнутой так, что полная энергия  $E_{II}$ , объем  $V_{II}$ , число частиц  $N_{II}$  не изменяются в процессе релаксации исследуемой системы к равновесию. Тогда энтропия полной системы

$$S_{II} = S + S_T(E_{II} - E, V_{II} - V, N_{II} - N, \Lambda) \quad (1.12)$$

в процессе установления равновесия может лишь возрастать:  $\Delta S_{II} \geq 0$ , так что

$$\Delta S_{II} = \Delta S - \frac{1}{T_T} \Delta E - \frac{P_T}{T_T} \Delta V - \frac{\mu_T}{T_T} \Delta N \geq 0. \quad (1.13)$$

Термостат « $T$ » так велик, что в процессе релаксации к равновесию его температура, давление и химический потенциал практически не изменяются и играют роль внешних условий для нашей исследуемой системы. Поэтому индекс « $T$ » можно просто опустить:

$$-T\Delta S + \Delta E + P\Delta V - \mu\Delta N \leq 0. \quad (1.14)$$

Полученное соотношение обобщает *первое начало термодинамики* (1.3) на случай неравновесных процессов. Фактически, оно эквивалентно аксиоме 3, неравенству Клаузиуса, принципу минимальной работы и проч.

Рассмотрим некоторые частные случаи. Если постоянны  $E, V, N = \text{const}$  (т. е. система замкнутая), то  $\Delta S \geq 0$ , в полном соответствии с аксиомой 3. Если постоянны  $T, V, N = \text{const}$ , т. е. задан объем, то  $\Delta(E - TS) \leq 0$ ; если  $T, P, N = \text{const}$ , то  $\Delta(F + PV) \leq 0$ ; если  $T, V, \mu = \text{const}$ , то  $\Delta(F - \mu N) \leq 0$ . Таким образом, при установлении равновесия минимизируется, в зависимости от заданных условий, один из термодинамических потенциалов: внутренняя энергия  $E(S, V, N)$ , свободная энергия  $F(T, V, N)$ , потенциал Гиббса  $\Phi(T, P, N)$  и омега-потенциал  $\Omega(T, V, \mu)$ :

$$\begin{aligned}
 F &= E - TS, \\
 \Phi &= F + PV, \\
 \Omega &= F - \mu N.
 \end{aligned}
 \tag{1.15}$$

Именно в силу стремления к минимуму, эти величины получили названия потенциалов. Так же, как и лагранжиан, и гамильтониан, в механике, они связаны друг с другом преобразованиями Лежандра по соответствующим парам сопряженных параметров: температура–энтропия, давление–объем, химпотенциал–число частиц:

$$\begin{aligned}
 dE &= TdS - PdV + \mu dN + \dots \\
 dF &= -SdT - PdV + \mu dN + \dots \\
 d\Phi &= -SdT + VdP + \mu dN + \dots \\
 d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu + \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.16}$$

В силу того, что два из них,  $\Phi$  и  $\Omega$ , зависят только от одной аддитивной переменной, из вида их дифференциалов сразу получаем  $\Phi = \mu N$  и  $\Omega = -PV$ .

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом по образу и подобию теоретической механики Лагранжа, путем обобщения принципа виртуальных перемещений на термодинамические системы. Так же как и механическая, термодинамическая система при наложенных идеальных связях находится в равновесии, если сумма работ всех обобщенных сил  $\Lambda$  при любых виртуальных перемещениях системы  $d\lambda$ , допускаемых наложенными связями (например,  $T, V, N = \text{const}$ ), равна нулю.

## 7. Дополнительные параметры. Обобщенные силы

Это связано с тем, что кроме объема могут быть другие внешние величины  $\lambda$ , такие как магнитное поле, электрическое поле, гравитация и т. д.:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \left( \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S d\lambda
 \tag{1.17}$$

Величину обобщенной силы  $(\partial E / \partial \lambda)_S = \Lambda$  в этом случае (замкнутая система,  $S = \text{const}$ ) поможет вычислить соотношение Гельманна–Фейнмана для чистого состояния системы:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_m
 \tag{1.18}$$

В статистической физике его ещё нужно усреднить по ансамблю

$$\frac{\partial \langle E_n \rangle}{\partial \lambda} = \left\langle \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{nn} \right\rangle = \left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle \right\rangle \quad (1.19)$$

Здесь двойные скобки напоминают, что это и квантово-механическое среднее и среднее по ансамблю.

Например, в случае внешнего магнитного поля  $\lambda = \mathcal{H}$ , приложенного вдоль вытянутого образца, добавка к гамильтониану есть сумма  $\hat{H} = \dots - \sum_i \mu_i \mathcal{H}$  по дипольным моментам всех частиц системы. Тогда

$$\left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{H}} \right\rangle \right\rangle = - \left\langle \sum_i \mu_i \right\rangle = -\mathcal{M}, \quad (1.20)$$

и к энергии добавляется величина  $-\mathcal{M} \cdot d\mathcal{H}$  (см. приложение 26). Из (1.16) видно, что эта же добавка возникнет и во всех термодинамических потенциалах:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}} \right)_{S,V,N} &= \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,V,N} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,P,N} = \\ &= \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,V,\mu} = -\mathcal{M}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Это равенство выражает *теорему о малых добавках*: при изменении дополнительного параметра  $\delta\lambda$  вариации термодинамических потенциалов, выраженные через «свои» переменные, одинаковы:

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta \Phi)_{T,P,N} = (\delta \Omega)_{T,V,\mu}. \quad (1.22)$$

Дополнительные параметры  $\lambda$  и обобщенные силы  $\Lambda$  можно рассматривать также как внешние и внутренние параметры системы, связанные преобразованием Лежандра.

## 8. Внутренние и внешние параметры. Связь термического и калорического уравнений

Величины, определяемые положением не входящих в нашу систему внешних тел, называются *внешними параметрами*  $\lambda$ . Это, например, объем  $V$ , внешнее электрическое  $\mathcal{E}$ , магнитное  $\mathcal{H}$  поля и т. д. Величины  $\Lambda$ , определяемые свойствами входящих в систему частиц, называются внутренними. Это, например, давление  $P$ , энергия  $E$ , намагниченность  $\mathcal{M}$  и т. д. Внутренние параметры связаны с внешними, и, в зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может быть

как внешним, так и внутренним параметром. Так, в каноническом ансамбле  $T, V, N = \text{const}$  объем  $V$  является внешним, а давление  $P$  – внутренним параметром системы. Тогда как в ансамбле Богуславского  $T, P, N = \text{const}$  – наоборот. Переход от одной ситуации к другой осуществляется преобразованием Лежандра  $\Lambda d\lambda = d(\Lambda\lambda) - \lambda d\Lambda$  термодинамического потенциала  $d\Pi'_\lambda = \dots + \Lambda d\lambda$ . При этом  $-d(\Lambda\lambda)$  входит в новый термодинамический потенциал  $\Pi'_\Lambda = \Pi'_\lambda - \lambda\Lambda$ , а  $-\lambda d\Lambda$  становится его новым приращением  $d\Pi'_\Lambda = \dots - \lambda d\Lambda$ .

Совокупность независимых макроскопических параметров, полностью определяющих состояние системы (вне зависимости от ее предыстории), называется ансамблем: микроканоническим  $(E, V, N)$ , каноническим  $(T, V, N)$ , большим каноническим  $(T, V, \mu)$ , Богуславского  $(T, P, N)$  и т. д.

В соответствии с аксиомой 2, все внутренние параметры системы  $\Lambda$  являются функциями внешних параметров  $\lambda$  и температуры  $T$ . Такая связь называется уравнениями состояния. Например, связь внутренней энергии  $E$  с внешними параметрами  $\lambda$  называется калорическим уравнением состояния  $E = E(\lambda, T)$ . Оно так называется потому, что определяет температурную зависимость теплоемкости. Если внутренним параметром является обобщенная сила  $\Lambda$ , сопряженная внешнему параметру  $\lambda$ , то уравнение  $\Lambda = \Lambda(\lambda, T)$  называется термическим уравнением состояния. Это обусловлено тем, что с помощью него вычисляется температура. Общее число термических и калорических уравнений состояния равно числу термодинамических степеней свободы системы, то есть числу независимых макроскопических параметров, характеризующих состояние системы. В термических и калорических уравнениях содержится вся термодинамическая информация о системе. Сами же эти уравнения можно получить только методами статистической физики. Термодинамика же позволяет установить дифференциальную связь между ними, которая для некоторых задач делает ненужным знание одного из них. Эта связь между термическим и калорическим уравнениями вытекает из аксиомы 2.

Запишем *первое начало термодинамики* в виде

$$dE = TdS + \Lambda d\lambda. \quad (1.23)$$

Если  $\lambda = V$ , то  $\Lambda = -P$ , если  $\lambda = \mathcal{H}$ , то  $\Lambda = -\mathcal{M}$  и т. д.

В силу той же аксиомы 2, в этом соотношении  $E = E(T, \lambda)$  и  $S = S(T, \lambda)$ , поэтому

$$\frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \frac{\partial S}{\partial \lambda} d\lambda + \Lambda d\lambda. \quad (1.24)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} T \frac{\partial S}{\partial T} &= \frac{\partial E}{\partial T}, \\ T \frac{\partial S}{\partial \lambda} &= \frac{\partial E}{\partial \lambda} - \Lambda. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Поскольку энтропия – это однозначная функция, а ее дифференциал полный, то  $\partial^2 S / \partial T \partial \lambda = \partial^2 S / \partial \lambda \partial T$ . Применяя это равенство к (1.25), получаем

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \Lambda - T \frac{\partial \Lambda}{\partial T}. \quad (1.26)$$

Эта формула и представляет собой дифференциальное соотношение, связывающее термическое  $\Lambda = \Lambda(T, \lambda)$  и калорическое  $E = E(T, \lambda)$  уравнения состояния. Его физический смысл прозрачен: это соотношение Гиббса–Гельмгольца, продифференцированное по внешнему параметру  $\lambda$ . Соотношение (1.26) позволяет, например, получить закон Майера: выразить разность  $C_\Lambda - C_\lambda$  через термическое уравнение (уравнение состояния). Действительно, поскольку по определению  $C_\lambda = T(\partial S / \partial T)_\lambda$  и  $C_\Lambda = T(\partial S / \partial T)_\Lambda$ , из (1.23), (1.25) получаем

$$C_\Lambda - C_\lambda = \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\Lambda \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_T - \Lambda \right]. \quad (1.27)$$

Используя соотношение (1.26), получаем закон Майера:

$$C_\Lambda - C_\lambda = -T \left( \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right)_\lambda \cdot \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_\Lambda. \quad (1.28)$$

## 9. Термодинамические неравенства – условия тепловой и механической устойчивости вещества

Теперь получим условия устойчивости термодинамической системы, которые являются *основными термодинамическими неравенствами*. Выше мы сформулировали условие (1.8) того, что в процессе установления равновесия энтропия полной системы возрастает. В применении к исследуемой нами системе, это означает экстремальность соответствующего термодинамического потенциала в точке равновесия. Например, для замкнутой системы получаем  $\Delta S < 0$  или  $\delta S = 0$  и  $\delta^2 S < 0$ . Для системы в термостате  $\Delta F > 0$  или  $\delta F = 0$ ,  $\delta^2 F > 0$  и т. д. Это означает, что если обратить время и рассмотреть процесс отклонения тех же величин от равновесия, то получим обратное к (1.14) неравенство:

$$\Delta E + P\Delta V - \mu\Delta N - T\Delta S \geq 0. \quad (1.29)$$

Такие микронарушения аксиомы 3 могут в действительности иметь место, например, при термодинамических флуктуациях.

Поскольку это неравенство соответствует отклонению от равновесия, то линейных по отклонениям слагаемых в нем быть не должно. А квадратичные по отклонениям слагаемые в (1.29) проще всего выделить так: изменение любой функции  $\Delta f = f'\Delta x + f''\Delta x^2 / 2 + \dots$  можно представить как  $\Delta f = y\Delta x + \Delta x\Delta y / 2 + \dots$ , где  $y = f'$ ,  $\Delta y = f''\Delta x + \dots$ . В нашем случае  $f = E$ ,  $x = (S, V, N)$ , а  $f' = (T, -P, \mu)$ . Сумма линейных по отклонениям слагаемых  $\Delta f - y\Delta x$  в равновесии обращается в ноль (см. (1.3)), а для квадратичных получаем

$$\Delta T\Delta S - \Delta P\Delta V + \Delta\mu\Delta N \geq 0. \quad (1.30)$$

Это условие положительности квадратичной формы и обеспечивает устойчивость. Положительная определенность квадратичной формы (1.30) является необходимым и достаточным условием устойчивости нашей термодинамической системы. Отдельные же необходимые условия (термодинамические неравенства) можно получить из (1.30) конкретным выбором пар независимых переменных. Например, при  $T = N = \text{const}$ , получаем

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (1.31)$$

А при  $V = N = \text{const}$

$$C_V > 0. \quad (1.32)$$

Условия устойчивости (1.31), (1.32) имеют прозрачный физический смысл. (1.31) означает, что в устойчивом состоянии система должна «пружинить» – уменьшение объема приводит к повышению внутреннего давления (механическая устойчивость). (1.32) означает, что при повышении температуры тела его энергия также возрастает. Возникает поток тепла в окружающую среду, парирующий это повышение (тепловая устойчивость). Важно подчеркнуть, что аналогичное термодинамическое неравенство  $(\partial\mu/\partial N)_{T,V} > 0$ , связанное с изменением числа частиц при  $T = V = \text{const}$  не доставляет нам новой информации об устойчивости. Действительно, поскольку  $d\mu = -SdT/N + VdP/N$ , величина

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \\ &= -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial(V/N)}\right)_{T,N} \frac{V}{N^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{V}{N}\right)^2 \end{aligned} \quad (1.33)$$

однозначно выражается через изотермическую сжимаемость.

Легко обобщить полученные результаты и на случай, когда у системы есть дополнительный внешний параметр  $\lambda$  (магнитное поле, электрическое поле и т. д) и сопряженная ему обобщенная сила  $\Lambda$ . Тогда в (1.29) у  $\Delta E$  в силу *теоремы о малых добавках* будет дополнительное слагаемое  $+\Lambda d\lambda$ , и достаточными условиями устойчивости будут  $(\partial\Lambda/\partial\lambda)_T > 0$  и  $C_\Lambda > 0$ . Например, в случае магнитного поля:  $\Lambda d\lambda = +\mathcal{H}d\mathcal{B}/4\pi$  (здесь мы для полноты исследуемой системы добавили энергию поля в отсутствие образца), что дает

$$\left(\frac{\partial\mathcal{B}}{\partial\mathcal{H}}\right)_T > 0, \quad C_{\mathcal{H}} > 0. \quad (1.34)$$

## 10. Термодинамические флуктуации

То же соотношение позволяет разобраться с тем, насколько уменьшается энтропия в ходе маленьких случайных флуктуаций при переходе тела из равновесного состояния в соседние, близко лежащие неравновесные состояния при постоянных  $T, V, \mu$  термостата. В силу *принципа Больцмана* (см. лекцию 2), энтропия – это логарифм статистического веса, следовательно, вероятность флуктуации внутреннего параметра  $\Lambda$  есть  $w(\Lambda) \propto \exp \Delta S_{fl}(\Lambda)$  или в силу (1.13), (1.30):

$$w \sim \exp\left(\frac{-\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N}{T}\right). \quad (1.35)$$

Фактически (1.35) представляет собой распределение Гаусса. Далее, выбирая соответствующие пары переменных, получаем искомые дисперсии, корреляторы  $\overline{\Delta T^2}$ ,  $\overline{\Delta V^2}$ ,  $\overline{\Delta T \Delta V}$  и т. д. (подробнее см. лекцию 9).

## 11. Контрольные вопросы к лекции 1

1. Запишите основной термодинамический якобиан  $\partial(\dots, \dots) = \partial(\dots, \dots)$ .
2. Запишите три условия термодинамического равновесия фаз (подсистем) макроскопической системы.
3. Запишите три основных термодинамических неравенства, выражающих условия устойчивости вещества.
4. Запишите выражение для дифференциала свободной энергии  $F$  с учетом магнитного поля  $\mathcal{H}$ .
5. Запишите выражение для дифференциала омега-потенциала  $\Omega$  с учетом магнитного поля  $\mathcal{H}$ .
6. При каких фиксированных переменных свободная энергия  $F$  минимальна в равновесии?
7. При каких фиксированных переменных омега-потенциал  $\Omega$  минимален в равновесии?
8. Какая термодинамическая величина равна производной свободной энергии  $F$  по числу частиц  $N$ ?
9. Какая термодинамическая величина равна производной омега-потенциала  $\Omega$  по химпотенциалу  $\mu$ ?
10. Сформулируйте *теорему о малых добавках*.
11. Запишите соотношение, связывающее термическое  $\Lambda = \Lambda(T, \lambda)$  и калорическое  $E = E(T, \lambda)$  уравнения состояния.
12. Запишите закон Майера, связывающий теплоемкости  $C_\lambda$  и  $C_\Lambda$ .

## 12. Задачи к лекции 1

1. **Расширение в пустоту.** Вычислить изменение температуры при расширении в пустоту: равновесного черного излучения, вырожденного ферми-газа, вырожденного бозе-газа. Объяснить знак эффекта. Сравнить с результатом для классического больцмановского газа. Показать, что при расширении в пустоту

$$C_E - C_V = -TC_V(\partial P / \partial T)_V / (\partial E / \partial V)_T.$$

2. **Закон Майера.** Вычислить  $C_p - C_v$  в переменных  $V, T$  и  $P, T$ . Определить  $C_p - C_v$  для больцмановского газа, газа Ван-дер-Ваальса, ферми- и бозе-газа и черного излучения.
3. **Термодинамика резины.** Изобарический коэффициент объемного расширения резины отрицателен:  $(\partial V / \partial T)_p < 0$ . Учитывая, что  $\delta(T, S) = \delta(P, V)$ ,  $(\partial V / \partial P)_T < 0$  и  $C_v > 0$ , определите знак адиабатического коэффициента объемного расширения  $(\partial V / \partial T)_S$ . Объясните эффект П. Н. Лебедева: быстро растянутый и приложенный к губам резиновый жгут покажется теплым или прохладным?
4. **Потенциал Гиббса.** Запишите *первое начало* для дифференциалов энергии  $E$ , энтропии  $S$  и объема  $V$  и разделите эти величины под дифференциалами на полное число частиц  $N$ . Считая число частиц также переменным, получите выражения для потенциала Гиббса  $\Phi$  и химического потенциала  $\mu$ .
5. **Основной термодинамический якобиан.** Используя технику якобианов, вычислите величину  $(\partial T / \partial P)_V (\partial S / \partial V)_P - (\partial T / \partial V)_P (\partial S / \partial P)_V$  и покажите, что она универсальна для всех веществ. Вычислите величину  $(\partial T / \partial \mathcal{M})_N (\partial S / \partial \mathcal{H})_M - (\partial T / \partial \mathcal{H})_M (\partial S / \partial \mathcal{M})_N$ , покажите, что она универсальна для всех магнетиков.
6. **Совершенный газ.** Покажите, что внутренняя энергия  $E$  вещества с уравнением состояния  $P/T = f(V)$  не зависит от объема  $V$ .
7. **Закон Майера для кристалла.** При низких температурах  $T \ll \theta$  теплоемкость кристалла  $C_v$  удовлетворяет закону Дебая  $C_v \propto T^3$ . Покажите, что разность теплоемкостей  $C_p - C_v$  кристалла пропорциональна седьмой степени температуры.
8. **Релятивистская термодинамика.** Один из способов построения релятивистской термодинамики основан на представлении об инвариантности температуры и энтальпии во всех инерциальных системах отсчета. Исходя из этого, получите уравнение состояния  $f(P, V, T) = 0$  а) идеального одноатомного больцмановского газа; б) равновесного теплового излучения, которые движутся «как целое» со скоростью  $v$ .

## ЛЕКЦИЯ 2. Принципы статистической физики

Сними обувь твою с ног твоих,  
ибо место, на котором ты стоишь,  
есть земля святая.

*Ветхий завет. Исход. Гл. 3:5*

1. Статистическая физика – микроскопическая теория, решающая свои проблемы «из первых принципов». 2. Закон больших чисел. Статистическая независимость. 3. Уравнения движения. Фазовое пространство состояний. 4. Метод ансамблей Гиббса. 5. Теорема Лиувилля. 6. Квантовое уравнение Лиувилля. 7. Уравнение Линдблада. 8. Энтропия макроскопической системы. 9. Принцип экстремальности энтропии «в действии». 10. Микроканонический ансамбль. 11. Канонический ансамбль. 12. Большой канонический ансамбль.

### 1. Статистическая физика – микроскопическая теория, решающая свои проблемы «из первых принципов»

Термодинамика устанавливает соотношения между термодинамическими величинами, но не дает способа их вычисления. Эту задачу решает статистическая физика. Статистическая физика – микроскопическая теория, решающая свои проблемы «из первых принципов». Статистическая физика сначала решает микроскопическую задачу о состоянии движения отдельной частицы методами квантовой механики или теории поля, а затем решает задачу о поведении макросистемы таких частиц методами теории вероятностей и статистики. При этом в данном контексте слово «состояние» имеет три различных смысла: собственное квантовое состояние одной частицы в поле ее окружения, собственное (чистое) квантовое состояние всей системы в целом и, наконец, термодинамическое (смешанное) состояние системы – статистическое среднее состояний по ансамблю.

### 2. «Закон больших чисел». Статистическая независимость

Макроскопическая замкнутая система из  $N$  частиц описывается их  $6N$  координатами и импульсами. Оправдается ли наша надежда описывать такую сложную систему всего несколькими термодинамическими величинами? Эта надежда усиливается установлением закона *больших чисел*.

Рассмотрим аддитивную термодинамическую величину, которая с точки зрения статистической физики является суммой:

$$A = a_1 + a_2 + \dots + a_N . \quad (2.1)$$

Макроскопическая характеристика всего тела является суммой микроскопических характеристик составляющих его частиц. Под действием случайных воздействий, эти величины испытывают флуктуации (для простоты – одинаковые)  $\langle a_i \rangle = \bar{a}$ ,  $\langle \Delta a_i^2 \rangle = \overline{\Delta a^2}$ . Тогда  $\langle A \rangle = N\bar{a}$  и с учетом статистической независимости частиц  $\langle \Delta a_i \Delta a_k \rangle = 0$  получаем  $\langle \Delta A^2 \rangle = N \overline{\Delta a^2}$ . Это соотношение и выражает содержание закона *больших чисел*:

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta A^2 \rangle}}{\langle A \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (2.2)$$

Получается, что относительная флуктуация аддитивной величины макроскопической системы фантастически мала  $\propto N^{-1/2}$ . Физически этот закон полностью эквивалентен «закону блуждания пьяного» и движению броуновской частицы. То же самое заключение можно сделать и о макроскопическом теле, состоящем из макроскопических же подсистем. Их статистическая независимость обеспечивает аддитивность всех термодинамических величин.

Из *закона больших чисел* вытекают несколько важных следствий. Во-первых, результаты статистической физики могут быть сформулированы только в термодинамическом пределе, когда  $V, N \rightarrow \infty$ , а  $V/N = \text{const}$ . В термодинамике физические величины не флуктуируют. Поэтому в пренебрежении флуктуациями при расчетах в статистической физике мы имеем право сохранять только старший член разложения  $\propto N$ . Это связано с тем, что для обеспечения аддитивности макроскопических систем нужно пренебрегать влиянием поверхностных слоев подсистем в них (с точностью  $\propto N^{-1/3}$ ), а для обеспечения статистической независимости подсистем нужно иметь возможность пренебрегать их флуктуациями и корреляциями (с точностью  $\propto N^{-1/2}$ ). Во-вторых, для предсказания с огромной точностью результата измерения любой термодинамической величины в статистической физике достаточно вычислить её среднее значение.

### 3. Уравнения движения. Фазовое пространство состояний

Попробуем вычислить какую-нибудь термодинамическую величину. Рассмотрим сначала классическую статистическую физику. Замкнутая система  $N$  частиц не подвергается воздействиям извне, значит, она гамильтонова:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}. \quad (2.3)$$

Здесь  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  – гамильтониан системы, состояние которой изображается точкой  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ,  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ , движущейся в  $6N$ -мерном фазовом пространстве. Решить систему уравнений (2.3) в общем случае – совершенно безнадежная задача, поэтому гамильтоновы уравнения ничего не могут сказать о макроскопических свойствах системы, то есть о временных средних описывающих ее величинах  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Это и есть термодинамические величины системы.

$$\langle A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle_{\text{врем}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) dt. \quad (2.4)$$

Таким образом, предсказательная сила уравнений Гамильтона (2.3) для вычисления термодинамических величин макроскопической системы (2.4) практически равна нулю.

#### 4. Метод ансамблей Гиббса

Мы можем представить себе большое число систем одинаковой природы, но различных по конфигурациям и скоростям, которыми они обладают в данный момент. При этом мы можем поставить себе задачей не проследивать определенную систему через всю последовательность ее конфигураций, а установить, как будет распределено все число систем между различными конфигурациями и скоростями.

*Дж. У. Гиббс*

*Статистический ансамбль.* Даже когда макроскопическая система находится в термодинамическом равновесии и ее макроскопические характеристики (температура, объем, давление и т. п.) постоянны, ее микроскопическое состояние все время меняется. Неизвестно, в каком конкретно микросостоянии система находится в данный момент. Например, для классической замкнутой системы неизвестно, где находится фазовая точка на эргодической поверхности. Статистический подход заключается в том, что мы можем определить вероятность нахождения системы в возможных микросостояниях при заданном ее макросостоянии. Это и есть *метод ансамблей Гиббса*, когда рассматривают не одну конкретную термодинамическую систему, а бесконечно большое количество ее копий, находящихся в одних и тех же макроскопических условиях.

Изображающая точка классической системы  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  бежит по  $6N$ -мерному пространству. Размерность этого пространства «безумно» высока, поэтому задача вычисления средних по времени  $\langle A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle_{\text{врем}}$  представляется совершенно безнадежной. Однако остроумный человек Джозайа Виллард Гиббс придумал способ, как обойти эту трудность. Вообразим себе, что существует огромное число копий нашей системы, идентичных исходной по внешним макроскопическим условиям, но с немного варьирующимися начальными условиями. Это и есть ансамбль Гиббса. Ансамбль (фр. ensemble – вместе) состоит из большого числа одинаковым образом «устроенных» копий нашей системы. Тогда в  $6N$ -мерном фазовом пространстве возникает «маревое» изображающих эти копии точек, как-то упорядоченно распределенных по пространству. В результате возникает статистический ансамбль, который можно изобразить как «облако» точек в фазовом пространстве.

Возникает надежда из физических соображений определить плотность этого облака точек, которая будет пропорциональна плотности вероятности  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , и найти нашу систему в данном элементе фазового пространства  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ :

$$dw = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}. \quad (2.5)$$

Нормировка  $\int dw = 1$  выбрана так, чтобы  $\rho$  по определению была бы равна вероятности системе находиться в определенном квантовом состоянии, относящемся к  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ . Или, что то же самое,  $\rho$  является функцией распределения по состояниям с энергией  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Действительно, в квазиклассике на одно квантовое состояние приходится фазовый объем  $(2\pi\hbar)^{3N}$ . Кроме того, следует учесть, что в квантовой механике частицы тождественны, значит перестановка двух из  $N$  не меняет состояния всей системы. Все области фазового пространства, получающиеся друг из друга перестановкой номеров частиц, должны учитываться как одна область. Поскольку число перестановок  $N!$ , то элемент фазового объема мы еще поделили на  $N!$ . Нормировка (2.5) удобна тем, что в квантовой статистике  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  переходит в матрицу плотности  $\hat{\rho}$ .

Введение функции распределения в фазовом пространстве доставляет нам новый способ вычисления среднего от любой физической величины, зависящей от координат и импульсов частиц системы. Среднее значение такой величины можно вычислить как *фазовое среднее*:

$$\langle A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle_{анс} = \int A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}. \quad (2.6)$$

Таким образом, фазовое среднее можно понимать и удобно представлять себе как среднее по ансамблю. Наша вера в то, что среднее по времени равно среднему по ансамблю:

$$\langle A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) \rangle_{врем} = \langle A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) \rangle_{анс}, \quad (2.7)$$

называется эргодической гипотезой. Её доказательство представляет собой сложную и до конца не решенную проблему, составляющую целый раздел математики под названием *эргодическая теория*. Эргодическая гипотеза Больцмана заключается в том, что замкнутая механическая система с большим числом степеней свободы в процессе своей временной эволюции проходит через все микросостояния, допустимые начальными условиями. Это означает, что динамические переменные системы (обобщенные координаты  $\mathbf{r}$  и обобщенные импульсы  $\mathbf{p}$ ) с течением времени принимают все возможные значения на эргодической поверхности  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E$ .

Если эргодическая гипотеза справедлива, то становится возможным введение статистического ансамбля как бесконечного множества тождественных систем, для которых начальные условия пробегают все возможные значения. Это, в свою очередь, позволяет ввести функцию распределения вероятностей  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , доказать теорему Лиувилля, получить равновесные функции распределения различных ансамблей и обосновать законы термодинамики.

Однако оказалось, что далеко не для всех гамильтоновых систем эргодическая гипотеза верна. Иными словами, обоснование статистического метода при помощи представления о непрерывном ансамбле с точки зрения классической механики неправомерно. Если постулировать эргодическую гипотезу, игнорируя ее противоречие с классической механикой, то мы сохраняем строгое обоснование статистической термодинамики, сохраняем наглядность механических моделей материи, но изначально теряем надежду на полное соответствие между предсказаниями статистической теории и классической механики. Следовательно, мы должны быть готовы к возникновению теоретических парадоксов – явных несоответствий в выводах собственно классической механики и строящейся на ее основе классической статистики.

Взгляд теоретической физики на эту запутанную проблему прагматичен и поэтому предельно прост. Метод ансамблей Гиббса не вызывает никаких сомнений потому, что все основные выводы статистической физики получают полное и всестороннее экспериментальное подтверждение.

Следовательно, мы можем сразу считать первичными не временные средние, а средние по ансамблю.

## 5. Теорема Лиувилля

Возможность введения функции распределения как плотности вероятности в фазовом пространстве основана на чисто механической теореме. Каждая точка, изображающая систему ансамбля, движется в фазовом  $6N$ -мерном пространстве подобно движению частиц жидкости. Поскольку число таких точек сохраняется, их плотность удовлетворяет уравнению непрерывности жидкости в этом пространстве:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(\rho \dot{\mathbf{r}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}(\rho \dot{\mathbf{p}}) = 0. \quad (2.8)$$

В стационарном случае жидкость несжимаема, т. е. фазовый объем ее выделенной области сохраняется. Капля жидкости причудливо меняет форму, но сохраняет свой объем (см. приложение 17). Раскрывая производные в (2.8), мы получаем четыре слагаемых. Два из них «убивают» друг друга, а подстановка в оставшиеся два уравнения Гамильтона (2.3) дает скобку Пуассона. В итоге получаем уравнение Лиувилля:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}_{PB} = 0. \quad (2.9)$$

Наши уравнения (2.8), (2.9) были записаны в эйлеровых переменных. Видно, что левая часть уравнения (2.9) представляет собой полную, лагранжевую, производную по времени:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (2.10)$$

Таким образом, главный вывод из теоремы Лиувилля можно сформулировать двумя способами. Во-первых, плотность фазовой жидкости, то есть функция распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , постоянна вдоль траектории движения изображающих точек  $d\rho/dt = 0$ . Во-вторых, в стационарных условиях  $\partial\rho/\partial t = 0$  фазовый объем сохраняется. Фазовая жидкость несжимаема и капля фазового объема течет, причудливо изменяя со временем свою форму, но сохраняя объем (см. приложение 17).

Хотя фазовый объем в процессе эволюции остается постоянным, форма этого объема изменяется очень сложным образом из-за неустойчи-

ности фазовых траекторий. Близкие точки экспоненциально быстро расходятся на большие расстояния. С течением времени объем приобретает причудливую форму, напоминаящую мыльную пену. Таким образом, статистический ансамбль обладает свойством «перемешивания» в фазовом пространстве.

Итак, в стационарном случае функция распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  коммутирует с гамильтонианом  $\{\rho, H\}_{PB} = 0$  и является интегралом движения. Значит, она зависит от таких функций координат и импульсов, которые сами являются интегралами движения. Таким образом,  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  сама есть функция интегралов движения гамильтоновой системы уравнений (2.3), коих  $6N - 1$  штук. Это сложные, неоднозначные, «ноздреватые» такие функции огромного количества фазовых переменных, а, главное, неаддитивные. При этом логарифм функции распределения  $\ln \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  равен сумме логарифмов функций распределения подсистем в силу статистической независимости, т. е. является аддитивной физической величиной. Поэтому  $\ln \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  и сама функция распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  могут зависеть только от таких комбинаций координат и импульсов, которые являются аддитивными интегралами движения.

У замкнутой механической системы имеется семь аддитивных интегралов движения: энергия, импульс (три интеграла) и момент импульса (три интеграла). Импульс и момент импульса замкнутой системы связаны с ее равномерным поступательным движением и вращением как целого. Если отвлечься от этих движений, т. е. рассматривать покоящиеся и невращающиеся системы, то функция распределения может зависеть только от одного аддитивного интеграла движения, а именно от энергии. Любая функция такого вида удовлетворяет теореме Лиувилля и может быть использована для описания статистических свойств макроскопической системы. Таким образом, зависимость функции распределения от фазовых переменных является эргодической:

$$\rho = \rho(H(\mathbf{r}, \mathbf{p})). \quad (2.11)$$

Происхождение этого названия связано с тем, что изображающая точка в фазовом пространстве движется по изоэнергетической поверхности  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E$ . При выполнении (2.11) сразу «убивается несколько зайцев». Во-первых, обеспечивается эргодичность системы, ее термодинамические средние зависят только от энергии. Эргодическую гипотезу можно доказать по крайней мере для микроканонического ансамбля. Во-вторых, верна термодинамика – система, состоящая из огромного числа частиц, которая описывается и определяется всего несколькими функциями. В-третьих, в

предположении (2.11) можно показать, что энтропия аддитивна, а значит и все термодинамические величины аддитивны. Все это укрепляет нашу уверенность в том, что логика метода Гиббса верна.

## 6. Квантовое уравнение Лиувилля

Изложенное выше на языке классической статистики, можно практически без изменений сформулировать и в рамках квантовой статистики. Наша нормировка функции распределения (2.5) выбрана специально так, чтобы при переходе к квантовой статистической физике плотность вероятности  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  переходила в матрицу плотности (статистический оператор)  $\hat{\rho}$  нашей системы. В квантовой статистике описание при помощи фазового пространства и распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  становится невозможным в силу принципа неопределенности. В этом случае статистический ансамбль описывается матрицей плотности  $\hat{\rho}$ , но все идеи метода Гиббса остаются справедливыми.

Замкнутая система имеет гамильтониан и описывается волновой функцией. Ее состояние и соответствующий ансамбль называются чистыми. Чистый ансамбль дает максимально полное описание квантово-механической системы. Квантовая статистика строится на основе ансамблей более общего вида, а именно смешанных ансамблей. Каждая копия системы в таком ансамбле может находиться в одном из многих квантовых состояний  $|m\rangle$  с различными вероятностями  $\rho_m$ . Мы не знаем точно, в каком из своих возможных состояний находится система. Однако и в смешанном ансамбле можно найти среднее значение любой физической величины  $\hat{A}$ . Наиболее просто оно записывается в базисе собственных векторов матрицы плотности:  $\langle \hat{A} \rangle = \sum_m \rho_m A_{mm}$ . Таким образом, происходит сначала

квантово-механическое:  $A_{mm} = \langle m | \hat{A} | m \rangle$ , а затем статистическое:

$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{A}$  усреднение физической величины. Чистый ансамбль является частным случаем смешанного, когда все вероятности  $\rho_m$  равны нулю, кроме одной, равной единице. В смешанном ансамбле система не обладает собственной волновой функцией, поэтому такие системы называются откритыми.

Итак, матрица плотности позволяет единым образом описать как смешанные, так и чистые ансамбли. С помощью матрицы плотности можно получить ту же информацию о системе, что и из волновой функции, если

последняя существует. Матрица плотности  $\hat{\rho}$  играет в квантовой статистике ту же роль, что и полная функция распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  в классической статистике.

Правило канонического квантования (см. приложение 19), состоящее в замене скобок Пуассона на коммутатор:  $\{ , \}_{PB} \rightarrow (i\hbar)^{-1} [ , ]$ , позволяет сразу получить из (2.9) квантовый аналог уравнения Лиувилля для матрицы плотности:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0, \quad (2.12)$$

который обычно называют *уравнением фон Неймана*. Следует обратить внимание на обратный, чем в уравнении Гейзенберга, порядок величин в коммутаторе. Это связано с тем, что матрица плотности – не наблюдаемая, а состояние, – и ее полная производная по времени равны нулю.

Если система пришла в равновесие, то  $\partial \hat{\rho} / \partial t = 0$ , матрица плотности замкнутой системы коммутирует с гамильтонианом  $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$  и имеет совместный с ним базис  $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ , в котором она диагональна:

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n |n\rangle \langle n|. \quad (2.13)$$

Это энергетическое представление матрицы плотности, в котором диагональные элементы  $\rho_n$  являются вероятностями системе находиться в квантовом состоянии  $|n\rangle$ . Язык матрицы плотности совершенно необходим в статистической физике. Квантовая механика доставляет нам информацию только о возможных квантовых состояниях макроскопической системы  $|n\rangle$ . Но система в термостате не может описываться чистыми состояниями  $|n\rangle$ . О том, с какой вероятностью  $\rho_n$  открытая система может находиться в этих состояниях, выносит суждение только статистическая физика.

## 7. Уравнение Линдблада

Теорема Лиувилля является как мощным инструментом исследования функции распределения, так и источником противоречий. Убедимся в том, что энтропия замкнутой квантовой системы  $S = -\text{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$  сохраняется. Прямым дифференцированием получаем  $-\dot{S} = \text{tr} \dot{\hat{\rho}} \ln \hat{\rho} + \text{tr} \dot{\hat{\rho}}$ . Подставляя в

первое слагаемое  $\hat{\rho}$  из уравнения фон Неймана (2.12) и используя циклическую перестановку под знаком следа, получаем  $\text{tr}\hat{H}\hat{\rho}\ln\hat{\rho} - \text{tr}\hat{\rho}\hat{H}\ln\hat{\rho} = 0$ . Второе слагаемое также равно нулю из-за нормированности матрицы плотности  $\text{tr}\hat{\rho} = 1$ . Таким образом, энтропия замкнутой системы не возрастает  $dS/dt = 0$ , она не может прийти к равновесию. Выход из этого противоречия заключается в том, чтобы учесть, что замкнутых систем не бывает и рассмотреть открытую систему.

Открытая квантовая система взаимодействует с окружением (резервуаром). Динамика открытой квантовой системы неэрмитова и описывается уравнением Линдблада:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] + \hat{\mathcal{L}}\hat{\rho}. \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) описывает релаксацию системы к равновесному гиббсовскому состоянию. Конкретный вид релаксационного оператора Линдблада  $\hat{\mathcal{L}}$  зависит от характера взаимодействия системы и резервуара (см. приложение 20). В отличие от уравнения фон Неймана, описывающего эрмитову динамику, уравнение Линдблада (2.14) совместимо с началами термодинамики. Оно позволяет объяснить релаксацию  $\hat{\rho}$  к распределению Гиббса:  $\exp(F - \hat{H})/T$ , второе начало термодинамики, неравенство Клаузиуса и т. д.

## 8. Энтропия макроскопической системы

В физике законы природы наиболее ясно и кратко описываются вариационными принципами. Примат вариационных принципов не имеет рационального обоснования, что рождает попытки философского и теологического истолкований. Вариационный принцип утверждает, что природа совершает свои действия кратчайшим телеологическим путем. Посмотрим, как это проявляется в применении к аксиоме 2 (см. лекцию 1).

Главной характеристикой статистического разброса в ансамбле, его хаотичности распределения является энтропия. Пусть сначала матрица плотности состояния  $\hat{\rho}$  будет неравновесной. Рассмотрим информационную энтропию Гиббса для произвольного неравновесного состояния системы:

$$S = -\text{tr}\hat{\rho}\ln\hat{\rho}, \quad (2.15)$$

иначе называемую также *энтропией фон Неймана*. Энтропия (2.15) является функционалом, которому можно придать форму среднего  $S = - \langle \ln \rho \rangle$ . В лекции 4 будет показано, как (2.15) следует из распределения Гиббса, здесь же мы положим (2.15) в основу принципа экстремальности энтропии.

Из определения (2.15) видно, что энтропия обладает тремя фундаментальными свойствами. Энтропия ансамбля с заданной энергией принимает максимальное значение в наиболее хаотическом ансамбле с вероятностным распределением. Энтропия принимает минимальное значение в наиболее упорядоченном ансамбле, в котором с достоверностью встречается только одно состояние системы. Это чистое состояние, энтропия которого равна нулю. Энтропия аддитивна, т. е. энтропия системы, состоящей из двух статистически независимых подсистем, равна сумме энтропий подсистем по отдельности.

Система в заданном макроскопическом состоянии (ансамбле) находится с определенными вероятностями в огромном количестве микросостояний. Как в этой ситуации найти равновесную матрицу плотности системы? В равновесном состоянии квантовое уравнение Лиувилля (фон Неймана) сводится к коммутационному соотношению  $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$ . Равенство нулю этого коммутатора означает, что матрица плотности  $\hat{\rho}$  зависит только от интегралов движения системы. Поскольку речь идет о макроскопической термодинамической системе, то эти интегралы движения должны быть однозначны и аддитивны. Таковых существует всего четыре: гамильтониан  $\hat{H}$ , полный импульс  $\hat{\mathbf{P}}$ , полный момент импульса  $\hat{\mathbf{L}}$  и полное число частиц  $\hat{N}$ . Если система находится в неподвижном, невращающемся сосуде, то их остается всего два, и, таким образом,  $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}, \hat{N})$ .

Приведенные выше аргументы основаны на чисто механическом уравнении Лиувилля и не определяют однозначно равновесную матрицу плотности. Для нахождения конкретных распределений требуются дополнительные постулаты чисто термодинамического характера, которые не могут быть доказаны средствами механики. Во всяком случае, до настоящего времени все такие попытки были безрезультатны. Воспользуемся для получения равновесного распределения аксиомами термодинамики, сформулированными в лекции 1. Мы используем здесь концентрированное выражение аксиом термодинамики, а именно: *принцип экстремальности энтропии* (см. приложение 22). Он заключается в том, что равновесное распределение  $\hat{\rho}$  доставляет условный максимум энтропии Гиббса (2.15).

## 9. Принцип экстремальности энтропии «в действии»

Распределение Гиббса является вершиной статистической механики. Остальное ее содержание есть либо спуск с вершины, когда основные принципы применяются к частным задачам, либо восхождение на нее, когда выводятся и уточняются основные соотношения. Мы начнем с восхождения.

*Р. Фейнман.* Статистическая механика

Итак, главной характеристикой статистического разброса любого ансамбля является энтропия. Рассмотрим теперь экстремальные свойства энтропии (2.15). В соответствии с аксиомой 2 (см. лекцию 1), энтропия замкнутой системы (2.15) должна в равновесии достигать максимума, это есть  $\delta S = 0$ ,  $\delta^2 S < 0$ . Запишем первую и вторую вариации функционала (2.15) при произвольных малых приращениях  $\delta\hat{\rho}$  матрицы плотности системы:

$$\delta S = -\text{tr}(\hat{1} + \ln \hat{\rho})\delta\hat{\rho}, \quad (2.16)$$

$$\delta^2 S = -\text{tr}\hat{\rho}^{-1}(\delta\hat{\rho})^2. \quad (2.17)$$

Из (2.17) видно, что  $\delta^2 S < 0$  при любой вариации  $\delta\hat{\rho}$ . Это означает важное свойство выпуклости функционала энтропии (2.15).

Попробуем найти такое распределение вероятностей, при котором эта энтропия (2.15) максимальна. Это будет тогда, когда вариация энтропии (2.16) обращается в ноль. При произвольных вариациях  $\delta\hat{\rho}$  отсюда следует, что  $\ln \hat{\rho} + \hat{1} = 0$ . Мы получили абсурдный результат: ненормированную диагональную матрицу плотности  $\hat{\rho} = \exp(-\hat{1})$  с одинаковыми матричными элементами. В чём же дело, где мы допустили ошибку?

Дело в том, что экстремум (2.16) является условным. Мы уже отмечали, что у микроскопической системы есть интегралы движения, и при варьировании нужно учитывать их постоянство. Интегралами движения являются нормировка вероятности, внутренняя энергия, полное число частиц:

$$\text{tr}\hat{\rho} = 1, \quad (2.18)$$

$$\text{tr}\hat{\rho}\hat{H} = E, \quad (2.19)$$

$$\text{tr}\hat{\rho}\hat{N} = N. \quad (2.20)$$

Таким образом, варьировать (2.15) нужно с учетом дополнительных условий (2.18) – (2.20). С этим легко справляется метод множителей Лагранжа

(см. приложение 3). Посмотрим, к чему это приведет для конкретных термодинамических ансамблей.

## 10. Микроканонический ансамбль

Рассмотрим равновесный статистический ансамбль замкнутых систем. Его макроскопическое состояние определяется сокращенным описанием внешних параметров: энергией  $E$ , объемом  $V$  и числом частиц  $N$ . Равновесная матрица плотности  $\hat{\rho}$  обеспечивает максимум энтропии ансамбля (2.15) при условии нормировки (2.18). Вариация энтропии с учетом дополнительного условия, т. е. условный экстремум функционала:

$$\delta \text{tr}(-\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + \nu \hat{\rho}) = 0, \quad (2.21)$$

где  $\nu$  не зависит от квантового состояния, дает равновесную матрицу плотности  $\hat{\rho} = \exp(-1 - \nu)$ , которую можно записать в виде  $\rho_n = 1/\Delta\Gamma$ . Это значит, что  $\rho_n$  постоянен для всех микроскопических состояний, доступных системе и расположенных в слое  $E < E_n < E + \Delta E$ . Число этих состояний равно по определению статистическому весу ансамбля  $\Delta\Gamma$ . В следующей лекции мы увидим, что термодинамические средние в этом ансамбле не зависят от ширины слоя  $\Delta E$ . В термодинамическом пределе  $N, V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{const}$  зависимость от  $\Delta E$  выпадает.

Таким образом, микроканоническое распределение Гиббса выражает принцип равной априорной вероятности всех доступных микроскопических состояний изолированной системы в ее заданном макроскопическом состоянии. Фактически, это простейшее предположение о том, что ни одно из  $\Delta\Gamma$  разрешенных микросостояний не является выделенным. Естественно, что вывести это распределение из механических предположений невозможно, его оправданием является только детальное и многостороннее соответствие с опытом. То, что микроканонический ансамбль задан тремя экстенсивными величинами  $E, V, N$  означает, что  $\Delta\Gamma$  является функцией этих же величин как естественных параметров ансамбля. Из (2.15) получаем выражение для равновесной энтропии:

$$S = \ln \Delta\Gamma, \quad (2.22)$$

представляющее собой принцип Больцмана.

Обычно микроканоническое распределение в равновесной статистической физике постулируется. Между тем, предположение о равных априорных вероятностях замкнутой, энергетически изолированной системы отнюдь не очевидно. Это именно гипотеза, оправдываемая тем, что статистические средние, вычисленные в микроканоническом ансамбле, совпадают

с наблюдаемыми физическими величинами. Она тесно связана с эргодической гипотезой, которая утверждает, что фазовая траектория замкнутой системы по истечении достаточно долгого времени обязательно проходит сколь угодно близко к любой точке на эргодической поверхности.

## 11. Канонический ансамбль

Микроканоническое распределение удобно для обоснования статистической физики, так как из всех ансамблей Гиббса замкнутые системы  $(E, V, N)$  в наибольшей степени связаны с механикой. Однако в эксперименте система всегда находится в тепловом контакте с окружением (резервуаром, термостатом). Из-за теплового контакта с резервуаром энергия системы флуктуирует относительно некоторого среднего значения  $E$ , величина которого не произвольна, а определяется данным ансамблем. Это канонический ансамбль, распределение которого описывается принципом экстремальной энтропии при дополнительных условиях нормированности (2.18) и средней энергии системы (2.19). Равновесная матрица плотности  $\hat{\rho}$  соответствует в этом случае условному экстремуму энтропии (2.15) с учетом (2.18) и (2.19):

$$\delta \text{tr}(-\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + \nu \hat{\rho} + \lambda \hat{\rho} \hat{H}) = 0. \quad (2.23)$$

Множители Лагранжа определяются самосогласованно через термодинамические средние сокращенного описания (2.18), (2.19). Как мы увидим ниже, они равны  $\lambda = -1/T$ ,  $\nu = 1 + F/T$ . Из (2.23) получаем каноническое распределение Гиббса. Для равновесной матрицы плотности и энтропии имеем

$$\hat{\rho} = \exp\left(\frac{F - \hat{H}}{T}\right), \quad (2.24)$$

$$S = \frac{E - F}{T}. \quad (2.25)$$

Эти условия однозначно и самосогласованно определяют свободную и внутреннюю энергии ансамбля:

$$F = -T \ln \text{tr} e^{-\hat{H}/T}, \quad (2.26)$$

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.27)$$

Из сравнения (2.26) и (2.27) с термодинамическими соотношениями (см. лекцию 1) получаем, что  $F$  – это свободная энергия,  $T$  – температура.

Таким образом, естественными параметрами канонического ансамбля являются  $T, V$  и  $N$ . Экстремальной в этом случае должна быть не энтропия  $S$ , а свободная энергия  $F = E - TS$ . Знак минус в этом выражении показывает, что  $F$  достигает не максимума, а минимума, в силу чего  $F$  является термодинамическим потенциалом (см. лекцию 1). Так же как принцип Больцмана, (2.22) выражает энтропию  $S$  через статистический вес микроканонического ансамбля  $\Delta\Gamma$ , так и (2.26) позволяет вычислить свободную энергию  $F$  через статистическую сумму канонического ансамбля  $Z = \text{tr} e^{-\hat{H}/T}$ . Поэтому (2.26) часто называют *основным соотношением статистической физики*:  $F = -T \ln Z$ .

## 12. Большой канонический ансамбль

Рассмотрим теперь ансамбль систем с заданным объемом  $V$ , поддерживающих не только тепловой контакт, но и обменивающихся частицами с резервуаром. Равновесная матрица плотности в этом случае соответствует условному экстремуму энтропии (2.15) с учетом (2.18), (2.19) и (2.20):

$$\delta \text{tr}(-\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + \nu \hat{\rho} + \lambda_1 \hat{\rho} \hat{H} + \lambda_2 \hat{\rho} \hat{N}) = 0. \quad (2.28)$$

Как мы увидим ниже, роль множителей Лагранжа играют  $\nu = 1 + \Omega/T$ ,  $\lambda_1 = -1/T$ ,  $\lambda_2 = -\mu/T$ . Из (2.28) получаем большое каноническое распределение Гиббса. Для равновесной матрицы плотности и энтропии ансамбля имеем

$$\hat{\rho} = \exp\left(\frac{\Omega - \hat{H} + \mu \hat{N}}{T}\right), \quad (2.29)$$

$$S = \frac{E - \Omega - \mu N}{T}. \quad (2.30)$$

Эти условия однозначно и самосогласованно определяют  $\Omega$ -потенциал, внутреннюю энергию и полное число частиц в ансамбле:

$$\Omega = -T \ln \text{tr}(\mu \hat{N} - \hat{H}) / T, \quad (2.31)$$

$$E = \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (2.32)$$

$$N = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (2.33)$$

Величина  $\mathcal{Z} = \text{tr}(\mu\hat{N} - \hat{H})/T$  называется *большой статистической суммой*, а сравнение (2.31) – (2.33) с термодинамическими соотношениями (см. лекцию 1) показывает, что  $\Omega = E - TS - \mu N$  –  $\Omega$ -потенциал,  $T$  – температура и  $\mu$  – химический потенциал. Из приведенных вычислений ясно, что поиск условного экстремума энтропии (2.28) при заданных нормировке, энергии  $E$  и числе частиц  $N$  эквивалентен минимизации соответствующего термодинамического  $\Omega$ -потенциала ансамбля при заданных  $T, V, \mu$ . Именно эти внешние условия являются естественными параметрами большого канонического ансамбля, термодинамический потенциал которого может быть выражен через большую статистическую сумму  $\Omega = -T \ln \mathcal{Z}$ .

В заключение сделаем важное замечание. Величины, определяющие макроскопическое состояние ансамбля, называются *термодинамическими средними*. Для микроскопического ансамбля это  $E, V, N$ , для канонического –  $T, V, N$ , для большого канонического –  $T, V, \mu$ . Все равновесные статистические ансамбли термодинамически эквивалентны. Это значит, что термодинамические соотношения, полученные в любом из ансамблей, должны совпадать в термодинамическом пределе:  $N, V \rightarrow \infty, N/V = \text{const}$ .

### 13. Контрольные вопросы к лекции 2

1. Сформулируйте «закон больших чисел» для аддитивной величины системы, состоящей из  $N$  подсистем.
2. Какова размерность фазового пространства системы  $N$  частиц?
3. Что такое статистический ансамбль?
4. Запишите выражение для вероятности найти систему в элементе фазового пространства  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ .
5. Запишите выражение для временного среднего величины  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ .
6. Запишите выражение для фазового среднего (среднего по ансамблю) величины  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ .
7. Запишите равенство, выражающее содержание «эргодической гипотезы».
8. Запишите уравнение Лиувилля для  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ .
9. Объем капли фазового пространства с течением времени возрастает? Сохраняется? Убывает?
10. Функция распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  вдоль траектории движения системы возрастает? Сохраняется? Убывает?
11. Что такое матрица плотности (статистический оператор)  $\hat{\rho}$ ?

12. Чем отличаются чистое и смешанное состояния?
13. Запишите уравнение фон Неймана для матрицы плотности  $\hat{\rho}$ .
14. Запишите выражение для среднего физической величины  $\hat{A}$  по ансамблю с равновесной матрицей плотности  $\hat{\rho}$ .
15. Что такое крупнозернистая, огрубленная энтропия?
16. Почему возрастает энтропия замкнутой системы, хотя в соответствии с теоремой Лиувилля  $\dot{S} = 0$ ?
17. В чем заключается принцип экстремальности энтропии?
18. Запишите матрицу плотности для микроканонического распределения.
19. Запишите матрицу плотности для канонического распределения.
20. Запишите матрицу плотности для большого канонического распределения.

#### 14. Задачи к лекции 2

1. **Эргодические функции распределения и матрица плотности.** Покажите, что любая функция распределения вида  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}))$ , удовлетворяет уравнению Лиувилля. Покажите, что любая матрица плотности вида  $\hat{\rho} = f(\hat{H})$  удовлетворяет уравнению фон Неймана.
2. **Представление Мацубары.** Используя операторы рождения и уничтожения в представлении  $\hat{a}(\tau) = e^{\tau\hat{H}} \hat{a} e^{-\tau\hat{H}}$ ,  $\hat{a}^+(\tau) = e^{\tau\hat{H}} \hat{a}^+ e^{-\tau\hat{H}}$ , где  $\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu) \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ , мнимое время  $\tau = 1/T$ , найдите ферми- и бозе-распределения  $n_{\mathbf{p}\sigma} = \langle \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \text{tr}(e^{-\tau\hat{H}} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}) / \text{tr}(e^{-\tau\hat{H}})$ .
3. **Скалярное произведение равно следу диады.** Покажите, что для любых двух векторов состояния скалярное произведение равно следу диады  $\langle u | v \rangle = \text{tr} |u\rangle \langle v|$ .
4. **Матрица плотности.** Покажите, что матрица плотности нормирована  $\text{tr} \hat{\rho} = 1$  и положительно определена  $\text{tr}(\hat{\rho} \hat{a}^2) \geq 0$  для любого  $\hat{a} = \hat{a}^\dagger$ .
5. **Смешанное и чистое состояние.** Покажите, что для смешанного состояния  $\text{tr} \hat{\rho}^2 \leq \text{tr} \hat{\rho}$ , причем равенство достигается для чистого состояния  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ .

## ЛЕКЦИЯ 3. Микроканонический ансамбль

Законы термодинамики легко можно получить из принципов статистической механики, неполным выражением которых она является.

*Дж. У. Гиббс*

1. Число состояний, плотность числа состояний. Статистический вес. 2. Принцип равной априорной вероятности. 3. Энтропия в микроканоническом ансамбле. Принцип Больцмана. 4. Два примера, иллюстрирующие определение энтропии. 5. Термодинамический предел и логарифмическая точность. 6. Весь объём многомерного апельсина заключен в его корке. 7. Насколько велика макроскопическая система. 8. Рецепт вычислений в микроканоническом ансамбле. 9. Парадоксы статистической физики. 10. Теорема Пуанкаре о возвращениях.

### 1. Число состояний, плотность числа состояний. Статистический вес

Микроканонический ансамбль соответствует замкнутой системе. Замкнутая макроскопическая система гамильтонова, то есть у нее заданы  $E, V, N$  и гамильтониан. Но энергия  $E$  задана не в механическом, а в новом, статистическом смысле. А именно энергия  $E$  задана для всего ансамбля, каждая же конкретная копия в фазовом пространстве находится в слое изоэнергетических поверхностей от  $E$  до  $E + \Delta E$ . Определенный так ансамбль называется *микроканоническим*. Сразу бросается в глаза, что при таком определении неясно, из каких соображений выбрать величину  $\Delta E$ . Ниже мы поговорим о  $\Delta E$  подробнее. Квантовые состояния макроскопической системы будем весьма условно и сугубо символически представлять себе точками в фазовом пространстве. Таким образом, данное макросостояние  $E, V, N$  реализуют все микросостояния системы, попавшие в слой  $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$ . Сколько их там, в этом слое? Введём  $\Gamma(E)$  – число состояний макроскопической системы с энергией, меньшей  $E$ , и  $\partial\Gamma(E)/\partial E$  – плотность числа состояний с энергией  $E$ . Тогда в выделенном нами пока произвольном слое будет  $\Delta\Gamma = (\partial\Gamma/\partial E)\Delta E$  состояний, где

$$\Delta\Gamma = \int_{E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (3.1)$$

Принято говорить, что  $\Delta\Gamma$  – это *статистический вес состояния системы*. Популярная мнемоническая считалочка такова: статистический вес – это число микросостояний, реализующих данное макросостояние с  $E, V, N$ .

## 2. Принцип равной априорной вероятности

Гиббс предположил, что функция распределения постоянна в этом слое  $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$  фазового пространства, то есть все микросостояния равновероятны, раз они реализуют одно макросостояние  $E, V, N$ . Фактически это простейшее, оно же единственное, предположение, которое мы можем сделать: все микросостояния равноправны, никакое не выделено, а точка, изображающая систему из ансамбля, в ходе своего сложного и запутанного движения в слое  $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$  абсолютно случайно оказывается то в одном, то в другом микросостоянии и равномерно посещает все места этого слоя. Это похоже на распределение «игральной кости» с  $\Delta\Gamma$  гранями. Вывести это предположение средствами механики, естественно, невозможно – оно оправдывается блестящим соответствием всех его следствий эксперименту. Итак, микроканоническое распределение имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \begin{cases} \Delta\Gamma^{-1}, & \text{в слое } E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E; \\ 0, & \text{вне этого слоя.} \end{cases} \quad (3.2)$$

Учитывая чрезвычайную малость толщины слоя, в пределе  $\Delta E \rightarrow 0$  получаем, естественно,  $\delta$  – функцию Дирака. В классике этот переход очевиден, а в квантовой статистике легко оправдывается огромной величиной  $N$ . С той же точностью, микроканоническое распределение можно представить в виде

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left( \frac{\partial\Gamma}{\partial E} \right)^{-1} \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E). \quad (3.3)$$

Коэффициент пропорциональности микроканонического распределения  $\rho = c\delta(H - E)$  в (3.3) легко вычислить, записав условие его нормировки  $\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\Gamma = 1$  и перейдя от интегрирования по нормированным элементам фазового объема  $d\Gamma' = d\mathbf{r}d\mathbf{p} / N!(2\pi\hbar)^{3N}$  к интегрированию по изоэнергетическим слоям  $(E, E + dE)$ . Таким образом, в микроканоническом ансамбле всё определяется одной главной функцией – полным числом состояний системы  $\Gamma(E, V, N)$ .

### 3. Энтропия в микроканоническом ансамбле. Принцип Больцмана

Энергия Мира остается постоянной,  
энтропия Мира стремится к максимуму.  
*Рудольф Клаузиус*

Итак, теперь нам пора сказать что-нибудь о термодинамике микроканонического ансамбля, то есть связать наши «умственные построения» с жизнью. В микроканоническом ансамбле это делается через энтропию. Надо ввести энтропию макроскопической системы. Как это сделать? При релаксации к равновесию система стремится прийти в наиболее вероятное состояние из всех возможных. Эта вероятность  $w$  пропорциональна числу «благоприятных исходов», то есть статистическому весу  $\Delta\Gamma$ . В этом и заключается *принцип Больцмана*, по сути эквивалентный аксиоме 3: *система стремится к наиболее вероятному состоянию, в котором  $w \sim \Delta\Gamma$  максимальна*. Поскольку в термодинамике удобнее иметь дело не с мультипликативными (вероятности умножаются), а с аддитивными (энтропии складываются) величинами, то в качестве меры этого стремления к упорядоченности следует рассмотреть логарифм статистического веса. Это и будет энтропия по Больцману (хотя её также придумал Гиббс). Таким образом,

$$\ln \Delta\Gamma = S = \ln \Gamma . \quad (3.4)$$

Первый способ (левое равенство) выгравирован на могильном камне Людвигу Больцмана. Он покончил с собой в результате тяжелой депрессии, вызванной резкой критикой оппонентов его трактовки принципов статистической физики. Этим способом удобно вычислять энтропию систем с отчетливо дискретным спектром. Второй способ (правое равенство) тоже часто встречается при обосновании статистической физики. Он удобен при рассмотрении систем с квазинепрерывным спектром. Если обратить соотношение (3.4), то получим эквивалентную формулировку «принципа Больцмана» для вероятности состояния  $w \propto e^S$ , играющую важную роль в теории флуктуаций.

### 4. Два примера, иллюстрирующие определение энтропии

При изучении наук примеры важнее общих правил.  
*Исаак Ньютон*

Но одна и та же физическая величина не может быть равна сразу двум разным выражениям (3.4). Возникает вопрос, какой из этих двух способов определения энтропии (3.4) правильный. Рассмотрим два примера.

В качестве примера, иллюстрирующего первое определение, рассмотрим систему невзаимодействующих двухуровневых атомов и считаем ее статистический вес  $\Delta\Gamma$ . Если из  $N$  атомов возбуждены  $M$ , то энергия системы есть  $E = \varepsilon M$ . Статистический вес такого состояния – это число способов, которыми из  $N$  атомов можно выбрать  $M$  возбужденных:

$$\Delta\Gamma = C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!}. \quad (3.5)$$

Тогда, если мы введем долю возбужденных атомов  $n = M/N$ , энтропия системы  $S = \ln \Delta\Gamma$  есть

$$S = -N(n \ln n + (1-n) \ln(1-n)). \quad (3.6)$$

Равновесная доля возбужденных атомов  $\bar{n}$  определяется соотношением между энтропией и температурой  $1/T = dS/dE$ , то есть

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{1-\bar{n}}{\bar{n}}. \quad (3.7)$$

Это значит, что из-за ограниченности спектра атомов сверху число возбужденных атомов  $\bar{n}$  и энергия системы  $E$ :

$$n \propto E \propto (1 + e^{\frac{\varepsilon}{T}})^{-1} \quad (3.8)$$

ограничены сверху, а температура  $T$  может быть отрицательной.

В качестве примера, иллюстрирующего второе определение, рассмотрим идеальный бoльцмановский газ. Сосчитаем полное число состояний (фазовый интеграл) системы:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_{\substack{N \text{ раз по объему} \\ \text{сосуда } V}} \cdot \int_{\substack{\text{по } 3N\text{-мерной} \\ \text{сфере радиуса} \\ \sqrt{2mE}}} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} = \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} v_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \propto V^N E^{\frac{3N}{2}}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Здесь учтено, что объём  $n$ -мерной сферы радиусом  $R$  есть

$$V_n = v_n R^n, \quad v_n = \frac{(\pi)^{n/2}}{(n/2)!}, \quad (3.10)$$

а факториал любого (даже нецелого) числа – это просто интеграл  $n! = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx$  (см. приложение 6). Таким образом, энтропия газа равна

$$S = \ln \Gamma = N \ln V + \frac{3}{2} N \ln E + \dots, \quad (3.11)$$

где многоточие обозначает все остальные параметры задачи, которые нам сейчас не понадобятся. Термодинамика газа определяется соотношениями:  $1/T = (\partial S / \partial E)_V = 3N / 2E$  и  $P/T = (\partial S / \partial V)_E = N/V$ , следующим из аксиомы 2 (см. лекцию 1). Таким образом, получаем  $E = 3NT / 2$  – закон равномерного распределения по степеням свободы и  $PV = NT$  – уравнение Менделеева–Клапейрона, которое в школе любят записывать в виде:  $PV = mRT / \mu$ .

## 5. Термодинамический предел и логарифмическая точность

Что же иллюстрируют эти примеры? Мы приходим к сенсационному заключению: в термодинамическом пределе:  $N, V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{const}$  оба равенства в выражении (3.4) справедливы. Это значит, что энтропию можно вычислять любым из трех следующих способов:

$$S = \ln \Gamma \stackrel{\text{Терм.предел}}{=} \ln \Delta \Gamma \stackrel{\text{Терм.предел}}{=} \ln \frac{\partial \Gamma}{\partial E}. \quad (3.12)$$

Действительно, для идеального газа, например, имеем

$$\Gamma \propto E^{\frac{3N}{2}}, \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \propto \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1}, \quad \Delta \Gamma \propto \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}} \frac{\Delta E}{E}. \quad (3.13)$$

Тогда получается, что

$$\ln \Delta \Gamma = \ln \Gamma + \dots \ln N + \dots \quad (3.14)$$

Первые два члена этого равенства пропорциональны числу частиц  $N$ , а остальными членами мы можем пренебречь, поскольку  $N \gg \ln N$ , или, что то же самое,  $\ln N \gg 1$ . Значит, в термодинамическом пределе зависимость от  $\Delta E$  фактически отсутствует. Это обстоятельство раскрывает тайну выбора толщины энергетического слоя  $\Delta E$ . Совершенно неважен конкретный способ его выбора: окончательные ответы от этого не зависят. В качестве  $\Delta E$  мы можем взять характерное расстояние  $E_{n+1} - E_n$  между энергиями соседних квантовых состояний системы или величину флуктуации энергии макроскопической системы  $\Delta E \propto N^{-1/2}$ . В термодинамическом пределе все эти выражения приведут к одинаковой энтропии. Поэтому мы можем воспользоваться тем определением энтропии, которое удобно в данной задаче. Если спектр системы явно, отчетливо дискретен,

то удобнее комбинаторика и вычисление статистического веса  $\Delta\Gamma$ . Если спектр квазинеперывен, то удобнее вычислить фазовый интеграл  $\Gamma$ .

## 6. Весь объём многомерного апельсина заключен в его корке

Всё это выглядит очень странно и непонятно, и остается легкое ощущение, что нас обманывают. Как это «часть»  $\Delta\Gamma$  может быть равна «целому»  $\Gamma$ ? Разгадка кроется в фантастически высокой размерности задачи  $N$ . В пространствах столь высокой размерности интуиция, основанная на здравом смысле, часто отказывается служить. Это всё фокусы многомерности, которые приводят к странному результату: весь объём многомерного апельсина сидит в его корке. Действительно, если корка  $n$ -мерного апельсина радиусом  $R$  имеет толщину  $\Delta R$ , то в ней сидит доля

$$\frac{\Delta V_n}{V_n} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^n \quad (3.15)$$

от общего объёма апельсина  $V_n = v_n R^n$  (см. приложение 7). Если зафиксировать размерность пространства  $n$  и уменьшать толщину корки  $\Delta R/R \rightarrow 0$ , то эта доля исчезает  $\Delta V/V \rightarrow 0$ . Если наоборот, зафиксировать толщину корки  $\Delta R/R \ll 1$  и устремить к бесконечности размерность пространства  $n \rightarrow \infty$ , то оказывается, что весь объём апельсина сидит в этой корке  $\Delta V/V \rightarrow 1$ , сколь бы тонкой она не была. Этот пример показывает, что фактически весь объём фазового интеграла (3.1) набирается на изоэнергетической поверхности и не зависит от толщины слоя  $\Delta E$ . Мы в состоянии понять вещи, которые нам уже трудно вообразить.

## 7. Насколько велика макроскопическая система

Одновременно наш анализ понятия термодинамического предела позволяет нам уточнить определения макроскопичности системы. Результаты статистической физики могут быть сформулированы только в термодинамическом пределе, когда  $E, V, N \rightarrow \infty$ , а  $E/N, V/N = \text{const}$ . В термодинамике физические величины не флуктуируют. Поэтому в пренебрежении флуктуациями при расчетах в статистической физике мы имеем право сохранять только старший член разложения  $\propto N$ . Это связано с тем, что для обеспечения аддитивности макроскопических систем нужно пренебрегать влиянием поверхностных слоев подсистем в них (с точностью  $\propto N^{-1/3}$ ), а для обеспечения статистической независимости подсистем нужно иметь возможность пренебрегать их флуктуациями и корреляциями

(с точностью  $\propto N^{-1/2}$ ). Кроме того, все вычисления в статистической физике производятся, как мы видели в предыдущем пункте, с логарифмической точностью  $N \gg \ln N$ . Это дает окончательный критерий макроскопичности системы  $\ln N \gg 1$ .

## 8. Рецепт вычислений в микроканоническом ансамбле

Итак, в микроканоническом ансамбле схема расчёта такова. Сначала определяются квантовые состояния системы, затем подсчитывается число этих состояний и энтропия системы, из которой можно получить все термодинамические соотношения:

$$E_n \rightarrow \Gamma(E) \rightarrow S = \ln \Gamma \rightarrow \mathcal{M}. \quad (3.16)$$

Однако для практических целей она малопригодна в силу громоздкости расчетов и низкой предсказательной силы. Таким способом могут быть решены только несколько самых простых, идеализированных задач, предназначенных в основном для обучения. Актуальные физические задачи гораздо эффективнее решаются в каноническом ансамбле Гиббса.

## 9. Парадоксы статистической физики

Статистическая физика до настоящего времени является наукой эвристической. Это означает, что устанавливаемые ею факты, как правило, не доказаны в математическом смысле этого слова, хотя рассуждения, приводящие к ним, обладают большой убедительностью.

*Ф. А. Березин.* Лекции по статистической физике

Проблема обоснования термодинамики из первых принципов до сих пор не решена. Под первыми принципами здесь понимаются «предыдущие» фундаментальные теории – механика и квантовая механика. Действительно, огромное количество экспериментальных данных, весь наш опыт без исключения свидетельствует о том, что все замкнутые системы рано или поздно приходят в равновесие. Это обстоятельство принято называть нулевым началом термодинамики. В нашем изложении мы включили его в аксиому 1 (см. лекцию 1). Это начало выделяет прямое направление течения времени от прошлого к будущему. Однако такая стрела времени противоречит описанию термодинамической системы из первых принципов. Столь же огромная совокупность экспериментальных данных свидетельствует об обратимости во времени уравнений механики, описывающих движение отдельных частиц макроскопического тела. При одновременной смене знака скоростей всех частиц система начинает движение в обратном направлении по времени, по той же траектории. Возникает противоречие

между эмпирикой термодинамики и уравнениями механики. При этом переход от классической к квантовой механике не снимает этого противоречия. Оно переносится из классической статистики в квантовую и сохраняется в ней (см. лекцию 2). Наиболее хлестко эти противоречия формулируются в виде двух парадоксов статистической физики.

*Парадокс Лошмидта* также называется *парадоксом обратимости*. Уравнения механики обратимы во времени. Это означает, что если в процессе эволюции макроскопическая система проходит через последовательность состояний, то в силу обратимости движения существует возможность эволюции системы по обратной последовательности состояний. Если вдоль прямой последовательности состояний энтропия системы растет, то вдоль обратной последовательности она убывает. А это противоречит принципу возрастания энтропии, аксиоме 2 (см. лекцию 1).

*Парадокс Цермело* также называется *парадоксом возвращаемости*. Если макроскопическая система замкнута, то с точки зрения механики она консервативна и совершает финитное движение. Важным следствием постоянства фазового объема для гамильтоновых систем является теорема Пуанкаре о возвращениях. В соответствии с теоремой Пуанкаре о возвращениях, состояние системы должно через некоторое достаточно большое время повторяться с любой заданной наперед точностью. Имеют место периодические возвращения системы в окрестность любого состояния, система совершает почти циклическое движение. Значение энтропии системы в начале и в конце цикла Пуанкаре почти совпадают. Это также противоречит принципу монотонного возрастания энтропии в процессе релаксации системы к равновесию. Теорема Пуанкаре является сильным утверждением, но доказывается достаточно просто.

## 10. Теорема Пуанкаре о возвращениях

Эта теория представляет вечный парадокс. Мы имеем обратимость в предпосылках и необратимость в следствиях, а между ними – пропасть.

*А. Пуанкаре.* Настоящее и будущее математической физики

Рассмотрим замкнутую макроскопическую систему, состоящую из огромного числа частиц. В силу замкнутости эта система гамильтонова и для нее справедлива теорема Лиувилля. Система заключена в сосуд конечного объема и имеет конечную внутреннюю энергию. В силу этого фазовый объем  $\Phi$ , который доступен изображающей точке системы в многомерном фазовом пространстве, также конечен. Рассмотрим небольшую область  $\Gamma$  внутри этого объема. Ее можно рассматривать как произвольную окрестность любой точки  $\Phi$ . Через некоторое время область  $\Gamma$  перейдет

в область  $\alpha\Gamma$  того же фазового объема. Здесь  $\alpha$  – сохраняющее объем непрерывное взаимно однозначное отображение. Посмотрим, что будет дальше в результате последовательного действия этого преобразования  $\Gamma, \alpha\Gamma, \alpha^2\Gamma, \dots$ . Все эти области имеют одинаковый фазовый объем. Если бы они не пересекались, то объем  $\Phi$  был бы бесконечен. Поэтому неизбежно, что при некоторых  $m$  и  $n$  области  $\alpha^m\Gamma$  и  $\alpha^n\Gamma$  пересекутся:  $\alpha^m\Gamma \cap \alpha^n\Gamma \neq \emptyset$ . В силу обратимости гамильтоновой динамики это значит, что  $\alpha^{m-n}\Gamma \cap \Gamma \neq \emptyset$ . Таким образом, внутри  $\Gamma$  всегда найдутся точки фазового пространства, которые через  $m-n$  шагов вернуться в эту же область, сколь бы мала она ни была.

Итак, для классических систем справедлива теорема Пуанкаре о возвращениях. Замкнутая система, начинающая движение из произвольного микросостояния, окажется в области состояний, сколь угодно близких к начальному, в течение конечного времени. Это время тем больше, чем точнее степень приближения. Поэтому для введения непрерывного статистического ансамбля Пауль и Татьяна Эренфесты (1912) использовали так называемую *квазиэргодическую гипотезу*, согласно которой замкнутая система с течением времени проходит через все состояния на эргодической поверхности. Данное условие является менее жестким по сравнению с эргодической гипотезой и выполнимо для классических систем.

Однако *время возвращения Пуанкаре*, вычисленное для реальных физических систем с разумной степенью точности воспроизведения начальных координат и скоростей, настолько велико, что несопоставимо не только с наблюдающимися на опыте временами релаксации, но и с временем существования Вселенной! Поэтому сделанный выше вывод о неправомочности обоснования статистической физики в рамках классической механики является чисто абстрактным, не имеющим физического смысла.

На *теореме Пуанкаре о возвращениях* основывается *парадокс возврата Цермело* (1896), который мы кратко упоминали выше. Рассмотрим сильно неравновесную замкнутую механическую систему, например молекулярный газ с неравномерной по объему концентрацией. В соответствии с законами статистической физики такая система должна стремиться к равновесному состоянию, при этом ее энтропия должна монотонно (с точностью до флуктуаций) возрастать до достижения максимального значения в равновесии. Однако в соответствии с теоремой Пуанкаре по истечении конечного промежутка времени система окажется в состоянии, близком к начальному, то есть энтропия должна периодически возвращаться к начальному значению. Вероятность возврата по порядку величины может быть оценена как отношение времени релаксации к времени возвращения Пуанкаре, то есть является настолько малой величиной, что ее учет не

имеет физического смысла. Тем не менее противоречие между предсказанием классической механики (теорема возврата) и возрастанием энтропии принципиально неустранимо.

Другим ярким примером противоречия термодинамического поведения и классической механики является *парадокс обратимости Лошмидта* (1876). Уравнения движения классической механики инвариантны относительно изменения знака времени  $t \rightarrow -t$ . Это означает, что если в произвольный момент времени изменить направления скоростей всех частиц системы на противоположные:  $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$ , то система будет в обратном направлении проходить через те же состояния, через которые она проходила до того. То есть возрастание энтропии должно смениться ее убыванием, что с точки зрения статистической физики невозможно. Здесь мы также сталкиваемся с неразрешимым в рамках классической статистики парадоксом, хотя реальная вероятность даже не абсолютно точного, а достаточно приближенного случайного обращения скоростей сравнима с вероятностью возвращения Пуанкаре.

Время возвратов, то есть длительность циклов Пуанкаре, чрезвычайно, невообразимо велико. Фактически оно находится далеко за пределами времени жизни Вселенной. Сделаем простую качественную оценку. Пусть в сосуде с линейным размером  $l$  находится  $N$  атомов идеального газа. Средняя скорость их хаотичного движения  $v$ , а разреженность газа такова, что длина свободного пробега сравнима с размером сосуда. Пусть в начальный момент времени все атомы собрались в одной половине сосуда. В силу независимости движения атомов вероятность такого события равна  $2^{-N}$ . Оценим длительность цикла Пуанкаре  $\tau$ , в конце которого атомы вновь соберутся в этой половине сосуда. Характерное время пролета атома из одной половины сосуда в другую  $\sim l/v$ . За время  $\tau \gg l/v$  произойдет  $\sim \tau v/l$  таких событий. В ходе этих перемещений реализуются различные распределения атомов по половине сосуда. Полагая для оценки частицы различными, получаем, что каждое из таких распределений имеет одинаковую вероятность  $\sim 2^{-N}$ . Следовательно, наше начальное распределение реализуется повторно через время  $\tau \sim 2^N l/v$ . Посмотрим, что дает такая оценка длительности цикла Пуанкаре для типичной ситуации:  $l \sim 10$  см,  $v \sim 300$  м/с. Для десяти атомов  $N=10$  получаем  $\tau \sim 0,3$  сек, а уже для семидесяти атомов  $N=70$  имеем  $\tau \sim 10^{10}$  лет, что сравнимо с временем жизни Вселенной. Реальные же количества атомов в таких объемах значительно больше. Даже в условиях глубокого вакуума это число составляет  $N \sim 3 \cdot 10^{12}$  атомов. В этом случае длительность цикла Пуанкаре невообразимо велика  $\tau \sim 10^{10^{12}}$  лет. С точки зрения физики все, что длится

много больше времени жизни Вселенной, означает *никогда*. Таким образом, для систем с небольшим числом частиц возвраты в прежние состояния вполне вероятны. Для термодинамических же систем с макроскопическим числом атомов эволюция абсолютно необратима. Это решение парадокса Цермело Больцман сформулировал так: «Долго же Вам придется ждать».

В ситуации, описанной в парадоксе Лошмидта, чтобы повернуть движение системы вспять, мы должны идеально точно обратить скорость движения каждого атома. Невозможность это сделать имеет принципиальное значение, связанное с хаотическим поведением динамических систем. Хотя эволюция таких систем описывается детерминистическими уравнениями (уравнениями Гамильтона), и движение формально однозначно определяется начальными условиями, движение тем не менее хаотично. Динамический хаос проявляется в экспоненциально быстром разбегании первоначально сколь угодно близких траекторий. В результате возникает «*перемешивание*» траекторий. Мы не будем определять здесь термин *перемешивание* строго. Для целей нашего изложения его достаточно понимать в интуитивном смысле.

С увеличением числа частиц в системе ее динамическая хаотичность стремительно возрастает. Фазовые траектории с близкими начальными условиями с течением времени быстро расходятся. Малейшая неточность при обращении движения приведет к тому, что полученная траектория будет неограниченно удаляться от искомого движения системы вспять по времени. Вместо возвращения к начальному состоянию фазовая точка системы окажется от него очень далеко. Такое разрешение парадокса Лошмидта Больцман сформулировал фразой: «Пойдите, попробуйте повернуть все скорости».

С этой же причиной связано однозначно определенное конечное состояние при релаксации системы к равновесию. В ходе детерминированного движения системы многих частиц в ней устанавливается стационарное распределение Гиббса, характерное для хаотических систем. Состояние термодинамического равновесия является наиболее вероятным для системы. Оно занимает наибольшую часть объема фазового пространства в доступной при движении системы области. Именно в этой части фазовая точка системы проводит подавляющую часть времени, которая превышает время жизни Вселенной. Вследствие сильного перемешивания фазовых траекторий динамический хаос в фазовом пространстве проявляется как настоящий случайный процесс. Это и приводит с точностью до малых флуктуаций к установлению стационарного распределения Гиббса.

На бытовом языке лики необратимости можно описать примером иголки в стогу сена. Процесс вынимания или вложения иголки в стог обратим. А процесс поиска иголки в стогу сена практически необратим. Эта задача совершенно безнадежна.

## 11. Контрольные вопросы к лекции 3

1. Запишите выражение для термодинамической энтропии  $S(E)$  тела с температурой  $T(E)$ .
2. Запишите выражение для статистической энтропии Больцмана  $S$ -состояния системы со статистическим весом  $\Delta\Gamma$ .
3. Запишите выражение для статистической (информационной) энтропии Гиббса  $S$  при функции распределения  $\rho_n$ .
4. Какова связь между распределением по энергиям  $w(E)$  и распределением по состояниям системы  $\rho(E)$ ?
5. Запишите выражение для микроканонического распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ .
6. Запишите выражение для статистического веса  $\Delta\Gamma$  состояния системы с энергией  $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$ .
7. В чем заключается *принцип равной априорной вероятности* Гиббса для  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ?
8. В чем заключается *принцип Больцмана* для вероятности состояния систем  $w$  с энтропией  $S$ ?
9. Запишите критерий макроскопичности термодинамической системы по полному числу частиц  $N$ .
10. Чему равна температура  $T$  тела с энтропией  $S(E)$ ?
11. В чем заключается теорема Пуанкаре о возвращениях?
12. В чем заключается парадокс Лошмидта?
13. В чем заключается парадокс Цермело?

## 12. Задачи к лекции 3

1. **Двухуровневые атомы.** Определите энтропию  $S$  и температуру  $T$  газа  $N$  невзаимодействующих двухуровневых атомов (разность энергий уровней  $\varepsilon$ ) при заданной энергии  $E$ . Покажите, что  $T$  может быть отрицательной. Что произойдет, если две такие одинаковые системы с  $T_1 < 0$  и  $T_2 > 0$  привести в тепловой контакт? Вычислите температурную зависимость теплоемкости газа  $C(T)$ . Найдите характерные температуру  $T_*$  и ширину  $\Delta T_*$  пика теплоемкости (аномалия Шоттки) в случае сильного вырождения верхнего уровня  $\ln g \gg 1$ ?
2. **Двухуровневые атомы с вырожденным верхним уровнем.** Теплоемкость двухуровневых атомов имеет резкий максимум. Найдите его характерные температуру и ширину, если верхний уровень атомов

с энергией  $\varepsilon$  сильно вырожден  $\ln g \gg 1$ , а нижний уровень с энергией 0 невырожден.

3. **Газ осцилляторов.** Определите энтропию  $S$  и температуру  $T$  газа  $N$  не взаимодействующих осцилляторов (разность энергий уровней  $\hbar\omega$ ) с энергией  $E$ . Обсудите отличие температурного поведения теплоемкости системы  $C(T)$  от предыдущей задачи. Сравните низкотемпературное ( $T \ll \hbar\omega$ ) поведение  $C(T)$  с результатом задачи 2.
4. **Число состояний фотонного газа  $\Gamma(E)$ .** Вычислите зависимость энергии фотонного газа (черного излучения)  $E$  от  $V$  и  $T$ . Не забудьте, что у фотонов две поляризации и их число переменено  $\mu = 0$ . Воспользуйтесь тем, что  $\zeta(4) = \pi^4/90$ . Вычислите для этого газа зависимость свободной энергии  $F$  и энтропии  $S$  от  $V$  и  $T$ . Используя больцмановское определение энтропии, найдите зависимость числа состояний фотонного газа  $\Gamma(E)$  от  $V$  и  $T$ . Вычислите расстояние между уровнями энергии системы  $\Delta E$ . Проверьте, выполняется ли условие тепловой устойчивости (термодинамическое неравенство) для этого газа?
5. **Многомерная сфера.**  $N$  молекул идеального больцмановского газа находятся в объеме  $V$ . Найдите число состояний (фазовый интеграл) и получите уравнение состояния (Менделеева–Клапейрона) и теплоемкость газа (закон равнораспределения).
6. **Микроканоническое распределение.** Найдите нормировочный коэффициент микроканонического распределения  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = C \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E)$ , если известно число состояний системы  $\Gamma(E)$  с энергией, меньшей  $E$ . Воспользуйтесь соотношением между  $d\Gamma(E)$  и нормированным элементом фазового объема  $d\Gamma' = d\mathbf{r}d\mathbf{p} / (2\pi\hbar)^{3N} N!$

## ЛЕКЦИЯ 4. Каноническое распределение Гиббса

Кто из богов придумал этот знак?  
Какое исцеленье от унынья  
Дает мне сочетание этих линий!  
Расходится томивший душу мрак.  
Все проясняется, как на картине.  
И вот мне кажется, что сам я – Бог  
И вижу, символ Мира разбирая,  
Вселенную от края и до края.

*В. И. Гете. Фауст*

*1. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса. Функция распределения. 2. Квантовая статистика. 3. Вычисление средних. 4. Связь распределения по состояниям с распределением по энергиям. 5. Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса. 6. Информационная энтропия Гиббса. 7. Рецепт вычислений в каноническом ансамбле Гиббса. 8. Большой канонический ансамбль – распределение с переменным числом частиц. 9. Рецепт вычислений в большом каноническом ансамбле. 10. Статистическая сумма – это образ Лапласа от плотности числа состояний.*

### 1. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса

Создать замкнутую систему практически невозможно. Эксперименту в гораздо большей степени соответствует ситуация, когда исследуемая система открыта и находится в окружении. Поэтому гораздо важнее рассмотреть систему в термостате. Перейдем от замкнутой системы с заданными  $E, N, V$  к системе в термостате с заданными  $T, V, N$ . Воспользуемся тем же приемом, который привел нас к успеху и с термодинамическими потенциалами, и с флуктуациями, и с устойчивостью, – дополним исследуемую нами систему термостатом до замкнутой. То есть мы опять будем рассматривать большую замкнутую систему, частью которой является наша исследуемая система. Поскольку наша система вместе с термостатом является замкнутой (полной) системой « $\Pi$ » = « $\dots$ » + « $T$ », то она, соответственно, имеет гамильтониан:

$$H_{\Pi}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + H_T(\mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) + \dots \quad (4.1)$$
$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ll E_T; E_{\Pi}.$$

Здесь многоточие означает, что влиянием поверхностных слоев и взаимодействием системы и термостата, как и положено в термодинамическом пределе, мы пренебрегаем. Этот вклад достаточно мал, чтобы не учитывать его в (4.1), но все же ненулевой, чтобы могло установиться тепловое равновесие с термостатом. То есть сохраняется энергия  $E_{II}$  и практически сохраняется энергия термостата  $E_T = E_{II} - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . А уж функцию распределения полной замкнутой системы мы знаем, она микроканоническая:

$$\rho_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) = \left( \frac{\partial \Gamma_{II}}{\partial E_{II}} \right)^{-1} \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + H_T(\mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) - E_{II}). \quad (4.2)$$

Для того чтобы получить функцию распределения системы, нужно «свернуть» (4.2) по переменным термостата:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \int \rho_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) d\Gamma'_T = \\ &= \left( \frac{\partial \Gamma_{II}}{\partial E_{II}} \right)^{-1} \int \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + H_T(\mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) - E_{II}) d\Gamma'_T = \\ &= \frac{\partial \Gamma_T / \partial E_T (E_{II} - H(\mathbf{r}, \mathbf{p}))}{\partial \Gamma_{II} / \partial E_{II} (E_{II})} = \frac{\Delta \Gamma_T (E_{II} - H(\mathbf{r}, \mathbf{p}))}{\Delta \Gamma_{II} (E_{II})}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Здесь использована нормировка микроканонического распределения  $(\partial \Gamma / \partial E) = \int \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E) d\Gamma'$ , где  $d\Gamma' = d\mathbf{r}d\mathbf{p} / N!(2\pi\hbar)^{3N}$ . В силу принципа Больцмана запишем  $\Delta \Gamma_T = e^{S_T(E_{II} - H(\mathbf{r}, \mathbf{p}))}$ , далее разлагаем экспоненту в ряд по малому параметру и сохраняем только первую поправку по  $H \ll E_{II}$ :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \propto e^{S_T(E_{II}) - \frac{\partial S_T}{\partial E_T} H(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \propto e^{-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}}. \quad (4.4)$$

Здесь мы учли, что термостат так велик, что динамика системы не может изменить его температуру  $T_T = \partial E_T / \partial S_T$ . Поэтому температуры системы и термостата всегда совпадают, а индекс можно опустить  $T_T = T$ . Таким образом, функция распределения системы в термостате равна

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = Z^{-1} e^{-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}}. \quad (4.5)$$

Нормировочный множитель здесь называется *статистической суммой*:

$$Z = \int e^{-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}} d\Gamma'. \quad (4.6)$$

Нормировку можно ввести по-другому:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = e^{\frac{F-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}}; \quad (4.7)$$

позже мы убедимся, что при такой записи  $F$  – это свободная энергия системы.

## 2. Квантовая статистика

Фантастическая эффективность и огромная предсказательная сила метода Гиббса заключается в том, что на квантовом языке всё повторяется дословно, только вместо интегралов по фазовому пространству появляются суммы по квантовым состояниям. Действительно, переход от наглядного языка квазиклассической статистики к квантовой статистике осуществляется естественным правилом суммирования:

$$\sum_n \dots = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \dots \quad (4.8)$$

Итак, наша квантовая система вместе с термостатом является замкнутой полной системой « $\Pi$ » = «...» + « $T$ » с гамильтонианом:

$$\hat{H}_{\Pi} = \hat{H} + \hat{H}_T + \dots, \quad E_{\Pi} = E_n + E_m^T + \dots \quad (4.9)$$

Как и ранее, многоточие означает слабое взаимодействие между подсистемами, которым мы пренебрегаем. Достаточно слабое, чтобы не учитывать его вклад в суммы, но всё же ненулевое, чтобы могло устанавливаться тепловое равновесие. Микроканоническое распределение (3.2) замкнутой полной системы « $\Pi$ » на квантовом языке запишется как

$$\rho(E_{\Pi}) = \begin{cases} \Delta\Gamma_{\Pi}^{-1}, & \text{в слое } E < E_{\Pi} < E + \Delta E; \\ 0, & \text{вне слоя,} \end{cases} \quad (4.10)$$

где  $\Delta\Gamma_{\Pi}$  – статистический вес. Это число способов, которыми можно реализовать условный энергетический интервал квантовых состояний системы  $\Delta E$ , который мы принимаем за данное макросостояние « $\Pi$ »-системы. Мы уже отмечали выше, что если спектр отчетливо дискретен, то можно полагать  $\Delta E = 0$ . Далее, в этих квантовых обозначениях вывод (4.1) – (4.5) повторяется слово в слово.

Нас интересует распределение вероятностей  $\rho_n$  нашей системы по ее состояниям  $n$  при любом из возможных состояний термостата  $m$ , т. е. нужно распределение полной системы «свернуть» по состояниям термостата:

$$\rho_n = \sum_m \rho(E_n + E_m^T) = (\Delta\Gamma_{\Pi})^{-1} \sum_{\substack{\text{состояния } \ll T \gg, \\ \text{при которых } E_n}} 1. \quad (4.11)$$

Таковых состояний термостата, при которых энергия нашей системы  $E_n$ , а энергия термостата, соответственно,  $E_{II} - E_n$ , имеется  $\Delta\Gamma_T(E_{II} - E_n)$  штук. Итак, как и в классической статистике,

$$\rho_n(E_n) = \frac{\Delta\Gamma_T(E_{II} - E_n)}{\Delta\Gamma_{II}(E_{II})}. \quad (4.12)$$

Воспользовавшись для определения энтропии принципом Больцмана  $S = \ln \Delta\Gamma$ , получаем

$$\rho_n(E_n) \propto e^{S_T(E_{II} - E_n)}. \quad (4.13)$$

Учитывая, что наша система мала по сравнению с термостатом  $E_n \ll E_{II}$ , можно разложить показатель экспоненты:

$$S_T(E_{II} - E_n) = S_T(E_{II}) - \frac{\partial S_T}{\partial E_T}(E_{II}) \cdot E_n. \quad (4.14)$$

Далее, опуская индекс « $T$ » у температуры термостата:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_T}{\partial E_T}(E_{II}), \quad (4.15)$$

получаем каноническое распределение Гиббса:

$$\rho_n(E_n) = Z^{-1} e^{-\frac{E_n}{T}} = e^{-\frac{F - E_n}{T}}. \quad (4.16)$$

Такая форма записи означает, что в энергетическом представлении матрица плотности диагональна:

$$\rho_n = Z^{-1} e^{-\frac{E_n}{T}} = e^{-\frac{F - E_n}{T}}, \quad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}, \quad F = -T \ln Z. \quad (4.17)$$

А в операторном представлении общего вида, когда гамильтониан недиагонален, матрица плотности имеет вид

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\frac{\hat{H}}{T}} = e^{-\frac{F - \hat{H}}{T}}, \quad Z = \text{tre} \frac{\hat{H}}{T}. \quad (4.18)$$

### 3. Вычисление средних

*Распределение Гиббса* – это распределение по состояниям системы  $n$ , а не по энергиям. Поэтому при вычислении средних суммировать нужно по всем состояниям системы, учитывая кратность их вырождения. В квантовых обозначениях это выглядит так:

$$\langle A \rangle = \sum_n \rho_n \langle n | \hat{A} | n \rangle, \quad \sum_n \rho_n = 1, \quad (4.19)$$

или

$$\langle A \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}), \quad \text{tr}\hat{\rho} = 1, \quad \hat{\rho} = e^{\frac{F - \hat{H}}{T}}. \quad (4.20)$$

Таким образом, в статистической физике производится двойное усреднение (4.19). Сначала находятся квантово-механические средние величины, а затем производится их усреднение по ансамблю. Иногда это обстоятельство подчеркивается обозначением среднего двойными скобками  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ .

#### 4. Связь распределения по состояниям с распределением по энергиям

У макроскопических систем уровни энергии идут экспоненциально часто. Поэтому при вычислении средних мы пользуемся правилом суммирования, в котором удобно от распределения по состояниям перейти к распределению по энергиям:

$$\langle \dots \rangle = \sum_n \dots \rho_n(E_n) = \int \dots \rho(E') \frac{\partial \Gamma}{\partial E'} dE'. \quad (4.21)$$

Значит, распределение по энергиям  $w(E)$  связано с распределением по состояниям  $\rho(E)$  следующим образом:

$$w(E') = \rho(E') \frac{\partial \Gamma}{\partial E'}, \quad (4.22)$$

$$\left( \begin{array}{c} \text{распределение} \\ \text{по энергиям} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{распределение} \\ \text{по состояниям} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{плотность} \\ \text{состояний} \end{array} \right). \quad (4.23)$$

Простая считалочка (4.23) помогает понять, как такие непохожие «по внешнему виду» функции как  $\delta$ -функция (в микроканоническом ансамбле) и экспонента (в каноническом) описывают одну и ту же физику. Дело в том, что  $\partial \Gamma / \partial E$  настолько резко возрастающая функция, что помноженная на экспоненту, она дает резкий максимум при среднем  $E' = E$ . Проиллюстрируем это на примере идеального бoльцмановского газа, когда

$$\Gamma(E') \propto E'^{\frac{3N}{2}} \quad \text{и}$$

$$w(E') \propto e^{-\frac{E'}{T}} E'^{\frac{3N}{2}}. \quad (4.24)$$

Здесь принята следующая система обозначений:  $E'$  – это  $E_n$ , а  $E$  – это  $\langle E_n \rangle$ . Итак,

$$w(E') \propto e^{-\frac{E'}{T} + \frac{3N}{2} \ln E'} . \quad (4.25)$$

Показатель экспоненты имеет резкий максимум при  $-1/T + 3N/2E' = 0$ , то есть при  $E = 3NT/2$ . Насколько он резкий, показывает нам *закон больших чисел*. Действительно, в пределе  $N \gg 1$  распределение (4.25) переходит в  $\delta$ -функцию. Раскладывая вблизи максимума показатель экспоненты (4.25) до членов второго порядка, получаем

$$w(E') \propto e^{-\frac{E'}{T} + \frac{3N}{2} \ln E'} \propto e^{-(E'-E)^2/2\Delta E^2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \delta(E'-E) . \quad (4.26)$$

Из (4.26) видно, что это гауссовское распределение с шириной пика  $\Delta E^2 = 3T^2N/2$ . Столь узкое распределение отлично описывается  $\delta$ -функцией. Этот же результат мы воспроизведем ниже в (4.32).

## 5. Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса

Теперь, обладая такой увлекательной игрушкой как распределение Гиббса, мы можем поупражняться в различных усреднениях. Например, внутренняя энергия системы по определению равна

$$E = \langle E_n \rangle = \frac{\sum E_n e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum e^{-\frac{E_n}{T}}} . \quad (4.27)$$

Это выражение удобно представить в виде  $-Z^{-1}dZ/d\beta$ , где  $\beta = 1/T$  – обратная температура. Вспоминая введенную выше величину  $F = -T \ln Z$  или  $\ln Z = -\beta F$ , получаем соотношение Гиббса–Гельмгольца:

$$E = -\frac{d \ln Z}{d\beta} = +\frac{d}{d\beta}(\beta F) = F + \beta \frac{dF}{d\beta} , \quad (4.28)$$

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} . \quad (4.29)$$

Это соотношение в экономном виде выражает теорему Карно и показывает, почему  $F$  называется *свободной энергией*. Соотношение Гиббса–Гельмгольца фактически содержит в себе теорему о максимальном КПД: только часть внутренней энергии  $E$  может быть превращена в полезную работу  $F$ , а именно:  $F = E - TS$ . Так, например, только часть энергии реакции в батарейке «тратится в работу». Это и объясняет происхождение названия

этого термодинамического потенциала. Из (4.29) видно также, что нормировочная величина  $F$  действительно является свободной энергией, а энтропия равна  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ .

Теперь рассмотрим флуктуацию внутренней энергии. По определению она равна

$$\langle \Delta E_n^2 \rangle = \langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2, \quad (4.30)$$

поэтому вычислим сначала

$$\langle E_n^2 \rangle = \frac{\sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2}, \quad (4.31)$$

а  $\langle E_n \rangle = E$  мы уже вычислили. Итак,

$$\begin{aligned} \langle \Delta E_n^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{dZ}{d\beta} \right)^2 = \frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right) = \\ &= -\frac{d}{d\beta} \langle E_n \rangle = T^2 \frac{dE}{dT} = T^2 C_V. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Поскольку  $C_V \propto N$ , то мы уточнили закон больших чисел  $\langle \Delta E^2 \rangle \propto N$  в том смысле, что точно вычислили коэффициент пропорциональности. Пик распределения очень узкий и для молярных количеств вещества его ширина составляет  $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} / \langle E \rangle \propto 1 / \sqrt{N} \propto 10^{-12}$ . Это выше точности большинства лабораторных приборов, то есть распределение (4.22) действительно представляет собой  $\delta$ -функцию. В связи с этими расчетами «подвесим еще одну интригу». Попробуйте тем же способом вычислить  $\langle \Delta E_n^3 \rangle$  и объяснить полученный ненулевой результат.

## 6. Информационная энтропия Гиббса

Усредним теперь логарифм функции распределения. Это позволит нам получить ещё одно определение энтропии. Действительно,

$$\langle \ln \rho_n \rangle = \frac{F - \langle E_n \rangle}{T} = -S. \quad (4.33)$$

Таким образом, информационная энтропия Гиббса есть

$$S = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n. \quad (4.34)$$

Это определение в равновесном случае, разумеется, эквивалентно термодинамическому (1.1) и больцмановскому (3.4). Но, в отличие от последних, легко допускает обобщение на неравновесные состояния. Свое название она получила в связи с тем, что только знаком отличается от информации, содержащейся в распределении. В недиагональном представлении получаем выражение  $S = -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ , которое также часто называют энтропией фон Неймана (см. лекцию 2). Таким образом, в квантовой статистике обобщение принципа Больцмана приводит к новому, необычному пониманию физического смысла энтропии. Энтропия является не физической наблюдаемой, а функцией квантово-механического состояния. Это связано с тем, что матрица плотности  $\hat{\rho}$  является не оператором, а состоянием.

## 7. Рецепт вычислений в каноническом ансамбле Гиббса

Схема вычисления термодинамических величин в каноническом ансамбле выглядит следующим образом:

$$E_n \rightarrow Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} \rightarrow F = -T \ln Z \rightarrow \mathcal{M}, \quad (4.35)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN - \mathcal{M}d\mathcal{H} + \dots, \quad (4.36)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}, \quad (4.37)$$

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)_{V,N}. \quad (4.38)$$

Из соотношения Гиббса–Гельмгольца (4.38) следует также выражение для теплоемкости  $C_{V,N} = T(\partial S / \partial T)_{V,N}$ :

$$C_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (4.39)$$

или, что то же самое,  $C_{V,N} = -\beta^2 \partial^2 (\beta F) / \partial \beta^2$ .

## 8. Большой канонический ансамбль – распределение с переменным числом частиц

Мы рассмотрели важнейший с точки зрения приложений ансамбль, когда макроскопическое тело является частью большой замкнутой системы (термостата, среды, бани). Термостат – это система с бесконечно большим

числом степеней свободы, способная обмениваться энергией с нашей исследуемой системой. Термостат настолько велик, что его состояние при таком взаимодействии не меняется. Но ещё более удобным в приложениях является ансамбль, для которого между системой и термостатом может происходить ещё и обмен частицами. Число частиц в системе при этом флуктуирует вблизи своего среднего значения, а функция распределения будет зависеть не только от энергии  $E_{nN}$  квантового состояния системы  $n$ , но и от числа частиц  $N$  в ней. Отметим, что уровни энергии системы  $E_{nN}$  сами зависят от числа частиц. Вероятность  $\rho_{nN}$  системе находиться в состоянии с энергией  $E_{nN}$  и содержать  $N$  частиц может быть получена совершенно аналогично выводу канонического распределения.

Мы уже отмечали, что вывод в квантовой статистике проводится совершенно так же, как и в классической. Сейчас уместно продемонстрировать это на деле. Получим большое каноническое распределение сразу на квантовом языке. Прделаем те же выкладки, что и в (4.10) – (4.16), но для системы с переменным числом частиц:

$$E_{II} = E_{nN} + E_{nN}^T, \quad N_{II} = N + N_T. \quad (4.40)$$

Здесь, как и раньше,  $E_{nN} \ll E_{II}$ ;  $N \ll N_{II}$ . Опять, стартуя от микроканонического распределения для полной системы (4.10), только теперь для узкого слоя как по энергии, так и по числу частиц, получаем вместо (4.12):

$$\rho_{nN} = \frac{\Delta\Gamma_T(E_{II} - E_{nN}, N_{II} - N)}{\Delta\Gamma_{II}(E_{II}, N_{II})}. \quad (4.41)$$

Далее, записывая как и прежде:

$$\left( \frac{\partial S_T}{\partial E_T} \right)_{V, N_T} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S_T}{\partial N_T} \right)_{V, E_T} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.42)$$

и раскладывая показатель экспоненты (4.13), получаем большое каноническое распределение Гиббса:

$$\rho_{nN} = \mathbb{Z}^{-1} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}}. \quad (4.43)$$

Здесь большая статистическая сумма и омега-потенциал равны

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_n e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}}, \quad \Omega = -T \ln \mathbb{Z}. \quad (4.44)$$

Глядя на (4.44), возникает «дурацкий» вопрос: «Как понимать то, что суммирование начинается с малого числа частиц  $N \approx 1$ ?» Ведь статистическая

система должна содержать большое число частиц. В операторном представлении общего вида, когда гамильтониан недиагонален, матрицу плотности системы можно записать как

$$\hat{\rho} = \mathcal{Z}^{-1} e^{\frac{\mu\hat{N}-\hat{H}}{T}} = e^{\frac{\Omega+\mu\hat{N}-\hat{H}}{T}}, \quad \mathcal{Z} = \text{tr} e^{\frac{\mu\hat{N}-\hat{H}}{T}}. \quad (4.45)$$

## 9. Рецепт вычислений в большом каноническом ансамбле

Схема вычисления термодинамических величин в большом каноническом ансамбле выглядит следующим образом:

$$E_{nN} \rightarrow \mathcal{Z} \rightarrow \Omega \rightarrow \mathcal{P}' , \quad (4.46)$$

$$\Omega = F - \mu N = -PV , \quad (4.47)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu + \dots , \quad (4.48)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (4.49)$$

$$E = \Omega - T\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} - \mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{V,T}. \quad (4.50)$$

Откуда мы получили все эти соотношения? Да откуда же, откуда и в (4.33). Возьмём и усредним логарифм функции распределения (4.43):

$$T \ln \rho_{nN} = \Omega + \mu N - E_{nN} \quad (4.51)$$

по ансамблю. Тогда с учетом  $\langle \ln \rho_{nN} \rangle \equiv S$  получаем (4.47). Прямое дифференцирование (4.44) дает (4.49) и (4.48).

## 10. Статистическая сумма – это образ Лапласа от плотности числа состояний

Запишем выражение, связывающее статистическую сумму с плотностью числа состояний системы. По правилу суммирования (4.21):

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int_0^\infty e^{-\beta E'} \frac{d\Gamma}{dE'} dE'. \quad (4.52)$$

Мы узнаем здесь преобразование Лапласа, где роль  $t$  в стандартных обозначениях играет  $E'$ , а комплексной  $p$  будет  $\beta$ . Поскольку

$$S(E) = \ln \Gamma(E), \quad \Gamma = e^S, \quad d\Gamma = e^S dS, \quad (4.53)$$

то статистическую сумму можно представить в виде

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} \frac{dS}{dE'} e^{S - \beta E'} dE'. \quad (4.54)$$

Как мы видели в (4.25), показатель экспоненты имеет резкий максимум при  $E' = E$ , вблизи которого

$$S - \beta E' = S(E) - \beta E + \left( \frac{dS}{dE} - \beta \right) (E' - E) + \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{dE^2} (E' - E)^2 + \dots \quad (4.55)$$

Положение максимума определяется уравнением  $dS/dE' - \beta = 0$ , т. е. равновесной температурой  $T = \beta^{-1}$ . Тогда интеграл (4.54) легко взять методом перевала:

$$Z(\beta) = \beta e^{S(E) - \beta E} \sqrt{2\pi \left| \frac{d^2 S}{dE^2} \right|^{-1}}, \quad (4.56)$$

откуда, логарифмируя, получаем

$$\ln Z(\beta) = S(E) - \beta E + \ln \beta \sqrt{2\pi \left| \frac{d^2 S}{dE^2} \right|^{-1}}. \quad (4.57)$$

В термодинамическом пределе  $N \rightarrow \infty$ , резкость функции показателя экспоненты (4.55) определяется последним логарифмическим слагаемым в (4.57), т.к. оно  $\propto N^{1/2}$ . Пренебрегая этой логарифмической поправкой, получаем *основную формулу статистической физики*:

$$\ln Z = S - \frac{E}{T}. \quad (4.58)$$

Можно совершить и обратное преобразование Лапласа. Поскольку  $\text{Re } \beta > 0$ , то

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} e^{-\beta E'} \frac{\partial \Gamma}{\partial E'} dE', \quad (4.59)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial E} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta. \quad (4.60)$$

Обратное преобразование (4.60) можно совершить методом седловой точки. Запишем

$$Z(\beta)e^{\beta E'} = e^{\beta E' + \ln Z(\beta)}. \quad (4.61)$$

Поскольку интегрирование проводится по прямой линии  $[\beta = \beta^* - i \cdot \infty, \beta = \beta^* + i \cdot \infty]$ , где  $\beta^* > 0$ , то показатель экспоненты имеет резкий максимум в седловой точке  $\beta = \beta^* + i \cdot 0$ , то есть при  $\text{Re } \beta = \beta^*$  и  $\text{Im } \beta = 0$ . Величину  $\beta^*$  определим из условия

$$\frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} + E = 0. \quad (4.62)$$

Мы специально выбираем контур интегрирования так, чтобы перевал пришёлся на ноль мнимой оси. Тогда

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial E} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\ln Z(\beta^*) + \beta^* E + \left(\frac{\partial \ln Z(\beta_*)}{\partial \beta^*}\right)(i\beta'') + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln Z(\beta_*)}{\partial \beta^{*2}} (i\beta'')^2 + \dots} d\beta'' \quad (4.63)$$

Интеграл легко берется методом перевала, что даёт

$$\ln \frac{\partial \Gamma}{\partial E} = \ln Z(\beta_*) + \beta_* E + \ln \left( 2\pi \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta_*^2} \right)^{-1/2} + \dots \quad (4.64)$$

В термодинамическом пределе  $N \rightarrow \infty$ , отбрасывая последний логарифмический член, снова получаем

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} \quad (4.65)$$

*основную формулу статистической физики.*

## 11. Контрольные вопросы к лекции 4

1. Запишите выражение для статистической суммы системы  $Z$ .
2. Запишите выражение для статистической суммы (фазового интеграла) системы  $Z$  в классическом приближении.
3. Запишите соотношение Гиббса–Гельмгольца, связывающее  $E$  и  $F$ .
4. Запишите выражение для большой статистической суммы  $\mathcal{Z}$ .
5. Запишите выражение для равновесной матрицы плотности  $\hat{\rho}$  в каноническом ансамбле при температуре  $T$ .
6. Запишите выражение для канонического распределения Гиббса  $\rho_n$ .
7. Запишите выражение для большого канонического распределения Гиббса  $\rho_{nN}$ .
8. Запишите выражение для свободной энергии  $F$  через статистическую сумму  $Z$ .

9. Запишите выражение для омега-потенциала  $\Omega$  через большую статистическую сумму  $Z$ .
10. Запишите выражение для образа Лапласа от плотности числа состояний  $\partial\Gamma/\partial E$ . Чему оно равно?

## 12. Задачи к лекции 4

1. **Третий момент распределения Гиббса по энергиям макроскопической системы.** Запишите выражение для статистической суммы  $Z$  системы с энергетическими уровнями  $E_n$  в термостате с температурой  $\beta^{-1}$ . Вычислите зависимость средней энергии  $\overline{E} = \langle E_n \rangle$ , а также  $\overline{E^2}$  и  $\overline{E^3}$  от статистической суммы  $Z$ . Вычислите второй и третий моменты  $\overline{\Delta E^2}$  и  $\overline{\Delta E^3}$  распределения, объясните отличие от нуля третьего момента  $\overline{\Delta E^3}$  (асимметрию распределения относительно среднего) и нетермодинамическую зависимость  $\overline{\Delta E^3}$  от  $N$ , противоречащую *закону больших чисел*. Проверьте свои выводы на примере идеального газа  $\overline{E} = 3NT/2$ .
2. **Парамагнитный газ.** Газ атомов с моментом  $J$ , спином  $S$  и орбитальным моментом  $L$  помещен в слабое магнитное поле  $B$ , температура и расщепление в магнитном поле малы по сравнению с интервалом тонкой структуры. Найдите свободную энергию, вычислите  $\chi$  и исследуйте случаи расщепления в магнитном поле  $\gg T$  и расщепления в магнитном поле  $\ll T$ .
3. **Изотерма Ленгмюра.** Идеальный газ находится в контакте с поверхностью, содержащей узлы, которые могут адсорбировать отдельные атомы газа. Покажите, что доля поверхностных узлов  $f$ , занятых атомами, определяется уравнением  $f = P/(P_0 + P)$ , где  $P$  – давление газа,  $P_0$  – константа, зависящая от температуры, но не от давления.
4. **Статистическая физика резины.** Макромолекула резины состоит из  $N \gg 1$  звеньев длиной  $a$  каждое, которые могут свободно располагаться вдоль или против линии молекулы. Вычислите энтропию  $S(x)$  макромолекулы длиной  $0 < x < Na$ . При заданной температуре  $T$  длина молекулы  $x$  поддерживается силой натяжения  $f$ . Поскольку звенья поворачиваются свободно, внутренняя энергия молекулы  $E(x)$  не зависит от  $x$  и  $f$  определяется только энтропийной частью сво-

бодной энергии  $F(x)$ . Найдите зависимость  $f$  от  $x$ , в линейном приближении  $x \ll Na$  получите закон Гука для молекулы. Объясните высокую эластичность резины при  $N \rightarrow \infty$  и эффект Гуха–Джоуля при нагревании резинового жгута, на который подвешен грузик, он будет подниматься или опускаться?

5. **Вариационный принцип Боголюбова.** Докажите, что  $F[H_0 + V] \leq F[H_0] + \langle V \rangle_{H_0}$ . Используйте свойство выпуклости экспоненты  $\langle e^F \rangle \geq e^{\langle F \rangle}$ .
6. **Термодинамический предел.** На примере системы, состоящей из  $N$  молекул идеального бoльцмановского газа, показать, что каноническое распределение Гиббса по энергиям в пределе  $N \gg 1$  переходит в микроканоническое распределение.

## ЛЕКЦИЯ 5. Идеальные квантовые газы

Хорошая теория сложных систем должна представлять лишь хорошую «карикатуру» на эти системы, утрирующую те свойства их, которые являются наиболее типическими, и умышленно игнорирующую все остальные – несущественные – свойства.

Я. И. Френкель

1. Идеальный газ частиц или квазичастиц. 2. Плотность одночастичных состояний. Правило суммирования. 3. Вывод распределений Бозе–Эйнштейна, Ферми–Дирака и Больцмана из большого канонического распределения. 4. Связь спина со статистикой. 5. Ещё один вывод распределений Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака, из  $\Omega$ -потенциала. 6. Внутренняя энергия идеального квантового газа. 7. Энтропия идеальной системы. 8. Неравновесная энтропия идеальных ферми- и бозе-газов. 9. Экстремальность распределений Ферми и Бозе. Принцип максимальной энтропии. 10. Представление Мацубары.

### 1. Идеальный газ частиц или квазичастиц

Идеальным газом называют систему частиц, энергией взаимодействия между которыми можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией. К таким системам относятся идеальные одноатомные газы, твёрдое тело в гармоническом приближении, излучение чёрного тела и т. д. Эта модель далее играет важную роль в концепции квазичастиц, являющейся основой всей современной теории конденсированного состояния. Таким образом, в качестве идеальной принимается модель газа, состоящего из невзаимодействующих частиц или квазичастиц.

Отсутствие взаимодействия между частицами позволяет свести квантово-механическую задачу определения уровней энергии всей системы  $E_n$  в целом к задаче об определении уровней энергии отдельной частицы  $\varepsilon_p$ . Энергия  $E_n$  тогда выражается суммой энергий всех частиц:

$$E_n = \varepsilon_{p1} + \varepsilon_{p2} + \dots + \varepsilon_{pN}. \quad (5.1)$$

Здесь под  $n = (m_n, N_n)$  понимается квантовое состояние  $m_n$  системы в большом каноническом ансамбле с числом частиц  $N_n$ , а под  $p$  понимается одночастичное квантовое состояние  $(\mathbf{p}, s_z)$ , которое для краткости мы

будем обозначать просто как  $\mathbf{p}$ .<sup>1</sup> Это огромное преимущество идеальных систем: от языка состояний системы «в целом»  $n$  можно перейти к языку одночастичных состояний  $\mathbf{p}$ . Тогда состояние газа «в целом» удобно описывать новыми величинами – числами заполнения  $\{n_{\mathbf{p}_1}, n_{\mathbf{p}_2}, \dots\}$  всех одночастичных состояний  $n_{\mathbf{p}}$ . Это число частиц газа, находящихся в  $\mathbf{p}$ -м квантовом состоянии,  $n_{\mathbf{p}} = \langle \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} \rangle$ .

## 2. Плотность числа одночастичных состояний.

### Правило суммирования

Итак, мы изобретаем новый язык описания идеального газа, а плотность числа состояний  $g(\varepsilon)$  и числа заполнения  $n_{\mathbf{p}}$  – его слова. Каковы же одночастичные квантовые состояния системы, как они нумеруются? Ответ универсален, он годится для перечисления мод любой непрерывной системы (акустическое или электромагнитное поле, квантовомеханическая волновая функция и т.д.), заключённой в воображаемый ящик размером  $L_x \times L_y \times L_z$ . Если мы представим себе этот ящик бесконечно повторенным своими точными копиями по направлениям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , то все непрерывные функции внутри ящика окажутся периодическими с периодами  $L_x$ ,  $L_y$ , и  $L_z$  соответственно. Следовательно, их можно разложить в ряды Фурье. Такой мысленный прием называется периодическими граничными условиями. Моды этих разложений в ряды Фурье с волновыми числами, кратными  $2\pi/L_x$ ,  $2\pi/L_y$ ,  $2\pi/L_z$  и будут одночастичными состояниями в нашем ящике. В теоретической физике их удобнее нумеровать в пространстве импульсов, а не в пространстве волновых векторов, как в теории волн. «Зёрнышки» состояний идут в импульсном пространстве очень часто, квадратно-гнездовым способом, через интервалы импульсов  $\Delta p_x = 2\pi\hbar/L_x$ ,  $\Delta p_y = 2\pi\hbar/L_y$ ,  $\Delta p_z = 2\pi\hbar/L_z$ . На одно квантовое состояние приходится кубик этого пространства объемом  $(2\pi\hbar)^3/V$ . Таким образом, число одночастичных состояний в интервале  $[p, p + dp]$  в сферически симметричном случае равно

---

<sup>1</sup> В предыдущей лекции это квантовое состояние системы мы обозначали индексом  $nN$ .

$$\tilde{g}(p)dp = V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (5.2)$$

Поскольку «зёрнышки» состояний идут в импульсном пространстве очень часто, то суммы по состояниям удобно заменить на интегралы по *правилу суммирования*:

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots n_{\mathbf{p}} = \int \dots n_{\mathbf{p}} \tilde{g}(p) dp = \int \dots n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5.3)$$

где многоточие означает любую одночастичную величину: импульс, энергию и т. д. Поскольку  $n_{\mathbf{p}}$ , как правило, зависит от энергии одной частицы как функции ее импульса  $\varepsilon(p)$ , удобно ввести также плотность состояний по энергиям. Для этого нужно воспользоваться законом дисперсии (спектром частиц)  $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{p}} = \varepsilon(p)$  и в правиле сумм (5.3) заменить  $p$  на  $\varepsilon$ . Например, для нерелятивистских частиц  $\varepsilon = p^2/2m$  со спином  $s$  получаем

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = (2s+1)V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (5.4)$$

а для фотонов и фононов  $\varepsilon = cp$  с учетом числа их поляризаций

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ фотоны} \\ 3 \text{ фононы} \end{array} \right\}. \quad (5.5)$$

В общем случае плотность числа состояний зависит от размерности пространства  $D$  и от вида спектра частиц  $\varepsilon_{\mathbf{p}} \propto p^d$ . Действительно,

$$g(\varepsilon)d\varepsilon \propto p^{D-1} dp \propto d\varepsilon^{D/d}, \quad (5.6)$$

то есть

$$g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\frac{D}{d}-1}. \quad (5.7)$$

### 3. Вывод распределений Бозе–Эйнштейна, Ферми–Дирака и Больцмана из большого канонического распределения

Почему так важны одночастичные состояния? Потому что это основа квазичастичного описания любой конденсированной системы с сильным взаимодействием. Сначала рассматриваются слабые возбуждения системы над ее основным состоянием («вакуумом»). Эти коллективные возбуждения и есть квазичастицы, образующие идеальный газ. А потом вводится взаимодействие между ними как слабое возмущение идеальной системы. Итак, нам нужно научиться новому языку – языку одночастичных

состояний. Словарик перевода таков: поскольку взаимодействие отсутствует, квантовое состояние  $n$  всей системы есть композиция всех одночастичных чисел заполнения:

$$n = \{n_{p_1} n_{p_2} n_{p_3} \dots\}. \quad (5.8)$$

При этом, естественно,

$$\begin{aligned} N_n &= n_{p_1} + n_{p_2} + \dots = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \\ E_n &= \varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} + \dots = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

По той же причине вероятность состояния всей системы в целом есть произведение вероятностей одночастичных состояний:

$$\rho_n = \rho(n_{p_1})\rho(n_{p_2})\rho(n_{p_3})\dots = \prod_{\mathbf{p}} \rho(n_{\mathbf{p}}). \quad (5.10)$$

Выберем для вычислений большое каноническое распределение:

$$\rho_n = e^{\frac{\Omega + \mu N_n - E_n}{T}}, \quad N_n = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \quad E_n = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}. \quad (5.11)$$

Поскольку газ идеальный и энергия системы складывается из энергий одночастичных состояний (5.1),  $\rho_n$  распадается на множители:

$$\rho_n = \rho(n_{p_1})\rho(n_{p_2})\dots = e^{\frac{\Omega}{T}} \cdot e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{p_1})n_{p_1}}{T}} \cdot e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{p_2})n_{p_2}}{T}} \dots \quad (5.12)$$

В (5.12) мы можем зафиксировать все числа заполнения, кроме одного конкретного  $n_{\mathbf{p}}$ . Следовательно, распределение вероятностей этого одночастичного состояния  $\rho(n_{\mathbf{p}})$  есть

$$\rho(n_{\mathbf{p}}) = C e^{\xi_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}}, \quad (5.13)$$

где  $C$  – нормировочная константа и для удобства введено обозначение

$$\xi_{\mathbf{p}} = \frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}}}{T}, \quad (5.14)$$

показывающее, что в большом каноническом ансамбле одночастичная энергия отсчитывается от химпотенциала. Как мы догадались, что факторизация дает (5.13)? Можно мысленно «свернуть»  $\rho_n$  по переменным всех состояний, кроме первого и получить (5.13). Так или иначе, равновесное среднее число частиц  $\bar{n}_{\mathbf{p}}$  в любом состоянии  $\mathbf{p}$ , оно же число заполнения, есть

$$\bar{n}_p = \frac{\sum_{n_p=0}^{\max} n_p e^{\xi_p n_p}}{\sum_{n_p=0}^{\max} e^{\xi_p n_p}} = \frac{\partial}{\partial \xi_p} \ln \sum_{n_p=0}^{\max} e^{\xi_p n_p} . \quad (5.15)$$

То, что это не произвольное, а термодинамически равновесное число заполнения, отмечено чертой сверху. Суммирование в (5.15) выполняется просто по всем возможным числам заполнения  $n_p = 0, 1, \dots$  до максимально возможного. Далее всё зависит от статистики частиц газа.

#### 4. Связь спина со статистикой

До какого максимального числа заполнения следует суммировать в (5.15), сколько может быть частиц в одном квантовом состоянии? У фермионов это 0,1; у бозонов 0,1,2... Для нужд статистической физики почти тождественные частицы из квантовой механики больше знать ничего не нужно. Здесь впервые становится понятным, что такое связь спина со статистикой. В квантовой механике было так: какой спин, такая и симметрия волновой функции. Например, принцип Паули: в одном состоянии у фермионов не может быть больше одной частицы, а у бозонов – может. И только теперь становится ясным, что от этого зависит статистическая физика этих частиц.

Для статистики Ферми–Дирака  $n_p = 0, 1$ , в сумме (5.15) всего два слагаемых и под знаком дифференцирования стоит  $\ln(1 + \exp(\xi_p))$ . Для статистики Бозе–Эйнштейна  $n_p = 0, 1, 2, \dots$  – это геометрическая прогрессия, дающая  $-\ln(1 - \exp(\xi_p))$ . В итоге для средних чисел заполнения  $\bar{n}_p = \langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_p \rangle$  получаем

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{T}} + \eta} . \quad (5.16)$$

Здесь для единообразия записи мы ввели символический индекс принадлежности к статистике  $\eta$ . Для статистики Ферми–Дирака  $\eta = +1$ , для статистики Бозе–Эйнштейна  $\eta = -1$  и для статистики Больцмана  $\eta = 0$ . Индекс принадлежности к статистике  $\eta$  не имеет особого физического смысла и придуман исключительно для удобства. Форма записи (5.16) еще раз подчеркивает связь спина со статистикой.

Когда температура высока и числа заполнения малы  $n_p \ll 1$ , экспонента значительно больше  $\eta$ , и мы приходим к распределению Больцмана:

$$\bar{n}_p = e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{T}}. \quad (5.17)$$

Если частицы свободные  $\varepsilon_p = \mathbf{p}^2 / 2m$ , то получаем распределение Максвелла по скоростям  $dw_p \propto \exp(-\mathbf{p}^2 / 2mT)$ . Если частицы находятся во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$ , то получаем распределение Больцмана по потенциальным энергиям  $dw_r \propto \exp(-U(\mathbf{r})/T)$ .

В теории вероятностей  $f(x)$  – распределение, а  $\bar{x}$  – среднее. А в статистической физике сложилась другая традиция: по историческим причинам мы называем распределением Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна именно среднюю величину  $\bar{n}_p$  (5.16). Это распределение частиц по одночастичным состояниям, которое в сумме дает термодинамическое среднее (5.9)  $N$ .

## 5. Ещё один вывод распределений Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака, из $\Omega$ -потенциала

Важно подчеркнуть, что распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна (5.16) получены при заданном химическом потенциале  $\mu$  и относятся к большому каноническому распределению (5.11). Для нахождения  $\Omega$ -потенциала воспользуемся определением (4.44) и преобразуем его к сумме по одночастичным состояниям:

$$\begin{aligned} \Omega &= -T \ln \sum_n e^{\frac{\mu N_n - E_n}{T}} = -T \ln \sum_{n_{p_1} n_{p_2} \dots} e^{\sum_p \xi_p n_p} = \\ &= -T \ln \left\{ \sum_{n_{p_1}} e^{\xi_{p_1} n_{p_1}} \cdot \sum_{n_{p_2}} e^{\xi_{p_2} n_{p_2}} \dots \right\} = \\ &= -T \ln \prod_p \sum_{n_p} e^{\xi_p n_p} = -T \sum_p \ln \sum_{n_p} e^{\xi_p n_p}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

То, что получилось в (5.18), можно воспринимать как сумму вкладов одночастичных состояний в  $\Omega$ -потенциал  $\Omega = \sum_p \Omega_p$ , где  $\Omega_p = -T \ln \sum_{n_p} e^{\xi_p n_p}$ .

Такую сумму мы только что считали – это либо два слагаемых для фермионов, либо геометрическая прогрессия для бозонов. Вспоминая выражение  $N = -\partial\Omega / \partial\mu$ , получаем

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = -\frac{\partial\Omega_{\mathbf{p}}}{\partial\mu}, \quad (5.19)$$

откуда с помощью (5.18) сразу следуют уже полученные выше распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака (5.16).

Итак, совокупность частиц газа в состоянии  $\mathbf{p}$  можно считать независимой подсистемой со своим собственным распределением. Это связано с тем, что при вычислении  $\Omega$ -потенциала в рамках большого канонического ансамбля не фиксирована не только энергия, но и полное число частиц газа. Это позволяет рассматривать газ как совокупность независимых подсистем, находящихся в тепловом равновесии между собой и термостатом. Каждая подсистема – это совокупность частиц, находящихся в данном одночастичном кантовом состоянии  $\mathbf{p}$ . Для каждой такой подсистемы  $\Omega$ -потенциал равен  $\Omega_{\mathbf{p}}$ . А для  $\Omega$ -потенциала всего газа получаем важное в дальнейшем представление

$$\Omega = -\frac{T}{\eta} \sum_{\mathbf{p}} \ln \left( 1 + \eta e^{\frac{\mu - \epsilon_{\mathbf{p}}}{T}} \right). \quad (5.20)$$

Как отмечалось выше, индекс принадлежности к статистике  $\eta$  позволяет единообразно выразить  $\Omega$ -потенциал (5.20) для статистики Ферми–Дирака  $\eta = +1$ , для статистики Бозе–Эйнштейна  $\eta = -1$  и для статистики Больцмана  $\eta = 0$ .

## 6. Внутренняя энергия идеального квантового газа

Внутреннюю энергию  $E$  и равновесное число частиц  $N$  также можно выразить через числа заполнения  $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ . Вычисляя при помощи (5.20) число частиц  $N = -(\partial\Omega / \partial\mu)_{V,T}$  и энтропию системы  $S = -(\partial\Omega / \partial T)_{V,\mu}$  и подставляя их в соотношение Гиббса–Гельмгольца (4.50)  $E = \Omega - T(\partial\Omega / \partial T)_{V,\mu} - \mu(\partial\Omega / \partial\mu)_{V,T}$  получаем термодинамические средние:

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}}, \quad E = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}}. \quad (5.21)$$

Эти выражения аналогичны (5.9), но в них фигурируют уже равновесные числа заполнения (5.16) и термодинамические средние  $N$  и  $E$ .

## 7. Энтропия идеальной системы

Вероятность состояния всей идеальной системы в целом  $\rho_n$  есть произведение вероятностей одночастичных состояний (5.10). Тогда неравновесная энтропия всей системы также есть сумма одночастичных вкладов:

$$\begin{aligned} -S &= \sum_n \rho_n \ln \rho_n = \\ &= \sum_{n_{\mathbf{p}_1}} \sum_{n_{\mathbf{p}_2}} \rho(n_{\mathbf{p}_1}) \rho(n_{\mathbf{p}_2}) \dots \left[ \ln \rho(n_{\mathbf{p}_1}) + \ln \rho(n_{\mathbf{p}_2}) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Если применить теперь к каждому слагаемому условие нормировки

$$\sum_{n_{\mathbf{p}}=0}^{\max} \rho(n_{\mathbf{p}}) = 1, \quad (5.23)$$

то получится

$$S = - \sum_{\mathbf{p}} \sum_{n_{\mathbf{p}}=0}^{\max} \rho(n_{\mathbf{p}}) \ln \rho(n_{\mathbf{p}}). \quad (5.24)$$

## 8. Неравновесная энтропия идеальных ферми- и бозе-газов

Основная идея описания идеального газа в представлении чисел заполнения заключается в том, что все термодинамические величины (энтропия, энергия, давление) выражаются через средние числа заполнения  $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ , а сама функция распределения  $\rho(n_{\mathbf{p}})$  не очень-то и нужна. Рассмотрим сначала неравновесные ферми-частицы, имеющие числа заполнения  $n_{\mathbf{p}} = 0$  или 1 с вероятностями  $\rho(0)$  и  $\rho(1)$ . Тогда

$$\tilde{n}_{\mathbf{p}} = 0 \cdot \rho(0) + 1 \cdot \rho(1), \quad \rho(0) + \rho(1) = 1. \quad (5.25)$$

Каждую сумму в энтропии можно выразить только через средние числа заполнения:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{p}} \rho(n_{\mathbf{p}}) \ln \rho(n_{\mathbf{p}}) &= \rho(0) \ln \rho(0) + \rho(1) \ln \rho(1) = \\ &= (1 - \tilde{n}_{\mathbf{p}}) \ln(1 - \tilde{n}_{\mathbf{p}}) + \tilde{n}_{\mathbf{p}} \ln \tilde{n}_{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Окончательно

$$S_{\text{фд}} = - \sum_{\mathbf{p}} \left[ (1 - \tilde{n}_{\mathbf{p}}) \ln(1 - \tilde{n}_{\mathbf{p}}) + \tilde{n}_{\mathbf{p}} \ln \tilde{n}_{\mathbf{p}} \right], \quad (5.27)$$

и мы видим, что энтропия выражается только через  $\tilde{n}_{\mathbf{p}}$ . Здесь важно подчеркнуть, что в  $\tilde{n}_{\mathbf{p}}$  усреднение означает не по термодинамически равновесному, а пока по произвольному распределению  $\rho(n_{\mathbf{p}})$ . Отсюда и название *неравновесная энтропия* для (5.27).

А у бозе-частиц ситуация лишь немногим сложнее. Числа заполнения принимают любое значение  $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, 2, \dots$ , поэтому, возможно, в принципе, любое соотношение распределения вероятностей  $\rho(n_{\mathbf{p}})$  с числами заполнения  $\tilde{n}_{\mathbf{p}}$ . Чтобы каждую одночастичную сумму в энтропии (5.24) выразить через один параметр – среднее число заполнения в этом состоянии  $\tilde{n}_{\mathbf{p}}$ , нужно ещё дополнительно потребовать, чтобы в соответствии с принципом максимальности энтропии эта сумма  $-\sum_{n_{\mathbf{p}}} \rho(n_{\mathbf{p}}) \ln \rho(n_{\mathbf{p}})$  была максимальна при заданном среднем числе заполнения данного состояния:

$$\tilde{n}_{\mathbf{p}} = \sum_{n_{\mathbf{p}}} n_{\mathbf{p}} \rho(n_{\mathbf{p}}). \quad (5.28)$$

Метод множителей Лагранжа легко справляется с этой задачей и дает геометрическое распределение вероятностей:

$$\rho(n_{\mathbf{p}}) = (1 - q) q^{n_{\mathbf{p}}}, \quad q = \frac{\tilde{n}_{\mathbf{p}}}{1 + \tilde{n}_{\mathbf{p}}}. \quad (5.29)$$

Для неравновесной энтропии бозе-газа получаем

$$S_{\text{бэ}} = \sum_{\mathbf{p}} \left[ (1 + \tilde{n}_{\mathbf{p}}) \ln(1 + \tilde{n}_{\mathbf{p}}) - \tilde{n}_{\mathbf{p}} \ln \tilde{n}_{\mathbf{p}} \right]. \quad (5.30)$$

При высоких температурах средние числа заполнения очень малы  $\tilde{n}_{\mathbf{p}} \ll 1$ . В больцмановском газе частицы по квантовым состояниям сидят «редко», поэтому нет разницы между ферми- и бозе-частицами. Различие между выражениями (5.27), (5.30) становится несущественным, обе формулы дают неравновесную энтропию больцмановского газа:

$$S_E = -\sum_p \tilde{n}_p \ln \frac{\tilde{n}_p}{e}. \quad (5.31)$$

Все три выражения (5.27), (5.30) и (5.31) удобно записать единообразно:

$$S_\eta = \sum_p \left[ (\tilde{n}_p - \eta^{-1}) \ln(1 - \eta \tilde{n}_p) - \tilde{n}_p \ln \tilde{n}_p \right]. \quad (5.32)$$

## 9. Экстремальность распределений Ферми и Бозе.

### Принцип максимальности энтропии

Посмотрим, когда наша неравновесная энтропия  $S_\eta$  достигает максимума при заданных полном числе частиц и полной энергии:

$$\sum_p \left[ (-\eta + \tilde{n}_p) \ln(1 - \eta \tilde{n}_p) - \tilde{n}_p \ln \tilde{n}_p \right] \rightarrow \max, \quad (5.33)$$

$$\sum_p \tilde{n}_p = N, \quad (5.34)$$

$$\sum_p \varepsilon_p \tilde{n}_p = E. \quad (5.35)$$

Действуя, как обычно, при помощи метода множителей Лагранжа:

$$\frac{\delta}{\delta \tilde{n}_p} (S_\eta + \alpha N + \beta E) = 0 \quad (5.36)$$

снова получаем распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака:

$$\bar{n}_p = \frac{1}{(e^{-\alpha - \beta \varepsilon_p} + \eta)}. \quad (5.37)$$

Как мы только что убедились выше,  $\alpha = \mu/T$  и  $-\beta = 1/T$ . Черта в (5.37) означает, что теперь это именно равновесное распределение.

## 10. Представление Мацубары

Распределения Бозе и Ферми можно получить и непосредственно, обратившись к статистике частиц. Для этого удобно воспользоваться представлением Мацубары. Используя операторы рождения и уничтожения частиц в представлении  $\hat{a}(\tau) = e^{\tau \hat{H}} \hat{a} e^{-\tau \hat{H}}$ ,  $\hat{a}^+(\tau) = e^{\tau \hat{H}} \hat{a}^+ e^{-\tau \hat{H}}$ , где  $\hat{H} = \sum_{p\sigma} (\varepsilon_{p\sigma} - \mu) \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma}$  – гамильтониан системы в большом каноническом ансамбле,  $\tau = 1/T$  – мнимое время, найдем средние числа заполнения

$\langle \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma} \rangle$ . Чтобы подчеркнуть, что обратная температура в данном случае хоть и мнимое, но все-таки время, мы использовали для ее обозначения не  $\beta$ , а  $\tau$ .

Именно поэтому представление Мацубары для  $\hat{a}(\tau)$  по внешнему виду совершенно аналогично представлению Гейзенберга. Значит должно быть уравнение для  $\hat{a}(\tau)$ , аналогичное уравнению Гейзенберга. Дифференцируя, получаем

$$\frac{d\hat{a}(\tau)}{d\tau} = e^{\tau\hat{H}} [\hat{H}, \hat{a}] e^{-\tau\hat{H}} = [\hat{H}(\tau), \hat{a}(\tau)]. \quad (5.38)$$

Здесь мы воспользовались тем, что  $\hat{H}(\tau) = e^{\tau\hat{H}} \hat{H} e^{-\tau\hat{H}} \equiv \hat{H}$ , т. е. гамильтониан в любом представлении одинаков.

Итак, уравнение Мацубары имеет вид  $\dot{\hat{a}}(\tau) = [\hat{H}, \hat{a}(\tau)]$ . Это позволяет найти  $\hat{a}(\tau)$  в явном виде. С учетом соотношения

$$[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}]_{\pm} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \pm \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = (\hat{a}^\dagger \hat{a} \pm \hat{a} \hat{a}^\dagger) \hat{a} = -\hat{a}, \quad (5.39)$$

верного как для бозонов, так и для фермионов, получаем

$$\frac{d\hat{a}_{p\sigma}(\tau)}{d\tau} = -(\varepsilon_{p\sigma} - \mu) \hat{a}_{p\sigma}, \quad (5.40)$$

то есть  $\hat{a}_{p\sigma}(\tau) = \hat{a}_{p\sigma} e^{-(\varepsilon_{p\sigma} - \mu)\tau}$ .

Теперь обратимся к вычислению средних. Числа заполнения для бозе- и ферми-частиц есть

$$\bar{n}_{p\sigma} = \langle \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma} \rangle = \frac{\text{tr}(\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma} e^{-\tau\hat{H}})}{\text{tr}(e^{-\tau\hat{H}})}. \quad (5.41)$$

Именно эта форма записи наводит на мысль об аналогии с представлением Гейзенберга. Действительно,

$$\text{tr}(\hat{a}^\dagger \hat{a} e^{-\tau\hat{H}}) = \text{tr}(\hat{a}^\dagger e^{-\tau\hat{H}} \cdot \hat{a}(\tau)), \quad (5.42)$$

где мы воспользовались соотношением  $\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A})$ . Подставляя сюда решение для  $\hat{a}(\tau)$ , получаем  $e^{-(\varepsilon - \mu)\tau} \text{tr}(\hat{a}\hat{a}^\dagger e^{-\tau\hat{H}})$ . Теперь для  $\bar{n}_{p\sigma}$  есть две возможности: для фермионов  $\bar{n}_{p\sigma} = e^{-(\varepsilon - \mu)\tau} (1 - \bar{n}_{p\sigma})$  и для бозонов  $\bar{n}_{p\sigma} = e^{-(\varepsilon - \mu)\tau} (1 + \bar{n}_{p\sigma})$ . Это дает распределения Ферми и Бозе:

$$\bar{n}_{p\sigma} = \frac{1}{(e^{(\varepsilon_{p\sigma} - \mu)\tau} \pm 1)}. \quad (5.43)$$

## 11. Контрольные вопросы к лекции 5

1. Запишите выражение для плотности числа одночастичных состояний электронов  $g(\varepsilon)$ .
2. Запишите выражение для плотности числа одночастичных состояний фотонов  $g(\varepsilon)$ .
3. Запишите выражение для температуры вырождения  $T_{выр}$  идеального газа  $N$  частиц в объеме  $V$ .
4. Запишите выражение для распределения Ферми  $\bar{n}_p$ .
5. Запишите выражение для распределения Бозе  $\bar{n}_p$ .
6. Велики или малы числа заполнения больцмановского газа  $\bar{n}_p$ ?
7. Запишите соотношение, в неявном виде определяющее зависимость химического потенциала  $\mu$  от температуры  $T$ .
8. Как зависит от температуры  $T$  химический потенциал  $\mu$  больцмановского газа?
9. Запишите выражение для энтропии  $S$  идеальных бозе- и ферми-газов.
10. Запишите выражение для омега-потенциала  $\Omega$  идеальных бозе- и ферми-газов.

## 12. Задачи к лекции 5

1. **Фактор Дебая–Уоллера.** Используя представление оператора смещения гармонического осциллятора  $\hat{x} = \sqrt{\hbar/2m\omega}(\hat{a}^+ + \hat{a})$ , получите для равновесного случая  $\langle \hat{a}^+ \hat{a} \rangle = (e^{\hbar\omega/T} - 1)^{-1}$  формулу

$$\langle e^{ik\hat{x}} \rangle = \exp\left(-\frac{k^2 \hbar}{4m\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Покажите, что при  $T = 0$  она переходит в выражение  $\langle 0 | e^{ikx} | 0 \rangle$  для амплитуды эффекта Мессбауэра.

2. **Плотность одночастичных состояний.** Получите выражения для плотности числа состояний  $g(\varepsilon)$  идеального газа в зависимости от спектра энергии его частиц  $\varepsilon = \varepsilon(p)$  и размерности задачи  $D$ .

3. **Внутренняя энергия идеального квантового газа.** Частицы идеального газа с импульсом  $\mathbf{p}$  имеют энергию  $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ . Используя большое каноническое распределение  $(T, V, \mu)$ , вычислите  $\Omega$ -потенциал газа и найдите равновесные числа заполнения  $\bar{n}_{\mathbf{p}}$  для газа бозонов и газа фермионов. Покажите, что внутренняя энергия газа равна  $E = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}}$ , а равновесное число частиц  $N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}}$ .

## ЛЕКЦИЯ 6. Термодинамика идеальных квантовых газов

Варкалось. Хливкие шорьки  
Пырлялись по наве,  
И хрюкотали зелюки,  
Как мюмзики в мове.

*Льюис Кэрролл. Бармаглот*

1. Температура вырождения. 2. Высокотемпературный предел. Химический потенциал. 3. Высокотемпературный предел. Квантовые поправки к уравнению состояния и теплоёмкости. 4. Низкотемпературная термодинамика ферми-газа. Энергия Ферми. 5. Теплоёмкость вырожденного ферми-газа. Низкотемпературные поправки. 6. Низкотемпературные свойства бозе-газа. Температура бозе-конденсации. 7. Идеальный газ фотонов. Квазичастицы. 8. Идеальный газ фононов. 9. Энергия нулевых колебаний кристалла.

### 1. Температура вырождения

Теперь у нас всё готово для того, чтобы вычислить термические (уравнение состояния) и calorические (теплоёмкость) свойства идеальных газов. Сделаем это сначала в высокотемпературном пределе, когда газ становится бoльцмановским. Как мы отмечали выше, это происходит тогда, когда числа заполнения становятся меньше единицы  $n_p \ll 1$  и квантовые эффекты, связанные различием бозе- и ферми-частиц, перестают играть роль. Температуру вырождения, выше которой это происходит, легко оценить, сравнив «тепловую» длину волны де Бройля частицы  $\sim 2\pi\hbar / \sqrt{2mT}$  со средним расстоянием между частицами  $\sim (V/N)^{1/3}$ . Таким образом, для температуры вырождения получаем

$$T_{\text{выр}} \approx \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.1)$$

Для ферми-частиц её принято называть *энергией Ферми*  $\varepsilon_F$ , а для бозе-частиц – *температурой бозе-конденсации*  $T_B$ .

## 2. Высокотемпературный предел. Химический потенциал

Итак, рассмотрим сначала высокотемпературный предел  $T \gg T_{\text{выр}}$ . Вычислим прежде всего химический потенциал, который всегда определяется условием на полное число частиц (5.21). С учетом *правила суммирования* (5.3) имеем

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + \eta}. \quad (6.2)$$

Воспользовавшись выражением для плотности числа состояний (5.4)  $g(\varepsilon) = BV\sqrt{\varepsilon}$ ,  $B = (2s + 1)m^{3/2} / \sqrt{2\pi^2\hbar^3}$ , получаем

$$N = \int_0^{\infty} \frac{BV\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + \eta}. \quad (6.3)$$

При высоких температурах числа заполнения малы, и величина  $\eta = \pm 1$  в знаменателе (6.3) значительно меньше экспоненты. Это позволяет разложить (6.3) в ряд

$$N = BVT^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x} (1 - \eta e^{\frac{\mu}{T} - x} - \dots). \quad (6.4)$$

Первый интеграл разложения равен  $\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = (1/2)! = \sqrt{\pi}/2$ . Вводя уточненное значение температуры вырождения газа  $T_{\text{выр}} = (2N / BV\sqrt{\pi})^{2/3}$ , в главном приближении (6.4) получаем  $\exp(\mu/T) = (T_{\text{выр}}/T)^{3/2}$ . Эту величину часто называют *активностью* или *фугативностью*. Для химпотенциала это дает

$$\mu = T \ln \frac{2N}{\sqrt{\pi} BVT^{3/2}} \approx -T \ln T. \quad (6.5)$$

Получился примечательный результат. Химический потенциал идеального бoльцмановского газа – большое по абсолютной величине отрицательное число. Это значит, что сосуд с бoльцмановским газом в каноническом ансамбле весьма охотно, с выделением энергии, всасывает еще одну  $N + 1$  частицу. Вспомним это, когда будем обсуждать качественную картину зависимости  $\mu(T)$  от  $T$ .

### 3. Высокотемпературный предел. Квантовые поправки к уравнению состояния и теплоёмкости

Сначала установим важное соотношение между энергией  $E$  и  $\Omega$  -потенциалом идеального газа. С учетом правила суммирования (5.3) запишем выражения для  $\Omega = -PV$  (5.20) и  $E$  (5.21):

$$PV = \eta^{-1} TBV \cdot \int_0^{\infty} \ln(1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon}{T}}) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (6.6)$$

$$E = BV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + \eta}. \quad (6.7)$$

Видно, что если интеграл (6.6) взять по частям, то получится интеграл (6.7):

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (6.8)$$

Эта формула имеет универсальный характер и годится для любых температур. Численный множитель в ней зависит от закона дисперсии частиц  $\varepsilon_p \propto p^d$  и размерности пространства  $D$ , в котором находится газ. Поскольку объём сферического слоя  $\propto p^{D-1} dp$ , то в общем случае получаем

$$PV = \frac{d}{D} E. \quad (6.9)$$

Например, для ультрарелятивистского идеального газа любой статистики получаем  $PV = E/3$ .

Теперь всё готово для того, чтобы вычислить высокотемпературные поправки. Для бoльцмановского газа  $T \gg T_{\text{выр}}$  активность равна

$$e^{\frac{\mu}{T}} = \left( T_{\text{выр}} / T \right)^{3/2} \ll 1, \quad (6.10)$$

так что из (6.7), (6.8) получаем разложение

$$\frac{3}{2} PV = BVT^{5/2} e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \int_0^{\infty} dx \cdot x^{3/2} \cdot e^{-x} (1 - \eta e^{\frac{\mu}{T} - x} - \dots). \quad (6.11)$$

Первый интеграл разложения равен  $\int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-x} dx = (3/2)! = 3\sqrt{\pi}/4$ . Решая совместно (6.4) и (6.11) методом итераций и подставляя в результат выражение (6.10) для активности  $\exp(\mu/T)$ , получаем квантовые поправки к уравнению состояния:

$$\frac{2E}{3} = PV = NT \left( 1 + \frac{\eta}{2^{2/5}} \cdot \left( \frac{T_{\text{выр}}}{T} \right)^{3/2} + \dots \right). \quad (6.12)$$

Отсюда видно, что квантовая поправка к теплоёмкости и закону Менделеева–Клапейрона по порядку величины равна  $\sim (T_{\text{выр}}/T)^{3/2}$ , а её знак зависит от статистики частиц. Хотя «силовое» взаимодействие между частицами идеального газа отсутствует, правила заполнения одночастичных состояний, диктуемые симметрией волновых функций частиц, приводят к эффективному «отталкиванию» фермионов, увеличению давления и уменьшению теплоёмкости. И наоборот, возникает эффективное «притяжение» бозонов, уменьшение давления и увеличение теплоёмкости. Это своеобразное квантово-механическое «обменное взаимодействие» может успешно конкурировать с поправками на неидеальность газа.

#### 4. Низкотемпературная термодинамика ферми-газа. Энергия Ферми

Вырожденные ферми- и бозе-газы ( $T \ll T_{\text{выр}}$ ) ведут себя очень по-разному, поэтому удобно рассматривать их низкотемпературную термодинамику отдельно. Рассмотрим сначала ферми-газ. Запишем, как и ранее, выражения для полного числа частиц и энергии:

$$N = BV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}, \quad (6.13)$$

$$E = BV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}. \quad (6.14)$$

Низкотемпературные свойства фермионов определяются тем, что при  $T = 0$  сфера Ферми заполнена, а при увеличении температуры заполненность состояний изменяется в узком слое шириной  $\sim T$  около поверхности Ферми. Как отмечалось выше, при  $T \ll T_{\text{выр}}$  функция распределения Ферми–Дирака имеет вид резко выраженной «ступеньки», так что, полагая в (6.13), (6.14)  $\mu = \mu(0)$ , получаем

$$N = \frac{2}{3} BV \mu^{3/2}(0), \quad (6.15)$$

$$E = \frac{2}{5} BV \mu^{5/2}(0) = \frac{3}{2} PV. \quad (6.16)$$

Химический потенциал фермионов при  $T = 0$  принято называть энергией Ферми  $\mu(0) = \varepsilon_F$ . Она же является характерной температурой вырождения  $T_{\text{выр}} = \varepsilon_F$ :

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3}{2B} \cdot \frac{N}{V} \right)^{2/3} \stackrel{\text{для электронов}}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.17)$$

Принцип Паули запрещает фермионам тесно рассаживаться по квантовым состояниям. Это приводит к возникновению огромной энергии  $E_0$  и давления  $P_0$  у идеального ферми-газа даже при нулевой температуре:

$$E_0 = \frac{3}{5} \varepsilon_F N, \quad P_0 = \frac{2}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V}. \quad (6.18)$$

При комнатной температуре  $T = 300$  К электронный газ металлов уже сильно вырожден. Для типичного металла  $n \sim 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  энергия Ферми  $\varepsilon_F \sim 5 \text{ эВ} \sim 50000 \text{ К}$ , а давление  $P_0 \sim 10^5 \text{ атм}$ .

## 5. Теплоёмкость вырожденного ферми-газа.

### Низкотемпературные поправки

Чтобы вычислить теплоёмкость вырожденного ферми-газа, нужно «выделить» отличие функции распределения Ферми–Дирака от «ступеньки». Это отличие мало в меру малости  $T / \varepsilon_F \ll 1$ , то есть наши интегралы (6.13), (6.14) нужно разложить по этому малому параметру.

Отличие распределения от «ступеньки» приводит для любой функции  $f(\varepsilon)$  к разложению (см. приложение 12):

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \dots \quad (6.19)$$

Подставляя разложение (6.19) в (6.13), (6.14), для числа частиц и энергии получаем выражения

$$N = \frac{2}{3} BV \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{T}{\mu} \right)^2 + \dots \right], \quad (6.20)$$

$$E = \frac{2}{5} BV \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{T}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \quad (6.21)$$

Обращая (6.20), (6.21) методом итераций, получаем температурные зависимости химического потенциала и теплоёмкости:

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (6.22)$$

$$C_V(T) = \frac{\pi^2}{2} \cdot N \cdot \frac{T}{\varepsilon_F} + \dots \quad (6.23)$$

Здесь учтено, что в соответствии с (6.15)  $2BV\mu^{5/2}(0)/5 = 3N\varepsilon_F/5$ .

Линейная зависимость теплоемкости от температуры имеет ясный физический смысл. При нулевой температуре сфера Ферми полностью заполнена. При нагревании газа до небольшой температуры  $T$  происходит изменение чисел электронов только в узком слое  $\sim T$  вблизи поверхности Ферми. Относительная доля электронов, переместившихся в возбужденные состояния,  $\sim T/\varepsilon_F$ , а изменение энергии каждого  $\sim T$ , так что теплоёмкость газа получается  $C_V \sim NT/\varepsilon_F$ , в полном соответствии с (6.23).

## 6. Низкотемпературные свойства бозе-газа.

### Температура бозе-конденсации

Низкотемпературная термодинамика бозе-газа определяется способностью бозонов скапливаться в низколежащих одночастичных состояниях в больших количествах. Это приводит к явлению *бозе-конденсации*, макроскопическому квантовому явлению, когда практически все атомы газа находятся в одном квантовом состоянии.

Из распределения Бозе (5.10) видно, что  $\mu(0) = 0$ , иначе на уровне  $\varepsilon_p = 0$  число частиц станет отрицательным. По той же причине ясно, что  $\mu(T) < 0$  при любой температуре. Кроме того, дифференцируя уравнение, неявно задающее зависимость химического потенциала бозе-газа  $\mu(T)$  от температуры,

$$N = BV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} - 1} \quad (6.24)$$

по температуре, получаем, что  $(\partial\mu/\partial T) < 0$ . Всё это наводит на мысль, что кривая  $\mu(T)$ , подходя «снизу» к оси температур, может «уткнуться» в неё

не в нуле, а при конечной температуре  $T_B$ . Проверим, так ли это. Полагая в (6.24)  $\mu = 0$  и  $T = T_B$ , получаем

$$N = BVT^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}. \quad (6.25)$$

Безразмерный интеграл в (6.25) равен  $(n-1)!\zeta(n)$ , где  $\zeta(n)$  – дзета-функция Римана,  $n=1/2$ , что численно составляет 2.315. Для температуры  $T_B$ , которую ввиду дальнейшего будем называть температурой бозе-конденсации, получаем

$$T_B = (2.315)^{-2/3} \left( \frac{N}{BV} \right)^{2/3} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.26)$$

Видно, что она же является характерной температурой вырождения идеального бозе-газа:  $T_{\text{выр}} = T_B$ .

А что будет при дальнейшем понижении температуры  $T < T_B$ ? В силу сказанного выше, химический потенциал должен остаться нулём  $\mu(T) = 0$ . Казалось бы, можно повторить наши рассуждения ещё раз, в них ничего не поменяется, и мы из (6.25) снова получим  $N = N \cdot (T/T_B)^{3/2}$ . Как же это могло получиться, куда девалась часть частиц, которых уже не хватает в нашем интеграле для того, чтобы удовлетворить равенству (6.25)? Всё дело в том, как мы заменяем сумму по одночастичным состояниям на интеграл. Аккуратная запись правила суммирования такова:

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots \bar{n}_{\mathbf{p}} = \bar{n}_0 + \int_0^{\infty} \dots \bar{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.27)$$

В обычной ситуации на уровне  $\mathbf{p} = 0$  (т. е.  $\varepsilon_0 = 0$ ) сидит «дифференциально малое» число частиц. В нашем же случае на нулевом уровне скапливается макроскопически большое число частиц, которое в честь этого мы даже обозначим большой буквой  $N_0 = \bar{n}_0$ . Это как раз столько, сколько не хватает в (6.25):

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.28)$$

Видно, что при  $T < T_B$  в состоянии  $\mathbf{p} = 0$  начинает скапливаться макроскопически большое число частиц, а при  $T = 0$  все частицы газа находятся в

конденсате. *Конденсат* – это не фракция, не прослойка в пространстве, а скопление частиц в нулевом состоянии по импульсу. Визуально газ остается прозрачным.

Теперь вычислим энергию газа – с ней подобных проблем не возникает. Поскольку  $\varepsilon_0 = 0$  при  $\mathbf{p} = 0$  дополнительного слагаемого в (6.27) нет и при  $T < T_B$  получаем

$$E = BVT^{5/2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}. \quad (6.29)$$

Безразмерный интеграл в (6.29) численно равен 1.78, так что

$$E \approx 0.77 \cdot NT \left( \frac{T}{T_B} \right)^{5/2}, \quad (6.30)$$

а теплоёмкость равна

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx 1.92 \cdot N \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \propto T^{3/2}. \quad (6.31)$$

Давление идеального бозе-газа

$$P \approx 1.15 \cdot BT^{5/2} \quad (6.32)$$

ниже температуры бозе-конденсации  $T < T_B$  и не зависит от объёма. Это означает, что изотермы бозе-газа содержат характерные «полки» при низких температурах.

Всегда ли возможна бозе-конденсация? Безразмерный интеграл в (6.25) сходится только для трёхмерного случая  $D = 3$ . В случаях  $D = 1, 2$  интеграл расходится, а  $T_B$  обращается в ноль. Таким образом, в двумерной и одномерной задаче бозе-конденсация невозможна.

## 7. Идеальный газ фотонов. Квазичастицы

Электромагнитное поле в полости (cavity QED) описывается гамильтонианом, который удобнее всего записать в представлении вторичного квантования (чисел заполнения):

$$\hat{H} = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}, \text{ две полярizations}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left( \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right), \quad (6.33)$$

где  $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$  – оператор рождения,  $n_{\mathbf{k}} = \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}$  – числа заполнения и  $\omega_{\mathbf{k}} = ck$  – дисперсия фотонов. Все эти соотношения следуют из уравнений Максвелла

и разложения их решений по плоским волнам. Здесь, как это принято в волновых задачах, мы перешли на язык волновых векторов  $\mathbf{k} = \mathbf{p} / \hbar$  и частот  $\omega_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{p}} / \hbar$ . Волновая функция в этом представлении есть результат действия операторов рождения на вакуумное состояние:

$$|\dots n_{\mathbf{k}} \dots\rangle = \frac{1}{(n_{\mathbf{k}}!)^{1/2}} \dots (\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}}} \dots |0\rangle, \quad (6.34)$$

что объясняет прилагательное «вторичное» в названии этого представления.

Теперь мы можем применить к этой задаче всю мощь метода Гиббса. Огромная гибкость и предсказательная сила распределения Гиббса связана с тем, что для него безразлично, какие именно «персонажи» (частицы или квазичастицы) формируют энергетический спектр системы. Термодинамический ответ определяется только конкретным видом спектра этих частиц и их статистикой. Это оставляет нам широкую свободу для выбора удобной и наглядной интерпретации. В данном случае нам удобно представлять себе описанное выше состояние поля как газ воображаемых квазичастиц фотонов (гр. *pho*(to)s – свет) с импульсом  $\hbar \mathbf{k}$  и энергией  $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$ , а энергию электромагнитного поля в полости как сумму энергий этих квазичастиц. В огромной эвристической ценности концепции квазичастиц мы ещё не раз убедимся в дальнейшем. Газ фотонов идеальный, поскольку гамильтониан (6.36) представляет собой сумму вкладов отдельных квазичастиц. Фактически эти квазичастицы (фотоны) представляют собой возбуждения электромагнитного поля над основным состоянием  $|0\rangle$  (вакуумом). В отличие от газа реальных частиц, число  $N$  таких возбуждений в полости всё время меняется за счёт их рождения и уничтожения на стенках, флуктуируя вокруг термодинамически равновесного значения  $N(T)$ . Это значит, что  $N$  теперь является термодинамической переменной, определяемой минимумом соответствующего потенциала. Например, в каноническом ансамбле это  $F$ , так что  $\partial F / \partial N = \mu = 0$ , то есть химический потенциал квазичастиц всегда равен нулю.

Итак, энергия фотонного газа равна

$$E = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \text{ две поля-} \\ \text{ризации}}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}} = \int_0^\infty \frac{2V \omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1}. \quad (6.35)$$

Подынтегральное выражение представляет собой знаменитое *распределение Планка* (1900), обеспечивающее отсутствие ультрафиолетовой катастрофы. С формулы (6.35) началась квантовая теория. Обезразмеривая

(6.35), получаем иную зависимость  $E(T)$ , чем для обычных массивных бозе-частиц:

$$E(T) = \frac{VT^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \cdot \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.36)$$

Безразмерный интеграл здесь равен  $\pi^4/15$ . Таким образом, энергия и теплоемкость *равновесного фотонного газа*, который ещё называют *тепловым*, или *чёрным излучением*, равны

$$E(T) = \frac{4\sigma}{c} VT^4, \quad (6.37)$$

$$C_V(T) = \frac{16\sigma}{c} VT^3 \propto T^3. \quad (6.38)$$

Здесь  $\sigma = \pi^2 k_B^4 / 60 \hbar^3 c^2$  – только что вычисленная нами «из первых принципов» постоянная Стефана–Больцмана.

Более удобна формулировка этого закона не для плотности энергии, а для потока её, излучаемой с единичной поверхности абсолютно чёрного тела или через дырку единичной площади в полости. Мы знаем, что поток «чего-либо» через дырку равен четверти плотности этого же «чего-либо» на его же среднюю скорость:

$$\left( \begin{array}{c} \text{поток с} \\ \text{ед. площ.} \end{array} \right) = \frac{1}{4} \langle v \rangle (\text{плотность}). \quad (6.39)$$

Для фотонов  $\langle v \rangle = c$ , так что для плотности потока энергии теплового излучения имеет место закон Стефана–Больцмана:

$$W = \sigma T^4. \quad (6.40)$$

Численные значения констант таковы:  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-6}$  эрг/К,  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>, причем температура в (6.37), (6.38), (6.40) измеряется в градусах °К.

## 8. Идеальный газ фононов

Так же как и гамильтониан электромагнитного поля (6.33), гамильтониан атомов решётки кристалла может быть диагонализирован, т. е. разложен по нормальным модам колебаний. В представлении вторичного квантования он имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} (\mathbf{p}_{\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^2) = \sum_{\substack{\mathbf{k}, 3 \text{ поля-} \\ \text{ризации}}} h \omega_{\mathbf{k}} \left( \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right), \quad (6.41)$$

Где  $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$  оператор рождения,  $n_{\mathbf{k}} = \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}$  – числа заполнения мод. Возбуждения этих мод представляют собой квазичастицы фононы (гр. phonos – звук). Мы ограничимся рассмотрением только акустических мод колебаний  $\omega_{\mathbf{k}} = v_{i,t} \cdot k$ , поскольку при низких температурах в системе возбуждаются состояния с минимальными частотами. У звука в кристалле есть две поперечные моды со скоростью звука  $v_t$  и одна продольная со скоростью звука  $v_l$ , так что плотность числа состояний

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right), \quad (6.42)$$

которую для краткости мы будем записывать как

$$g(\omega) = \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 v^3}, \quad (6.43)$$

введя эффективную скорость звука  $v$ :

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}. \quad (6.44)$$

Поскольку фононы являются возбуждениями не пустого пространства, а коллективными колебаниями «пустого» кристалла, состоящего из  $N$  атомов, существует важное отличие их одночастичных состояний от фотонов. В  $\mathbf{k}$ -пространстве фононные состояния занимают только конечную сферу Дебая с радиусом  $k_D$ . Действительно, число степеней свободы кристалла равно числу его атомов  $3N$ , значит столько же «точек» одночастичных состояний должно быть в сфере Дебая:

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N, \quad (6.45)$$

где частота Дебая есть

$$\omega_D = ck_D = v \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (6.46)$$

Физический смысл этого ограничения ясен: длина волны фонона не может быть меньше постоянной решётки  $a = (V/N)^{1/3}$ , а его частота, соответственно, должна быть меньше дебаевской  $\omega \leq 2\pi v/a \sim \omega_D$ . Тогда энергия идеального газа фононов в этом приближении равна

$$E(T) = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} d\omega = \frac{3VT^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.47)$$

Энергия  $E(T)$  существенно зависит от величины температуры Дебая:  $\Theta_D = \hbar\omega_D$ . При низких температурах  $T \ll \Theta_D$  верхний предел интегрирования в (6.47) можно заменить на  $\infty$ , и фононный газ ведёт себя так же, как тепловое излучение. Для его теплоемкости получаем закон Дебая:

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} N \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \propto T^3. \quad (6.48)$$

При высоких температурах  $T \gg \Theta_D$  все состояния сферы Дебая заполнены, и мы получаем закон *равнораспределения по степеням свободы Дюлонга–Пти*:

$$C_V = 3N. \quad (6.49)$$

## 9. Энергия нулевых колебаний кристалла

И для фотонов, и для фононов мы не учли в (6.35), (6.47) вклад энергии нулевых колебаний осцилляторов мод. Физический смысл такого пренебрежения различен для фотонов и для фононов. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Нулевые колебания электромагнитного поля соответствуют вакуумному состоянию  $|0\rangle$ . Учёт энергии нулевых колебаний осцилляторов электромагнитного поля  $E_0$  содержит формальную трудность, а именно, интеграл

$$E_0 = \int_0^{\infty} \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{2} \quad (6.50)$$

расходится. По физическому смыслу  $E_0$  – это энергия нулевых колебаний электромагнитного поля, то есть вакуума, в котором отсутствуют возбуждения. С точки же зрения термодинамики (6.50) не зависит от макроскопических переменных  $(T, N, V)$ , фиксирующих данный ансамбль. Это хотя и расходящаяся, но термодинамическая константа. Все термодинамические

эффекты, связанные с появлением над этим вакуумом газа возбуждений (фотонов), можно рассматривать, считая  $E_0$  константой. Энергия нулевых колебаний никакого вклада в термодинамические величины, такие как давление, теплоёмкость, не дает. Такой подход означает простейшую процедуру перенормировки. Термодинамическая энергия отсчитывается от уровня электромагнитного вакуума, т. е. отсутствия возбуждений в системе.

В отличие от газа фотонов энергия нулевых колебаний кристаллической решётки конечна:

$$E_0 = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{2} d\omega = \frac{9}{8} \Theta_D N \quad (6.51)$$

и имеет своё определённое значение для каждой кристаллической модификации данной решётки. Так что о «перенормировке» внутренней энергии говорить не приходится, так как величина  $E_0$  должна учитываться при фазовых превращениях твёрдого тела. В частности, нетрудно убедиться, что численно  $E_0$  равна площади, ограниченной кривой теплоёмкости тела  $C_V(T)$  и его асимптотой  $C_V(\infty)$  на плоскости  $(T, C)$ .

## 10. Контрольные вопросы к лекции 6

1. При каких размерностях задачи  $D$  возможна конденсация идеального бозе-газа?
2. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость вырожденного бозе-газа  $C_V$ ?
3. Запишите выражение для химического потенциала  $\mu$  фотонов и фононов.
4. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость фотонного газа  $C_V$ ?
5. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость вырожденного электронного газа  $C_V$ ?
6. Как зависит от температуры  $T$  химический потенциал вырожденного электронного газа  $\mu$ ?
7. Запишите выражение для температуры  $T_B$  бозе-конденсации  $N$  частиц идеального бозе-газа в объеме  $V$ .
8. Запишите выражение для энергии  $\varepsilon_F$  Ферми  $N$  частиц идеального ферми-газа в объеме  $V$ .
9. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость фоновнного газа  $C_V$  при низких температурах  $T < T_D$ ?

10. Запишите соотношение между давлением  $P$ , объемом  $V$  и внутренней энергией  $E$  идеального газа.

## 11. Задачи к лекции 6

1. **Белый карлик. Предел Чандрасекара.** На финальной стадии эволюции, когда термоядерное «топливо» звезды уже выгорело, она превращается в белый карлик, состоящий из ультрарелятивистского вырожденного газа электронов и  $\alpha$ -частиц (ядер гелия). Из-за огромной разницы масс  $m_e \ll m_\alpha$  давление создают электроны, а гравитационное сжатие –  $\alpha$ -частицы. При  $T = 0$  вычислите импульс Ферми  $p_F$  и внутреннюю энергию  $E$  электронного газа, энергия частиц которого  $\varepsilon_p = \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2}$ , удерживая только два первых члена разложения по степеням  $(mc/p) \ll 1$ . Вычислите давление  $P = -\partial E / \partial V$  такого электронного газа и выразите его через массу  $M$  и радиус  $R$  белого карлика, считая, что на каждые два электрона приходится одна  $\alpha$ -частица. Положите для оценки, что гравитационное давление внутри звезды по порядку величины  $\approx GM^2 / R^4$ . Приравняв его давлению  $P$ , исследуйте, всегда ли достижимо равновесие. Найдите предельную величину массы звезды  $M_{Ch}$ , выше которой равновесие невозможно. Каковы, в свете вашей оценки, перспективы нашего Солнца  $M_\odot \approx 10^{33}$  г? Выше предела Чандрасекара электроны вдавливаются в ядра, и белый карлик коллапсирует в нейтронную звезду. Она также состоит из ультрарелятивистского вырожденного газа, но теперь уже нейтронов,  $4m_n = m_\alpha$ . Исправьте полученное вами выражение, и получите предельную массу нейтронной звезды  $M_{V-O}$  (предел Волкова–Оппенгеймера). Во сколько раз  $M_{V-O}$  больше  $M_{Ch}$ ? Что будет с нейтронной звездой, если и этот предел массы будет превышен  $M > M_{V-O}$ ?
2. **Бозе-конденсация в гармонической ловушке.** В гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$  в условиях бозе-конденсации  $\mu = 0$  находятся  $N$  частиц идеального бозе-газа. При какой размерности задачи  $D = 1, 2, 3$  возможна бозе-конденсация  $T_B \neq 0$ ? Вычислите теплоемкость  $C(T)$  этого газа и долю конденсатных частиц при  $T < T_B$ .
3. **Бозе-конденсация идеального газа с внутренними степенями свободы.**  $N$  двухуровневых атомов идеального нерелятивистского бозе-

газа занимают объем  $V$ . Атомы могут находиться в двух квантовых состояниях с разностью энергий уровней  $\varepsilon$ . Запишите условие на полное число атомов газа  $N$ , определяющее температуру его бозе-конденсации  $T_B(\varepsilon)$ . Рассмотрите случай  $\varepsilon = 0$  и получите выражение для  $T_B(0)$ . Совпадает ли оно с тем, которое было известно вам ранее? Сведите полученное вами условие к трансцендентному уравнению на  $x = \varepsilon/T_B(\varepsilon)$  с параметром  $x_0 = \varepsilon/T_B(0)$  и решите его в двух предельных случаях  $x_0 \ll 1$  и  $x_0 \gg 1$ . Чему равно отношение температур бозе-конденсации газа в этих предельных случаях  $T_B(\infty)/T_B(0)$ ?

4. **Конденсация релятивистского бозе-газа.** Вычислите температуру бозе-конденсации  $T_B$  идеального ультрарелятивистского газа. Воспользуйтесь условием на полное число частиц  $N$  в пространстве импульсов.
5. **Степень неидеальности электронного и бозонного газа.** Оцените характерные средние потенциальной  $\langle e^2/r \rangle$  и кинетической  $\langle \mathbf{p}^2/2m \rangle$  энергий вырожденного газа электронов  $T < \varepsilon_F$  с плотностью  $N/V$ . Что происходит с их отношением (степенью неидеальности газа) при  $N/V \rightarrow \infty$ ? Оцените характерные средние потенциальной  $\langle e^2/r \rangle$  и кинетической  $\langle \mathbf{p}^2/2m \rangle$  энергий заряженного вырожденного газа бозонов  $T < T_B$  с плотностью  $N/V$ . Что происходит с их отношением при  $N/V \rightarrow \infty$  и  $T = \text{const}$ ? Не забудьте, что часть бозонов находится в конденсате и не имеют кинетической энергии.
6. **Гармоническая ловушка.** Найдите температуру конденсации  $T_B$  (энергию Ферми  $\varepsilon_F$ ) идеального бозе-газа (ферми-газа), находящегося в гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2/2$ . Вычислите теплоемкость газа и долю конденсатных частиц при  $T < T_B$ . Какова точность вашего расчета?
7. **Постоянная Стефана–Больцмана.** Получите выражение для постоянной Стефана–Больцмана  $\sigma = cw/4T^4$ , связывающей равновесную плотность энергии фотонного газа  $w$  и температуру полости  $T$ . Считайте, что температура при этом измеряется в градусах  $^\circ\text{K}$ .
8. **Фотоны реликтового излучения.** Получите выражение для равновесной плотности фотонов  $N/V$  и вычислите ее значение для реликтового излучения ( $T = 3\text{K}$ ).

9. **Формула смещения Вина.** Вычислите спектральную плотность энергии равновесного фотонного газа (черного излучения)  $e(\omega)$ . Найдите частоту  $\omega_m$ , при которой  $e(\omega)$  максимальна. Покажите, что  $\omega_m$  удовлетворяет формуле смещения Вина:  $\hbar\omega_m / T \approx C$ . Чему равно число  $C$ ? Вычислите частоту  $\omega_m$  для реликтового излучения ( $T = 3K$ ).

## ЛЕКЦИЯ 7. Больцмановский газ

Суть же метода, мной примененного тут,  
Объяснить я подробней готов,  
Если есть у вас пара свободных минут  
И хотя бы крупица мозгов.

*Льюис Кэрролл. Охота на Снарка*

1. Распределения Максвелла и Больцмана. 2. Теорема о равнораспределении. 3. Статистическая сумма больцмановского газа факторизуется. 4. Больцмановский газ с внутренними степенями свободы. 5. Химические реакции. 6. Ионизация одноатомного больцмановского газа. 7. Диссоциация двухатомного больцмановского газа. 8. Теплота химической реакции.

### 1. Распределения Максвелла и Больцмана

Каноническое распределение Гиббса в классической статистике:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \exp\left(\frac{F - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}\right) \quad (7.1)$$

для нерелятивистского больцмановского газа с гамильтонианом

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (7.2)$$

позволяет найти распределение вероятности  $w(\mathbf{p}_1)$  отдельной частицы газа по импульсу  $\mathbf{p}_1$ . Для этого нужно (7.1) проинтегрировать по координатам  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  и импульсам  $\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{p}_N$  всех частиц, кроме импульса данной отдельной частицы  $\mathbf{p}_1$ . Это дает распределение Максвелла отдельной частицы газа по ее импульсу (индекс далее опускаем):

$$w(\mathbf{p}) = (2\pi mT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT}\right) \quad (7.3)$$

или по скорости:

$$w(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2T}\right). \quad (7.4)$$

Коэффициенты в (7.3), (7.4) находятся из условия нормировки этих распределений. Важно подчеркнуть, что для нерелятивистской классической статистики распределение Максвелла универсально. Оно не зависит от вида

взаимодействия частиц с внешним полем и между собой  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  и одинаково в газообразной, жидкой и твердой фазах. Из (7.4) следует, что  $m \langle v_x^2 \rangle = T$ . Это приводит к выводу о равномерном распределении энергии по ступенчательным степеням свободы: по «половинке  $kT$ » на каждую. Кроме того, для идеального бoльцмановского газа давление равно  $P = nm \langle v_x^2 \rangle$ , что дает уравнение Менделеева–Клапейрона:  $PV = NT$ .

Если бoльцмановский газ идеален, т. е. парными взаимодействиями между частицами можно пренебречь, его гамильтониан имеет вид

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right). \quad (7.5)$$

Тогда, действуя аналогично, для распределения вероятности отдельной частицы получаем

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (2\pi mT)^{-3/2} n_0 \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT} - \frac{U(\mathbf{r})}{T}\right). \quad (7.6)$$

Интегрируя (7.6) по импульсам, получаем распределение Больцмана  $w(\mathbf{r})$ , которое удобнее выразить через плотность числа частиц  $n(\mathbf{r}) = Nw(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{T}\right). \quad (7.7)$$

Здесь нормировочная плотность  $n_0 = N / \int d^3\mathbf{r} \exp(-U(\mathbf{r})/T)$  равна плотности газа в точке нулевого потенциала.

## 2. Теорема о равномерном распределении

Нахождение внутренней энергии  $E$  бoльцмановского газа по его гамильтониану  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  в классической статистике значительно упрощается благодаря теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теореме о вириале. Для их доказательства найдем средние значения:

$$\frac{1}{2} \left\langle p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \right\rangle \text{ и } \frac{1}{2} \left\langle r_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial r_{i\alpha}} \right\rangle. \quad (7.8)$$

Здесь индекс  $1 \leq i \leq N$  является номером частицы,  $1 \leq \alpha \leq 3$  является номером декартовой координаты, а суммирование по индексам отсутствует. Первая из величин (7.8) является кинетической энергией системы нерелятивистских частиц в расчете на одну частицу. Вторую величину придумал

Клаузиус и назвал вириалом (лат. vires – силы). Она удобна для вычисления давления.

Начнем с первой из величин (7.8). Она легко вычисляется с помощью интегрирования по частям:

$$\begin{aligned} \left\langle p_{i\alpha} \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial p_{i\alpha}} \right\rangle &= \int p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} e^{\frac{F-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}} d\Gamma' = -T \int p_{i\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} e^{\frac{F-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}} d\Gamma' = \\ &= T \int e^{\frac{F-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}} d\Gamma' = T. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Отсюда получаем, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну поступательную степень свободы  $\alpha$  одной частицы  $i$ ,

$$\left\langle \frac{p_{i\alpha}^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \right\rangle = \frac{T}{2} \quad (7.10)$$

одинакова для всех степеней свободы и равна, в соответствии с известной считалочкой, «половине  $kT$ ». Это относится ко всем видам квадратичных слагаемых по импульсу в гамильтониане системы, например, вращательным степеням свободы.

Действуя аналогично, мы получаем тот же ответ и для второй величины (7.8), среднего вириала на одну степень свободы  $\alpha$  частицы  $i$ :

$$\frac{1}{2} \left\langle r_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial r_{i\alpha}} \right\rangle = \frac{T}{2}. \quad (7.11)$$

Он одинаков для всех степеней свободы всех частиц системы и также равен «половине  $kT$ ». Таким образом, средняя кинетическая энергия всей системы в целом  $\langle K \rangle$  и средний вириал всей системы в целом  $\langle W \rangle$  одинаковы. Это и составляет содержание теоремы о вириале:

$$\langle K \rangle = \langle W \rangle = \frac{NnT}{2}. \quad (7.12)$$

Здесь  $n$  – число степеней свободы (кинематических и потенциальных) одной частицы,  $N$  – полное число частиц. Соотношение (7.12) представляет собой теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Оно позволяет сразу вычислить кинетическую энергию системы  $\langle K \rangle$ .

Соотношение (7.12) представляет собой также теорему о равномерном распределении вириала по степеням свободы. Оно позволяет вычислить среднюю потенциальную энергию системы  $\langle U \rangle$  в том случае, когда  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  является однородной функцией координат. Это значит, что

для любого масштабного фактора  $\lambda$  растяжение имеет вид  $U(\lambda\mathbf{r}_1, \lambda\mathbf{r}_2, \dots, \lambda\mathbf{r}_N) = \lambda^\nu U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , где  $\nu$  – степень однородности. Тогда в соответствии с теоремой Эйлера:

$$\sum_{i,\alpha} r_{i\alpha} \frac{\partial U}{\partial r_{i\alpha}} = \nu U. \quad (7.13)$$

Отсюда сразу получаем, что  $\langle U \rangle = 2\langle W \rangle / \nu$ . Таким образом, внутренняя энергия системы равна

$$E = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle = NnT \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\nu} \right). \quad (7.14)$$

Приведем несколько физически важных примеров, когда потенциальная энергия является однородной функцией. Во-первых, это колебательные степени свободы в молекулах. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = k(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 / 2$  является однородной функцией с  $\nu = 2$ . Поэтому полный вклад каждой колебательной степени свободы (кинетический и потенциальный) равен « $kT$ ». Во-вторых, это гравитационное взаимодействие звезд в скоплении. Потенциальная энергия взаимодействия:  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\gamma m^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  является однородной функцией с  $\nu = -1$ . То же самое можно сказать о кулоновском взаимодействии частиц в плазме:  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ .

### 3. Статистическая сумма бoльцмановского газа факторизуется

Вы не ошибетесь, если поступите правильно.  
*Марк Твен*

При высоких температурах  $T \gg T_{\text{выр}}$ , когда статистика не важна и газ становится бoльцмановским, числа заполнения малы  $\bar{n}_p \ll 1$ . Температура вырождения  $T_{\text{выр}} \approx \hbar^2 (N/V)^{2/3} / m$  определяется равенством среднего расстояния между частицами и их дебройлевской длиной волны. Частицы «сидят» по квантовым состояниям системы так редко, что в статсумме  $Z$  сумма произведений экспонент равна произведению сумм. Это позволяет для бoльцмановского газа выразить статистическую сумму всей системы  $Z$  через статистическую сумму одной молекулы  $z$ :

$$Z = \frac{z^N}{N!}. \quad (7.15)$$

Здесь тождественность частиц учитывается делением на  $N!$ . И, соответственно, все термодинамические функции системы выражаются через одночастичную статсумму  $z$ . С учетом формулы Стирлинга:  $N! \approx (N/e)^N$  получаем

$$F = -T \ln \frac{z^N}{N!} = -TN \ln \frac{ez}{N}. \quad (7.16)$$

Например, химпотенциал равен  $\mu = \partial F / \partial N = -T \ln(z/N)$ , полная энергия  $-N\varepsilon = -T^2 \partial(F/T) / \partial T$ , энергия одной частицы  $-\varepsilon = T^2 \partial \ln z / \partial T$  и т. д. Здесь важно подчеркнуть, что если не делить на  $N!$ , то  $F$  не будет аддитивна. Это деление придумал Гиббс задолго до возникновения квантовой механики и соображений тождественности квантовых частиц.

По той же причине статистическая сумма одной молекулы  $z$  «распадается» на произведение статистических сумм соответствующих степеней свободы:

$$z = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{эл}} \cdot z_{\text{вращ}} \cdot z_{\text{кол}} \cdot \dots \quad (7.17)$$

«Поступательная» статистическая сумма одной молекулы связана с тремя степенями свободы ее поступательного движения:

$$z_{\text{пост}} = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT}} = V \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (7.18)$$

Это позволяет вычислить свободную энергию, химпотенциал, уравнение состояния и теплоемкость одноатомного газа выше температуры вырождения  $T \gg T_{\text{выр}} \approx \hbar^2 (N/V)^{2/3} / m$ . Например, из (7.17), (7.18) получаем уравнение Менделеева–Клапейрона:  $PV = NT$  и закон «три вторых  $kT$ »:  $E = 3NT/2$ .

Остальные множители одноатомной статсуммы (7.17) связаны с внутренними степенями свободы. Возбуждение высших электронных состояний требует огромных температур. Поэтому основное электронное состояние молекулы можно считать единственным с энергией  $\varepsilon_0$  и кратностью вырождения  $g_0$ , т. е.  $z_{\text{эл}} = g_0 e^{-\varepsilon_0/T}$ . Это дает для химпотенциала

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{g_0 V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}. \quad (7.19)$$

Выражение для химпотенциала в (7.19) можно представить в виде  $\mu = \varepsilon_0 + T \ln(N/VT^{3/2}) - \zeta_{\text{пост}} T$ , где  $\zeta_{\text{пост}} = \ln[(m/2\pi\hbar^2)^{3/2} g_0]$  называется

химической постоянной *Тетроде*. Ее учет важен при нахождении равновесия химических реакций.

#### 4. Больцмановский газ с внутренними степенями свободы

Итак, суть расчета свободной энергии в больцмановском приближении заключается в последовательном учете всех степеней свободы молекулы. Свободная энергия  $F$  аддитивна, поэтому можно сразу резко упростить расчет, вычисляя свободную энергию «на одну молекулу»  $f = -T \ln z$ . А статсумма одной молекулы распадается на произведение по степеням свободы (7.17). Начнем с простейшего случая атомов без внутренних степеней свободы, когда есть только поступательная статсумма.

**4.1. Поступательная статистическая сумма** газа во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$  равна

$$z_{\text{пост.}} = \int_0^{\infty} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT} - \frac{U(\mathbf{r})}{T}}. \quad (7.20)$$

В простейшем случае, когда внешнего поля нет  $U(\mathbf{r}) = 0$ , это дает полученное выше выражение (7.18):

$$z_{\text{пост.}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left( \int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2mT}} dx \right)^3 = V \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (7.21)$$

Из (7.16) получаем  $F = -NT \ln(ez_{\text{пост.}} / N)$  и  $f = -T \ln(ez_{\text{пост.}} / N)$ . Такая форма одночастичной свободной энергии – единственное исключение из нашей «считалочки» (7.17). Все остальные одночастичные статсуммы будут только домножаться (7.17), а свободные энергии  $f = -T \ln z$  только складываться:

$$f = f_{\text{пост.}} + f_{\text{эл.}} + f_{\text{сп.}} + f_{\text{кол.}} + \dots \quad (7.22)$$

Поступательной свободной энергии  $f_{\text{пост.}}$  соответствуют следующие величины «на одну молекулу»:

$$\begin{aligned} f_{\text{пост.}} &= -T \ln \frac{z_{\text{пост.}} e}{N}, \quad \mu_{\text{пост.}} = -T \ln \frac{z_{\text{пост.}}}{N}, \\ e &= f - T \frac{\partial f}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{f}{T} \right) = +\frac{3}{2}T, \quad c = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \frac{3}{2}, \\ df &= -s dT - P dv - m dH. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Например, химпотенциал, связанный с поступательным движением, в соответствии с (7.19) равен

$$\mu_{\text{пост}} = -T \ln \frac{V}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (7.24)$$

Теперь рассмотрим случай, когда есть внешнее поле. Пусть это однородное гравитационное поле  $U(\mathbf{r}) = +mgz$ , в котором находится сосуд высотой  $h$  с площадью сечения  $S$ , содержащий  $N$  атомов газа. Тогда

$$\begin{aligned} z_{\text{пост}} &= \int_0^\infty \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT} - \frac{U(\mathbf{r})}{T}} = \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} S \int_0^h dz e^{-\frac{mgz}{T}} = \\ &= \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} S \frac{T}{mg} \left( 1 - e^{-\frac{mgh}{T}} \right). \end{aligned} \quad (7.25)$$

Поскольку  $f = -T \ln e \cdot z_{\text{пост}} / N$  и  $e = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{пост}}$ , с учетом (7.25) получаем

$$e = \frac{3}{2}T + T - \frac{mgh}{e^{\frac{mgh}{T}} - 1}. \quad (7.26)$$

Очевидно, первое слагаемое в (7.26) связано с кинетической энергией движения атомов, а два других – с их потенциальной энергией. Теплоемкость такого газа равна

$$c = \frac{3}{2} + 1 - \left( \frac{x}{\text{sh}x} \right)^2, \quad (7.27)$$

где  $x = mgh / 2T$ .

Мы получили ответ с ясным физическим смыслом: к кинетической теплоемкости  $3/2$  добавляется конфигурационная теплоемкость. Она связана с затратами энергии на поднятие центра масс столба газа. Например, в атмосфере ( $h \rightarrow \infty$ ) плотность атомов экспоненциально распределена по высоте в соответствии с барометрической формулой:  $n(z) = n_0 \exp(-mgz/T)$ . Центр масс столба воздуха находится на высоте  $h_c = T/mg$ . Значит, дополнительная работа на его подъем требует добавки к теплоемкости (7.27)  $+1$  в расчете на один атом.

**4.2. Электронная статистическая сумма.** Электронные состояния атомов или молекул вносят свой вклад в одночастичную статсумму в виде множителя  $z_{\text{эл}} = \sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i/T)$ . Мы будем рассматривать простейший

случай, когда высшие электронные уровни не возбуждаются. Это верно вплоть до температур в десятки тысяч градусов. Тогда в одночастичной статсумме

$$z_{эл} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \quad (7.28)$$

остается только вклад основного электронного состояния с энергией  $\varepsilon_0$  и кратностью вырождения  $g_0$ . Отсюда

$$f_{эл} = \mu_{эл} = \varepsilon_0 - T \ln g_0, \quad e_{эл} = \varepsilon_0, \quad c_{эл} = 0. \quad (7.29)$$

В качестве примера запишем химпотенциал больцмановского газа с учетом его электронного состояния в отсутствии внешнего поля. Складывая вместе  $\mu = \mu_{пост} + \mu_{эл}$ , получаем

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{g_0 V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}. \quad (7.30)$$

Перепишем это выражение в форме, полезной при рассмотрении химических превращений в газах, например, ионизация и диссоциация. Для этого полезно ввести *химическую постоянную Темперде*  $\zeta$  следующим образом:

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{V} - c_v T \ln T - \zeta T. \quad (7.31)$$

Это выражение верно при всех температурах, поскольку поступательная степень свободы всегда невырождена. Действительно, температура вырождения поступательного движения  $\approx \hbar^2 / mV^{2/3}$  практически равна нулю. Для других степеней свободы химпотенциал всегда выглядит как (7.31), но при высоких температурах. Химические постоянные для поступательной и электронной степеней свободы:

$$\zeta_{пост} = \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (7.32)$$

$$\zeta_{эл} = \ln g_0 \quad (7.33)$$

складываются  $\zeta = \zeta_{пост} + \zeta_{эл}$ .

**4.3. Вращательная статистическая сумма.** Вращательная статистическая сумма двухатомной молекулы:

$$z_{вр} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IT}}, \quad (7.34)$$

где  $I$  – момент инерции молекулы, не может быть вычислена аналитически. Но ее легко оценить асимптотически. При малых температурах  $T \ll \hbar^2 / 2I$  в (7.34) можно оставить

$$z_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{T}}, \quad c_{\text{вр}} = 3 \left( \frac{\hbar^2}{T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{T}}. \quad (7.35)$$

При больших температурах  $T \gg \hbar^2 / 2I$  сумму (7.34) можно заменить на интеграл. Он легко вычисляется, что дает

$$z_{\text{вр}} = \frac{2IT}{\hbar^2}, \quad c_{\text{вр}} = 1. \quad (7.36)$$

Таким образом,  $T_{\text{вр}} = \hbar^2 / 2I$  является температурой вырождения для вращения. По теореме о равнораспределении, на вращательную степень свободы приходится две «половинки  $kT$ », что согласуется с (7.36).

Итак, мы убеждаемся, что при высоких температурах статистическая сумма всегда имеет вид

$$z = e^{\zeta} \cdot T^c, \quad (7.37)$$

где  $\zeta$  – химическая постоянная, соответствующая этой степени свободы, а  $c = c(\infty)$  – добавка к теплоемкости от этой степени, ее закон *равнораспределения*. В случае вращательной степени свободы это

$$\zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{2I}{\hbar^2}, \quad c_{\text{вр}} = 1. \quad (7.38)$$

Важную роль при этом играет симметрия волновой функции молекулы. Если ядра атомов тождественны, то их перестановка местами соответствует одному и тому же физическому состоянию. Поэтому статистическую сумму (7.36) нужно разделить на 2. Двойки в формуле (7.38) также не будет.

**4.4. Колебательная статистическая сумма.** Колебательной степени свободы соответствует статистическая сумма:

$$z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n+1/2)}{T}} = \frac{1}{2} \text{sh}^{-1} \left( \frac{\hbar\omega}{2T} \right), \quad (7.39)$$

которая представляет собой геометрическую прогрессию и легко вычисляется. Для теплоемкости имеем

$$c_{\text{кол}} = \left( \frac{\hbar\omega}{2T} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left( \frac{\hbar\omega}{2T} \right). \quad (7.40)$$

Температура вырождения колебательной степени свободы есть  $T_{\text{кол}} = \hbar\omega$ . При высоких температурах  $c_{\text{кол}} = 1$ , то есть на каждую колебательную степень приходится две «половинки  $kT$ ». При высоких температурах статистическая сумма при этом, как и полагается, имеет вид  $z = e^{\zeta} \cdot T^c$ , а именно:  $z_{\text{кол}}(T \rightarrow \infty) = T^1 / \hbar\omega$ . Это означает, что

$$\zeta_{\text{кол}} = -\ln \hbar\omega, \quad c_{\text{кол}} = 1. \quad (7.41)$$

**4.5. Суммарная картинка теплоемкости** выглядит следующим образом. Мы уже отмечали выше, что в больцмановском газе статсуммы множатся (7.17), а химические постоянные  $\zeta = \zeta_{\text{пост}} + \zeta_{\text{эл}} + \zeta_{\text{вр}} + \zeta_{\text{кол}} \dots$  и теплоемкости  $c_V = c_{\text{пост}} + c_{\text{эл}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} \dots$  складываются. Кроме того, температуры вырождения степеней свободы находятся в соотношении  $T_{\text{пост}} \ll T_{\text{выр}} \ll T_{\text{вр}} \ll T_{\text{кол}} \ll I, D$ . Здесь важно отметить, что температура вырождения поступательной степени свободы  $T_{\text{пост}} \approx \hbar^2 / mV^{2/3}$  в термодинамическом пределе практически равна нулю  $T_{\text{пост}} \approx 0$ . Отсюда и получается известная «ступенчатая» картинка теплоемкостей, на которой они включаются последовательно, как передачи в автомобиле.

В области температур, приближающихся к энергиям ионизации  $I$  и диссоциации  $D$ , теплоемкость перестает зависеть от  $T$ . Вопрос о том, что будет происходить в этой области температур с химпотенциалом, рассмотрим ниже. Итак, суммарный химпотенциал больцмановского газа при высоких температурах, когда теплоемкость всех степеней свободы можно считать постоянной, равен (7.31).

**4.6. Теплоемкость газа  $n$ -атомных молекул.** В области высоких температур, когда возбуждены все виды степеней свободы, теплоемкость перестает зависеть от температуры. Ее величина зависит от количества атомов в молекуле. Именно  $n$ -атомная молекула имеет всего  $3n$  степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы и три ее вращению как целого. В соответствии с теоремой о равнораспределении (7.14) на каждую колебательную степень свободы приходится теплоемкость 1, а на каждую поступательную и вращательную степени – теплоемкость  $1/2$ . Таким образом, теплоемкость больцмановского газа  $n$ -атомных молекул равна  $c = 6n - 3$ . Для  $n$ -атомных линейных молекул этот ответ меняется на  $c = 6n - 5/2$ . Для одноатомных молекул приведенные выше рассуждения дают  $c = 3/2$ , как и должно быть.

## 5. Химические реакции

Если протекает реакция, например,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  или  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl}$ , то в равновесии химпотенциалы реагентов следует приравнять «с весами». Формулу реакции  $\text{A} + \text{B} + \dots \rightleftharpoons \text{C} + \text{D} + \dots$  удобно записать в алгебраическом виде  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , где  $A_i$  – символы реагентов, а  $\nu_i$  – их стехиометрические коэффициенты. Если произошло  $\delta N$  актов реакции, то количество атомов каждого реагента изменится на  $\delta N_i = -\nu_i \cdot \delta N$  штук. Тогда из минимума свободной энергии  $F(N_1, N_2, \dots)$  при  $T = V = \text{const}$  следует  $\delta F = \sum_i (\partial F / \partial N_i) \delta N_i = -\delta N \sum_i \nu_i \mu_i = 0$  условие равновесия химической реакции:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (7.42)$$

Поскольку химпотенциалы реагентов  $\mu_i$  зависят от их концентрации  $N_i / V$ , то это уравнение на химическом языке означает *закон действующих масс*.

Если речь идет об идеальных газах или разбавленных растворах, что соответствует высоким температурам, то, как мы видели выше,  $\mu_i = T \ln N_i / V + \varphi_i(T)$ , где  $\varphi_i(T) = \varepsilon_{0i} - C_{Vi} T \ln T - \zeta_i T$ . В этом случае *закон действующих масс* имеет вид

$$\prod_i \left( \frac{N_i}{V} \right)^{\nu_i} = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \varphi_i(T)}{T}} \equiv K_V(T), \quad (7.43)$$

где  $K_V(T)$  называется *константой реакции*.

## 6. Ионизация одноатомного больцмановского газа

Ионизацию можно рассматривать как реакцию  $a \rightleftharpoons i + e$ . Поскольку  $\nu_a = 1$ ,  $\nu_i = \nu_e = -1$ , условие равновесия этой реакции есть  $\mu_a = \mu_i + \mu_e$ . Подставляя сюда выражение (7.30), получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0a} + T \ln \frac{N_a}{g_{0a} V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_a T} \right)^{3/2} &= \varepsilon_{0i} + T \ln \frac{N_i}{g_{0i} V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_i T} \right)^{3/2} + \\ &+ \varepsilon_{0e} + T \ln \frac{N_e}{g_{0e} V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_e T} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Мы полагаем, что  $m_a = m_i = m \gg m_e$ , и считаем газ электронейтральным  $N_i = N_e$ . Суммарное количество атомов равно  $N_0 = N_a + N_i$ . Энергия ионизации  $I = \varepsilon_{0i} + \varepsilon_{0e} - \varepsilon_{0a}$  представляет собой превышение энергии продуктов реакции над энергией исходных реагентов. Введем степень ионизации  $\alpha(T) = N_e / N_0$ . Из условия равновесия (7.44) получаем формулу Саха:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{g_{0i}g_{0e}}{g_{0a}} \left( \frac{T}{T_{\text{выр}}} \right)^{3/2} e^{-\frac{I}{T}}, \quad (7.45)$$

где  $T_{\text{выр}} = 2\pi\hbar^2(N_0/V)^{2/3}/m_e$  – температура вырождения электронной компоненты плазмы. Существенная ионизация происходит при температуре  $\approx T_i$ , когда  $\alpha(T_i) \sim 1$ .

Эта температура определяется соотношением  $T_i = I / \ln G(T_i)$ , где

$$G(T) = \frac{g_{0i}g_{0e}}{g_{0a}} \left( \frac{T}{T_{\text{выр}}} \right)^{3/2}. \quad (7.46)$$

Поскольку в типичной плазменной ситуации  $T_{\text{выр}} \approx 10^{-2} K$ ,  $I \approx 10^5 K$ , а кратности вырождения  $g_{0i}, g_{0e}, g_{0a} \sim 1$ , множитель  $G(T)$  является гигантской величиной  $\ln G \gg 1$ . Это позволяет методом итераций сделать оценку температуры ионизации:

$$T_i \approx \frac{I}{\ln G(I)}. \quad (7.47)$$

Здесь мы учли, что в первом приближении под знаком логарифма с хорошей точностью можно заменить  $T_i \rightarrow I$ .

Из (7.47) следует важный вывод. Ионизация происходит при температурах, значительно меньших потенциала ионизации. Интервал температур, в котором происходит переход от частичной ионизации к почти полной, можно оценить, как  $\delta T_i = I / \ln^2 G(I) \ll T_i$ , т. е. оказывается очень узким. Такое поведение напоминает *аномалию Шоттки*, и эта аналогия не случайна.

Качественно частично ионизированный газ можно рассматривать как совокупность двухуровневых систем: электрон может находиться либо в невырожденном связанном состоянии, либо в ионизированном с энергией  $I$  и очень большой кратностью вырождения  $G(T)$ . Зависимость теплоемкости от температуры газа двухуровневых атомов содержит узкий пик в

области ионизации. Одним из его проявлений являются гранулы на поверхности Солнца с размером  $\sim 10^3$  км. Они образуются из-за конвективных процессов, возникающих в областях с высокими градиентами температуры  $\nabla T$  и большими теплоемкостями  $C$ .

Физическую причину этого нетрудно понять, если учесть, что в этой задаче появляется эффект двухуровневости: помимо непрерывно изменяющейся с температурой энергии поступательного движения и эффекта изменения числа частиц вследствие ионизации, имеется два уровня внутренней энергии атома и иона, отличающихся друг от друга на величину  $I$ . Этот эффект проявляется особенно остро благодаря тому, что отношение статистических весов конечного состояния электрона в непрерывном (сплошном) спектре и начального состояния электрона в атоме в дискретном спектре  $G(T)$  весьма велико. Для  $G$  легко сделать оценку

$$G \approx \frac{g_{0e} g_{0i}}{g_{0a} N_0} \frac{4\pi \langle p \rangle^3 / 3}{(2\pi\hbar)^3 / V}, \quad (7.48)$$

где  $\langle p \rangle \sim \sqrt{2m_e T}$  – средний тепловой импульс электрона. Таким образом,

$$G \approx \frac{g_{0e} g_{0i}}{g_{0a}} \left( \frac{T}{T_{\text{всп}}} \right)^{3/2}, \quad (7.49)$$

что совпадает с полученным выше выражением. Таким образом, двухуровневость системы обуславливает смещение начала процесса ионизации в сторону значительно меньших, чем  $I$ , температур.

## 7. Диссоциация двухатомного бoльцмановского газа

Совершенно аналогично рассматривается диссоциация. Реакция диссоциации двухатомного газа  $a_2 \rightleftharpoons 2a$  имеет равновесие при  $\mu_2 = 2\mu_1$ , где индекс 2 относится к  $a_2$ , а индекс 1 к  $a$ . С помощью (7.31) запишем условие равновесия

$$\varepsilon_{02} + T \ln \frac{N_2}{V} - c_{v2} T \ln T - \zeta_2 T = 2\varepsilon_{01} + 2T \ln \frac{N_1}{V} - 2c_{v1} T \ln T - 2\zeta_1 T. \quad (7.50)$$

Введем энергию диссоциации:  $D = 2\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}$ ,  $c_{v1} = 3/2$ ,  $c_{v2} = 7/2$ , полное число недиссоциированных атомов:  $N_0 = N_2 + N_1/2$  и степень диссоциации газа:  $\alpha = N_1/2N_0$ ,  $m_2 = 2m_1 = 2m$ . Химические постоянные реагентов равны

$$2\zeta_1 = \ln \left[ g_{01}^2 \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^3 \right], \quad \zeta_2 = \ln \left[ g_{02} \left( \frac{m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2I}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\hbar\omega} \right]. \quad (7.51)$$

Из (7.50) получаем условие равновесия:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{g_{01}^2}{g_{02}} \frac{m^{3/2}\hbar^3\omega}{\pi^{3/2}I \cdot 64 N_0} \frac{V}{\sqrt{T}} e^{-\frac{D}{T}}, \quad (7.52)$$

где введено обозначение  $\frac{g_{01}^2}{g_{02}} \frac{m^{3/2}\hbar^3\omega}{\pi^{3/2}I \cdot 64 N_0} \frac{V}{\sqrt{T}} = G(T)$ . Предэкспоненциальный множитель  $G \approx T_{\text{кол}} T_{\text{вр}} / (T_{\text{выр}}^{3/2} T^{1/2}) \approx 10^5$  в (7.52) огромен, поскольку характерные температуры для газовой реакции диссоциации порядка  $T_{\text{выр}} \approx 10^{-2} K$ ,  $T \approx 10^4 K$ ,  $T_{\text{кол}} \approx 10^3 K$ ,  $T_{\text{вр}} \approx 10 K$ . Таким образом, так же как и ионизация, диссоциация начинается значительно раньше, чем достигается температура диссоциации:  $T_D \approx D / \ln G(D)$ ,  $T_D \ll D$ .

## 8. Теплота химической реакции

*Химические превращения* – это равновесные состояния в системах с переменным составом реагентов и процессы вблизи этого равновесия. Это и химические реакции, ионизация, диссоциация, и фазовые превращения. Обозначим, как и ранее, через  $\varepsilon_{0i}$  энергию основного электронного состояния  $i$ -го реагента. Введем теплоту реакции  $q_0$  при нулевой температуре:

$$q_0 = -\sum_i \nu_i \varepsilon_{0i}. \quad (7.53)$$

Например, для реакции распада  $a \rightarrow b+c+\dots$  величина  $q_0$  – это *энергия связи реагента  $a$* .

При протекании химической реакции выделяется ( $q < 0$ , экзотермическая реакция) или поглощается ( $q > 0$ , эндотермическая реакция) тепло. Пусть реакция протекает при постоянных  $T, V$ . Если в такой слегка неравновесной реагирующей смеси происходит  $\delta N$  элементарных актов реакции  $\sum_i \nu_i a_i = 0$ , то в ней выделяется количество тепла:  $\delta Q = q \cdot \delta N$ . Таким образом, величина  $q$  есть теплота реакции в расчете на один элементарный акт. *Химическая реакция* – это неравновесный процесс, и изменение энтропии в этом процессе равно  $\delta S = \delta Q / T$ .

При постоянных  $T, V$  выделение тепла в реакции изменяет только внутреннюю энергию  $\delta Q = \delta E$ . Используя формулу Гиббса–Гельмгольца (4.38), получаем

$$\delta Q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T}. \quad (7.54)$$

Изменение свободной энергии в  $\delta N$  актах реакции равно  $\delta F = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i$ , так что теплота реакции равна

$$q = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\sum_i \nu_i \mu_i}{T}. \quad (7.55)$$

Вспомня, что  $\mu_i = -T \ln(V/N_i) + \varphi_i$  и константа химического равновесия  $K_V(T) = \exp(-\sum_i \nu_i \mu_i / T)$ , получаем

$$q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_V(T). \quad (7.56)$$

Если температура так высока, что теплоемкости можно считать постоянными, то  $E = \sum_i N_i (c_{vi} T + \varepsilon_{0i})$ . Таким образом  $\delta Q = -\delta n \sum_i \nu_i (c_{vi} T + \varepsilon_{0i})$  и выражение (7.56) для теплоты реакции  $q$  упрощается:

$$q = -\sum_i \nu_i (c_{vi} T + \varepsilon_{0i}). \quad (7.57)$$

При нулевой температуре это выражение переходит в (7.53). Из (7.43) видно, что если  $q > 0$  (эндотермическая реакция), то с ростом температуры  $T$  константа равновесия реакции  $K_V(T)$  падает. Равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции. При  $q < 0$  (экзотермическая реакция) с увеличением температуры  $T$  константа равновесия реакции  $K_V(T)$  растёт. Равновесие сдвигается в сторону образования исходных веществ.

## 9. Контрольные вопросы к лекции 7

1. Как связаны статистическая сумма газа в целом  $Z$  и одночастичная статистическая сумма молекулы  $z$ ?
2. Как зависит от температуры  $T$  химический потенциал бoльцмановского газа  $\mu(T)$ ?

3. Запишите выражение для распределения Максвелла  $f(\mathbf{v})$  молекул по скоростям.
4. Запишите выражение для распределения Больцмана  $n(\mathbf{r})$  в потенциальном поле  $U(\mathbf{r})$ .
5. Как соотносятся температуры вырождения поступательных  $T_{\text{пост}}$ , вращательных  $T_{\text{вр}}$  и колебательных  $T_{\text{кол}}$  степеней свободы больцмановского газа?
6. Как соотносятся температура больцмановского газа  $T$  и температура его вырождения  $T_{\text{выр}}$ ?
7. Как соотносятся энергия ионизации  $I$  (диссоциации  $D$ ) и температура, выше которой газ существенно ионизирован  $T_I$  (диссоциирован  $T_D$ )?
8. Чему равна теплоемкость больцмановского газа, состоящего из  $n$  атомных молекул, при высоких температурах?
9. Сформулируйте закон равнораспределения по степеням свободы молекул больцмановского газа.
10. Запишите условия равновесия химической реакции  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ .

## 10. Задачи к лекции 7

1. **Факторизация статистической суммы.** Покажите, что статистическая сумма идеального больцмановского газа равна  $Z = z^N / N!$ , где  $z$  – одночастичная статистическая сумма,  $N$  – число атомов газа.
2. **Больцмановский газ в ловушке.**  $N$  атомов идеального больцмановского газа находится в гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$  при температуре  $T$ . Найдите концентрацию  $n(0)$  в центре ловушки и оцените температуру  $T_B$ , ниже которой начнется бозе-конденсация, если атомы – бозоны.
3. **Уравнение состояния и теплоемкость идеального больцмановского ультрарелятивистского газа.** Вычислите статистическую сумму  $Z$  для  $N$  атомов ультрарелятивистского больцмановского газа, которые имеют энергию  $\varepsilon = cp$ . Сведите ее вычисление к одночастичной статистической сумме  $z$ . Воспользуйтесь тем, что  $\int_0^{\infty} x^\alpha e^{-x} dx = \alpha!$

- . Вычислите свободную энергию  $F$  -газа, его давление  $P$  и теплоемкость  $C_V$ . Отличаются ли они от уравнения состояния (Менделеева–Клайперона) и теплоемкости (закон равнораспределения «3/2») нерелятивистского бoльцмановского газа?
- Время убегания атмосферы.** Оцените время  $\tau$ , за которое планета массой  $M$ , радиусом  $R$  потеряет атмосферу, представляющую собой бoльцмановский газ температуры  $T$  с массой атомов  $m$ .
  - Теплоемкость плазмы.** Выразите теплоемкость  $C_V(T)$  частично ионизированной плазмы через степень ее ионизации  $\alpha(T)$ . Нарисуйте график зависимости  $C_V(T)$  для плазмы с потенциалом ионизации  $I$ .
  - Ионизация  $a \rightleftharpoons i + e$ .** Найдите температурную зависимость степени ионизации  $\alpha(T)$  одноатомного идеального бoльцмановского газа (формула Саха) с энергией ионизации  $I$ . Определите характерную температуру  $T_I$ , выше которой газ существенно ионизирован. Учитывая, что температура вырождения газа  $T_{\text{выр}} = \hbar^2 (NV)^{2/3} / m$  крайне мала  $\ln I / T_{\text{выр}} \gg 1$ , определите соотношение между  $T_I$  и  $I$ .
  - Диссоциация  $a_2 \rightleftharpoons 2a$ .** Определите температурную зависимость степени диссоциации  $\alpha(T)$  двухатомного идеального газа с энергией диссоциации  $D$  при столь высоких температурах  $T \gg T_{\text{выр}}$ ,  $T \gg T_{\text{вр}}$ ,  $T_{\text{кол}}$ , когда теплоемкость газа можно считать постоянной. Найдите характерную температуру  $T_D$ , выше которой газ существенно диссоциирован. Учитывая, что  $T_{\text{выр}} = \hbar^2 (NV)^{2/3} / m \approx 10^{-2}$  К,  $T_{\text{вр}} = \hbar^2 / 2J \approx 10$  К,  $T_{\text{кол}} = \hbar\omega \approx 10^3$  К, а  $D \approx 10^4$  К, определите соотношение между  $T_D$  и  $D$ .
  - Орто- и параводород.** Вычислите вращательную теплоемкость чистых орто- и параводорода, а также их термодинамически равновесной смеси. Сравните с теплоемкостью смеси при заданных концентрациях орто- и параводорода. Как изменится ответ для дейтерия?
  - Теплоемкость атмосферры.** Найдите теплоемкость идеального бoльцмановского газа без внутренних степеней свободы, помещенного в однородное гравитационное поле в сосуде высотой  $h$ . Рассмотрите случаи:  $mgh \ll T$  и  $mgh \gg T$ .
  - Газ  $n$ -атомных молекул.** Найдите теплоемкость  $C(T)$  бoльцмановского газа, состоящего из  $n$ -атомных молекул. Как с ростом темпера-

туры изменяется  $C(T)$  по мере возбуждения поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул? Чему равна  $C(\infty)$  без учета ионизации и диссоциации?

## ЛЕКЦИЯ 8. Магнетизм квантовых газов

Человек, который знает квантовую механику, отличается от того, кто ее не знает, сильнее, чем последний от человекообразной обезьяны.

Марри Гелл-Манн

1. Отсутствие магнетизма в классической статистике. Теорема Бора–ван Леевен. 2. Парамагнетизм и диамагнетизм в квантовой теории. 3. Высокотемпературное приближение. Закон Кюри. 4. Низкотемпературное приближение. Слабые магнитные поля. 5. Низкотемпературное приближение. Сильные магнитные поля. Эффект де-Гааза–ван Альфена. 6. Магнетизм вырожденного бозе-газа.

### 1. Отсутствие магнетизма в классической статистике.

#### Теорема Бора–ван Леевен

Система частиц, подчиняющихся классической механике и классической статистике, лишена магнетизма. Этот факт был установлен Г. А. Лоренцом в 1909 году, поэтому и называется теоремой Бора–ван Леевен (1911). Как и прежде обозначим координаты и импульсы частиц как  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ,  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ . Тогда гамильтониан и статистическая сумма системы в магнитном поле  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  есть

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2 + U(\mathbf{r}), \quad (8.1)$$

$$Z = \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\frac{H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}}. \quad (8.2)$$

Статистическая сумма выглядит устрашающе, но если поменять порядок интегрирования в ней, то всё представляется не таким безнадежным:

$$Z = \int \frac{d\mathbf{r}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{T}} \left( \int d\mathbf{p}_i e^{-\frac{1}{2mT} \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2} \right)^N. \quad (8.3)$$

Поскольку пределы интегрирования бесконечны, то замена  $\mathbf{p} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})/c \rightarrow \mathbf{p}$  исключает магнитное поле из статистической суммы. Соответственно, магнитный момент системы, равный  $\mathbf{M} = -\partial F / \partial \mathbf{B}$ , обращается в ноль. Этот странный на первый взгляд результат имеет тем не менее

ясный физический смысл. У классической системы частиц нет парамагнетизма, потому что у частиц нет «собственного» магнитного момента. Любая стационарная токовая конфигурация, создающая такой момент, неустойчива по отношению к излучению. Диамагнетизм же отсутствует из-за точной компенсации вклада в магнитный момент объёмных и поверхностных ларморовских токов.

## 2. Парамагнетизм и диамагнетизм в квантовой теории

Учёт квантовых эффектов позволяет объяснить и парамагнетизм и диамагнетизм. Парамагнетизм появляется из-за спина и связанного с ним магнитного момента частиц, а диамагнетизм – из-за дискретных уровней Ландау частицы в магнитном поле. Начнем рассмотрение с фермионов и будем для определенности говорить об электронном газе. Намагниченность электронного газа в слабых магнитных полях складывается из двух независимых частей. Парамагнитная намагниченность связана с собственным спиновым магнитным моментом электронов (парамагнетизм Паули, 1927), а диамагнитная намагниченность связана с квантованием орбитального движения электронов поперёк поля (диамагнетизм Ландау, 1930).

## 3. Высокотемпературное приближение. Закон Кюри

Наиболее просто намагниченность вычисляется в высокотемпературном пределе  $T \gg T_{\text{выр}}$ . В высокотемпературном приближении электронный газ бoльцмановский, его статистическая сумма факторизуется (7.15), и достаточно вычислить её для одной частицы в поле  $\mathcal{B}$ . Парамагнетизм связан с наличием у электрона собственного магнитного момента  $\mu_B = e\hbar/2mc$ , так что его энергия в поле есть  $\pm\mu_B\mathcal{B}$ . Вводя для удобства  $x = \mu_B\mathcal{B}/T$ , получаем в расчете на один электрон

$$z = e^{-\frac{\mu_B\mathcal{B}}{T}} + e^{\frac{\mu_B\mathcal{B}}{T}} = 2\text{ch } x, \quad (8.4)$$

$$f = -T \ln z = -T \ln(2\text{ch } x), \quad (8.5)$$

$$m = -\left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{B}}\right) = \mu_B \frac{\partial}{\partial x} \ln(2\text{ch } x) = \mu_B \text{th } x. \quad (8.6)$$

Полученная формула (8.6) имеет ясный физический смысл. В нулевом поле температура «размешивает» моменты электронов по направлениям, и магнитный момент газа отсутствует. При небольших полях  $\mu_B\mathcal{B} \ll T$  наведённый магнитный момент линеен по полю, и удобно ввести

восприимчивость  $\chi$  в расчете на одну частицу  $\chi = \lim_{B \rightarrow 0} m / \mathcal{B}$ . Из (8.6) получаем  $m = \chi \cdot \mathcal{B}$ , где  $\chi = \mu_B^2 / T$ . При дальнейшем увеличении поля происходит «насыщение» магнитного момента, когда все магнитные моменты (и спины) электронов выстраиваются по (против) полю. Для этого необходимо, чтобы зеемановская энергия электронов была много больше температуры  $\mu_B \mathcal{B} \gg T$ . Всё вышеизложенное легко обобщается на случай частиц с любым спином  $s$ . Тогда статистическая сумма (8.4) будет содержать не два, а  $2s + 1$  слагаемых, и вместо гиперболического тангенса (8.6) получится функция Бриллюэна:

$$m = \mu_B g_s s \cdot \mathbb{B}_s(x). \quad (8.7)$$

Здесь  $x = \mu_B g_s s \mathcal{B} / T$ ,  $g_s$  – фактор Ланде, а функция Бриллюэна:

$$\mathbb{B}_s(x) = \left(1 + \frac{1}{2s}\right) \operatorname{cth} \left(1 + \frac{1}{2s}\right) x - \frac{1}{2s} \operatorname{cth} \frac{x}{2s} \quad (8.8)$$

имеет следующие асимптотики. Она линейна при малых  $x \ll 1$  и переходит в функцию Ланжевена  $\mathbb{L}(x)$  при больших  $s \gg 1$ :

$$\mathbb{B}_s(x) = \frac{s+1}{3s} x + \dots \text{ при } x \ll 1, \quad (8.9)$$

$$\mathbb{B}_\infty = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \equiv \mathbb{L}(x) \text{ при } s \gg 1. \quad (8.10)$$

Для магнитных восприимчивостей получаем

$$\chi_s = \frac{\mu_B^2 g_s^2 s(s+1)}{3T}, \quad (8.11)$$

$$\chi_\infty = \frac{\mu_{кл}^2}{3T}, \quad (8.12)$$

где  $\mu_{кл}^2 = \mu_B^2 g_s^2 s^2$  – магнитный момент атома в классическом пределе. Например, для невырожденных электронов

$$\chi_{пара} = \left( \frac{\partial m}{\partial \mathcal{B}} \right)_{B=0} = \frac{\mu_B^2}{T}. \quad (8.13)$$

Эта зависимость  $\chi \propto T^{-1}$  называется *законом Кюри*, который показывает, что в классическом пределе  $T \gg T_{выр}$  магнетизм исчезает в полном соответствии с теоремой Бора–ван Леевен.

Кроме *положительной парамагнитной восприимчивости*, существует еще *отрицательная диамагнитная восприимчивость*. Диамагнетизм возникает из-за дискретности уровней Ландау энергии электронов  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2)$  с кратностью вырождения  $g_L = \mathcal{B}\mathcal{S} / \Phi_0$ . Здесь  $\hbar\omega = 2\mu_B\mathcal{B}$  – циклотронная частота, а  $\Phi_0 = 2\pi\hbar c / e$  – квант потока, так что кратность вырождения уровня Ландау  $g_L$  – это просто число квантов потока  $\Phi / \Phi_0$ , проходящего через поперечное к полю сечение образца. В этом случае одночастичная статсумма равна

$$z = g_L \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+\frac{1}{2})} = \frac{g_L}{2\text{sh } x}, \quad (8.14)$$

где учтено, что  $x = \hbar\omega / 2T = \mu_B\mathcal{B} / T$ . Отсюда в расчете на один электрон получаем

$$f = -T \ln z = -T \ln \frac{x}{\text{sh } x} + \dots, \quad (8.15)$$

$$m = -\left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{B}}\right) = \mu_B \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{x}{\text{sh } x} = -\mu_B \left(\text{cth } x - \frac{1}{x}\right). \quad (8.16)$$

Намагниченность описывается функцией Ланжевена:  $m = -\mu_B \mathbb{L}(x)$ , а диамагнитная восприимчивость

$$\chi_{\text{диа}} = \left(\frac{\partial m}{\partial \mathcal{B}}\right)_{\mathcal{B}=0} = -\frac{\mu_B^2}{3T} \quad (8.17)$$

в три раза меньше парамагнитной  $\chi_{\text{диа}} = -\chi_{\text{пара}} / 3$ . Таким образом, в целом электронный газ парамагнитен:  $\chi_{\text{диа}} + \chi_{\text{пара}} > 0$ .

Откуда возникают эквидистантные уровни Ландау, и почему у них такая кратность вырождения? Уровни энергии заряженной частицы в однородном магнитном поле  $\mathcal{B}$  в точности такие же, как у гармонического осциллятора. «Упругая пружинка» у однородного магнитного поля запрятана в векторном потенциале  $\mathbf{A} = (0, \mathcal{B}x, 0)$ . После его подстановки в удлинённые производные у гамильтониана (8.1) и появляется квадратичный потенциал. А вырожденность уровней Ландау связана с сохранением общего числа одночастичных состояний при включении поля. Без поля одночастичные состояния на плоскости поперечного импульса  $(p_x, p_y)$  расположены «густым», квадратно-гнездовым образом, с площадью клетки по импульсу  $(2\pi\hbar)^2 / L^2$ . После включения поля уровням Ландау соответствуют круги, идущие «редко», через равную площадь по импульсу  $2\pi\hbar\mathcal{B} / c$ . Это

значит, что к каждому кругу относится одно и то же число состояний  $g_L$ , равное отношению потока через образец  $\Phi = \mathcal{B} \cdot L^2$  к кванту потока  $\Phi_0 = 2\pi\hbar c / e = 4 \cdot 10^{-7}$  Гс  $\cdot$  см<sup>2</sup>. В теории сверхпроводимости (лекция 12) тоже используется квант потока, но в два раза меньший. Это связано с тем, что ток там переносят не электроны, а куперовские пары.

#### 4. Низкотемпературное приближение.

##### Слабые магнитные поля

Вычисления предыдущего параграфа дают качественно правильную картину магнетизма электронного газа, однако закон Кюри (8.13) предсказывает сильно завышенные значения  $\chi$ . Только появление квантовой теории позволило разрешить эту загадку. Оказалось, что даже при комнатной температуре электронный газ сильно вырожден. В связи с этим рассмотрим теперь магнитные свойства вырожденного электронного газа. При низких температурах магнетизм также складывается из парамагнетизма (Паули, 1927) и диамагнетизма (Ландау, 1930), но для их вычисления уже нельзя воспользоваться такими простыми приемами, как (8.4) и (8.14). Числа заполнения вырожденного газа не малы, и статистическая сумма газа не факторизуется. Электроны мешают друг другу «рассаживаться» по квантовым состояниям независимо. Для вычисления восприимчивости в этом случае воспользуемся всей мощью большого канонического распределения Гиббса.

Начнем с парамагнетизма Паули. Для типичных параметров магнитного поля и электронного газа в металле характерна ситуация  $\mu_B \mathcal{B} \ll T \ll \varepsilon_F$ . Это значит, что газ вырожден, а поле слабое. Когда поля нет вовсе, то у половины электронов спин направлен по полю, а у второй половины – против. После включения поля электроны приобретают дополнительную спиновую энергию  $\pm \mu_B \mathcal{B}$ , что эквивалентно замене  $\mu$  на  $\mu \pm \mu_B \mathcal{B}$  (см. (1.11)). Поэтому, пока связанные с полем изменения химпотенциала малы, омега-потенциал газа можно записать в виде

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2} \Omega_{\mathcal{B}=0}(\mu + \mu_B \mathcal{B}) + \frac{1}{2} \Omega_{\mathcal{B}=0}(\mu - \mu_B \mathcal{B}), \quad (8.18)$$

где  $\Omega_0(\mu)$  – омега-потенциал в отсутствие поля. Произведя разложение этого выражения по полю:

$$\Omega(\mu) = \Omega_{\mathcal{B}=0}(\mu) + \frac{1}{2} \mu_B^2 \mathcal{B}^2 \frac{\partial^2 \Omega_{\mathcal{B}=0}}{\partial \mu^2}, \quad (8.19)$$

для намагниченности  $M = -\partial\Omega/\partial\mathcal{B}$  и восприимчивости  $\chi = M/\mathcal{B}$  с учётом  $N = -\partial\Omega/\partial\mu$  получаем

$$\chi_{\text{пара}} = \mu_B^2 \cdot \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (8.20)$$

Здесь, в отличие от предыдущего параграфа,  $\chi_P$  относится ко всем  $N$  частицам. Полное вырождение электронного газа и слабость поля позволяет в этом же приближении  $T \ll \varepsilon_F$ ,  $\mu_B B \ll \varepsilon_F$  положить

$$\mu = \varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (8.21)$$

что позволяет выразить восприимчивость через плотность состояний на поверхности Ферми:

$$\chi_{\text{пара}} = \mu_B^2 \cdot \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \mu_B^2 \cdot g(\varepsilon_F). \quad (8.22)$$

Таким образом, парамагнитная восприимчивость вырожденного электронного газа не зависит от температуры и пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми. Этот результат имеет ясный физический смысл. Включение слабого магнитного поля приводит к тому, что электронов с магнитными спиновыми моментами «по» полю становится больше, чем электронов со спиновыми магнитными моментами «против» поля на  $g(\varepsilon_F)\mu_B\mathcal{B}$  штук. Это приводит к возникновению намагниченности  $M = \mu_B^2 \cdot g(\varepsilon_F) \cdot \mathcal{B}$ , что и даёт паулиевскую восприимчивость (8.22). Эта формула разрешила загадку чрезвычайно низкого экспериментального значения восприимчивости по сравнению с предсказанием закона Кюри (8.13).

Теперь рассмотрим диамагнетизм Ландау. Эвристическая ценность большого канонического ансамбля Гиббса так велика, что вычисление диамагнитной восприимчивости вырожденного электронного газа лишь немногим сложнее, чем вычисление (8.22). Подставляя уровни Ландау  $\varepsilon_n = \mu_B \mathcal{B} \cdot (2n+1)$  и кратность их вырождения с учетом спина  $g_L = 2S\mathcal{B}/\Phi_0$  в омега-потенциал

$$\Omega = -T \sum_n \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_n}{T}} \right) \quad (8.23)$$

двумерного образца площадью  $S$ , получаем

$$\Omega = 2\mu_B \mathcal{B} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} f(\mu - \mu_B \mathcal{B} \cdot (2n+1)), \quad (8.24)$$

где

$$f(\mu) = -\frac{TmS}{\hbar^2} \ln\left(1 + e^{\frac{\mu}{T}}\right). \quad (8.25)$$

Эту сумму с требуемой точностью помогает вычислить формула суммирования Эйлера–Маклорена (см. приложение 9):

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{24} \cdot f'(0) + \dots \quad (8.26)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \Omega &= 2\mu_B \mathcal{B} \int_0^{\infty} f(\mu - 2\mu_B \mathcal{B} \cdot x)dx + \frac{1}{24} (2\mu_B \mathcal{B}) \frac{\partial f}{\partial x}(\mu) = \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} f(x)dx - \frac{1}{6} \mu_B^2 \mathcal{B}^2 \frac{\partial f}{\partial \mu}(\mu) = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6} \mu_B^2 \mathcal{B}^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2}. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Мы видим, что диамагнетизм Ландау в три раза слабее парамагнетизма Паули  $\chi_{\text{диа}} = -\chi_{\text{пара}}/3$ , так что, суммарная магнитная восприимчивость вырожденного электронного газа  $\chi = \chi_{\text{пара}} + \chi_{\text{диа}} = 2\chi_{\text{пара}}/3$ . Отсюда, казалось бы, следует странный вывод о том, что все металлы (а в них при комнатной температуре электронный газ как раз вырожден) должны быть парамагнитны. Однако эксперимент говорит, что диамагнитные металлы существуют, например, висмут. Загадка, откуда же тогда берутся диамагнетики, разрешается просто. В реальных металлах спектр электронов  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m_*$  отличается от спектров свободных электронов, их эффективная масса  $m_*$  может быть существенно меньше  $m$ . Тогда, парамагнитный вклад в восприимчивость пропорционален квадрату магнетона Бора  $\propto m^{-2}$ , а диамагнитный вклад пропорционален квадрату циклотронной частоты  $\propto m_*^{-2}$ . В итоге, полная магнитная восприимчивость металла  $\chi = \chi_p(1 - m^2/3m_*^2)$ , в принципе, может быть любого знака.

В заключение отметим, что соотношение между диамагнитным и парамагнитным откликом фермионов зависит от их спина. Мы выяснили, что

для  $s = 1/2$  это 1:3. А для спина  $s = 3/2$  это соотношение составляет 8:33 и далее уменьшается с ростом спина.

## 5. Низкотемпературное приближение. Сильные магнитные поля. Эффект де Гааза–ван Альфена

Если зеемановская энергия электронов становится больше температуры  $T < \mu_B \mathcal{B} \ll \varepsilon_F$ , то магнитное поле называют «квантующим». В этих условиях становится существенной дискретность уровней Ландау, что приводит к появлению у намагниченности электронного газа осциллирующей части. Амплитуда этих осцилляций не мала, а «шаг» осцилляций по обратному магнитному полю постоянен. Это доставляет ценную информацию о свойствах ферми-поверхности металла. Поэтому эффект заслужил имя собственное, де Гааза–ван Альфена (1930). Для того, чтобы оценить амплитуду и «шаг» по полю осцилляций де Гааза–ван Альфена, рассмотрим самый простой случай: двумерный ( $D = 2$ ) электронный газ при нулевой температуре ( $T = 0$ ). Тогда в магнитном поле  $N$  электронов газа распределены по уровням Ландау следующим образом. На уровнях  $0, 1, 2, \dots, j$  «сидит» по  $g_L$  электронов, а на последнем  $j+1$ -м уровне – оставшиеся  $N - g_L(j+1)$  штук. Таким будет распределение электронов в интервале значений приложенного поля:

$$\frac{(j+1)}{\mathcal{B}_0} < \frac{1}{\mathcal{B}} < \frac{(j+2)}{\mathcal{B}_0}, \quad (8.28)$$

где  $\mathcal{B}_0 = N\Phi_0 / 2S$ ,  $S$  – площадь образца,  $g_L = 2BS / \Phi_0$  – кратность вырождения уровня Ландау с учетом спина. Вычислим энергию основного состояния газа при  $T = 0$ :

$$\begin{aligned} E &= g_L \sum_{k=0}^j \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left( j + \frac{3}{2} \right) (N - g_L(j+1)) = \\ &= 2N\mu_B \left[ \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_0} \left( j + \frac{3}{2} \right) - \left( \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_0} \right)^2 (j+1) \left( \frac{j}{2} + 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.29)$$

При нулевой температуре свободная энергия совпадает с внутренней  $F = E - TS$ . Магнитный момент  $M = -\partial E / \partial \mathcal{B}$  основного состояния электронного газа при нулевой температуре в интервале полей (8.28) равен

$$M(\mathcal{B}) = N \cdot \frac{e\hbar}{mc} \cdot \left[ (j+1)(j+2) \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_0} - j - \frac{3}{2} \right]. \quad (8.30)$$

При изменении магнитного поля последний уровень Ландау постепенно заполняется, пока число  $j$  скачком не увеличится на единицу. В следующем по  $j \rightarrow j+1$  интервале обратных полей повторяется точно такая же зависимость  $M(\mathcal{B})$ . Таким образом, магнитный момент  $M$  осциллирует в интервале  $\pm N\mu_B$  с постоянным по обратному полю шагом:

$$\frac{1}{\mathcal{B}_0} = \frac{eS}{\pi\hbar cN} = \frac{\mu_B}{\varepsilon_F}. \quad (8.31)$$

Физический смысл осцилляций намагниченности связан с периодическим заполнением и опорожнением последнего по счёту заполняемого уровня Ландау. Чтобы эти осцилляции были выражены и не «размывались» температурными эффектами, необходимо, чтобы поле было квантующим  $T \ll \mu_B \mathcal{B}$ , а электронный газ вырожденным  $\mu_B \mathcal{B} \ll \varepsilon_F$ . Из (8.31) видно, что измеряя шаг осцилляций де Гааза–ван Альфрена, можно судить о площади сечения поверхности Ферми.

В заключение оценим величину шага осцилляций  $\Delta(1/B)$  намагниченности электронного газа. Уровням Ландау  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2)$ , где  $\omega = eB/mc$  – циклотронная частота, на плоскости двумерного импульса, перпендикулярной полю, соответствуют окружности. Площадь колец между ними одна и та же для всех окружностей и равна  $2m\pi(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n) = 2m\pi\hbar\omega$ . В эту площадь укладывается ровно  $\Phi/\Phi_0$  штук «клеток» старых (без поля) одночастичных состояний. С учетом спина электрона  $2s+1=2$  кратность вырождения уровня Ландау есть

$$g_L = 2 \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (8.32)$$

где  $\Phi = BS$  – поток через сечение образца,  $\Phi_0 = 2\pi\hbar c/e = 4 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \times \text{см}^2$  – «нормальный» квант потока.

Осцилляции де Гааза–ван Альфена происходят при целочисленных отношениях числа электронов  $N$  к кратности вырождения  $g_L$ , т. е. при  $1/B = 2Sn/N\Phi_0$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Это значит, что шаг осцилляций по обратному полю равен  $\Delta(1/B) = 2S/N\Phi_0$ . Выразим его через энергию Ферми. Она легко находится из 2D-условия:  $\pi p_F^2 = N(2\pi\hbar)^2/2S$  для «клеток» одночастичных состояний. Отсюда получаем для энергии Ферми:

$$\varepsilon_F = \frac{\pi\hbar^2}{m} \frac{N}{S}. \quad (8.33)$$

Это выражение помогает понять, что шаг осцилляций де Гааза–ван Альфена очень мал. Действительно,

$$B \cdot \Delta \left( \frac{1}{B} \right) = \frac{2\mu_B B}{\varepsilon_F} \ll 1. \quad (8.34)$$

Например, в трехмерных образцах при полях в сотни гаусс это отношение порядков на семь меньше единицы.

## 6. Магнетизм вырожденного бозе-газа

Природа не предоставила нам реальных газов, состоящих из заряженных бозонов со спином. Однако вопрос о магнетизме вырожденного бозе-газа представляет фундаментальный интерес. Мы увидим ниже, что отклик бозонов на магнитное поле существенно отличается от рассмотренного выше отклика фермионов. Найдем парамагнитную и диамагнитную восприимчивость идеального нерелятивистского двухмерного газа заряженных бозе-частиц со спином  $s = 1$  при низких температурах в слабом магнитном поле  $\mathcal{B}$ , перпендикулярном плоскости, в которой находятся частицы. Вычислим сначала химический потенциал 2D-бозе-газа без поля.

Пусть  $N$  атомов со спином  $s$  нерелятивистского бозе-газа занимают на плоскости область площадью  $S$ . Условие на полное число частиц:

$$N = \frac{g_s 2\pi m S}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\left( e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} - 1 \right)}, \quad (8.35)$$

где  $g_s = 2s + 1$ , допускает точное интегрирование. Вводя температуру вырождения  $T_B = 2\pi\hbar^2 N / g_s m S$ , для химического потенциала газа получаем

$$\mu_{\mathcal{B}=0} = T \ln \left( 1 - e^{-\frac{T_B}{T}} \right). \quad (8.36)$$

При  $T \ll T_B$  это малая отрицательная величина  $\mu_{\mathcal{B}=0} = -T \exp(-T_B/T)$ . Напомним, что для двумерного газа бозе-конденсация отсутствует. Так же как и для фермионов, при включении магнитного поля химический потенциал изменяется на малую относительную поправку  $\sim (\mu_B \mathcal{B} / \mu_{\mathcal{B}=0})^2$ . Коэффициент пропорциональности у этой поправки складывается из диамагнитного  $-1/6$  и парамагнитного  $+1/3$  вкладов.

Теперь вычислим  $\Omega$ -потенциал для бозе-газа со спином единица:

$$\Omega = T \iint \frac{S dp_x dp_y}{(2\pi\hbar)^2} \sum_{m_s=-1}^1 \ln \left\{ 1 - \exp \left( \frac{\mu - m_s \mu_B \mathcal{B} - p^2 / 2m}{T} \right) \right\}. \quad (8.37)$$

Перепишем это соотношение в полярных координатах  $dp_x dp_y = 2\pi p dp$  с учетом  $\varepsilon = p^2 / 2m$ :

$$\Omega = \frac{mST}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty d\varepsilon \sum_{m_s=-1}^1 \ln \left\{ 1 - \exp \left( \frac{\mu - m_s \mu_B \mathcal{B} - \varepsilon}{T} \right) \right\}. \quad (8.38)$$

Интегрируя по частям, получаем

$$\Omega = \frac{mS}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty \varepsilon d\varepsilon \sum_{m_s=-1}^1 \frac{1}{\exp \left( \frac{m_s \mu_B \mathcal{B} + \varepsilon - \mu}{T} \right) - 1}. \quad (8.39)$$

Для вырожденного газа  $T \ll T_B$  в слабых полях:  $-\mu \ll T$ ,  $\mu_B \mathcal{B} \ll T$  главный вклад в восприимчивость дает слагаемое с  $m_s = 0$ . После замены переменной  $\varepsilon = Tx - m_s \mu_B \mathcal{B} + \mu$  получаем

$$\Omega = \frac{3mST}{2\pi\hbar^2} \int_{-\frac{\mu}{T}}^\infty \frac{(Tx + \mu) dx}{\exp(x) - 1}. \quad (8.40)$$

Это выражение допускает элементарное интегрирование, что дает

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{3mST}{2\pi\hbar^2} \left\{ \frac{\pi^2 T}{6} - \mu \ln \frac{-\mu}{eT} \right\} = \\ &= \frac{3mST}{2\pi\hbar^2} \left\{ \frac{\pi^2 T}{6} - \mu_{\beta=0} \left( 1 + \frac{\mu_B^2 \mathcal{B}^2}{3\mu_{\beta=0}^2} \right) \ln \frac{-\mu_{\beta=0}}{T} + \mu_{\beta=0} \right\}. \end{aligned} \quad (8.41)$$

Выделяем в (8.41) слагаемое, зависящее от магнитного поля,

$$\Omega(\mathcal{B}) = + \frac{mST \mu_B^2 \mathcal{B}^2}{2\pi\hbar^2 \mu_{\beta=0}} \ln \frac{T}{-\mu_{\beta=0}} \quad (8.42)$$

и с учетом (8.36) получаем парамагнитную восприимчивость бозе-газа:

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{2N \mu_B^2}{3\mu_{\beta=0}}. \quad (8.43)$$

Далее вычислим  $\Omega$ -потенциал диамагнитного бозе-газа:

$$\Omega = T g_L \sum_{n=0}^\infty \ln \left\{ 1 - \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_n}{T} \right) \right\}. \quad (8.44)$$

Используя формулу суммирования Эйлера–Маклорена (8.26) с функцией (8.25), но со знаком минус, соответствующим бозе-статистике:

$$f(x) = T g_L \ln \left\{ 1 - \exp \left[ (\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x) / T \right] \right\}, \quad (8.45)$$

получаем

$$\begin{aligned} \Omega - \frac{1}{24} f'(0) &= T g_L \int_0^\infty \ln \left\{ 1 - \exp \left[ (\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x) / T \right] \right\} dx = \\ &= -g_L \int_0^\infty \frac{2\mu_B \mathcal{B}x}{\exp \left[ (2\mu_B \mathcal{B}x - \mu) / T \right] - 1} dx = \\ &= -\frac{SmT^2}{\pi \hbar^2} \int_{-\frac{\mu}{T}}^\infty \frac{(z + \mu / T) dz}{\exp(z) - 1} = -\frac{SmT^2}{\pi \hbar^2} \left( \frac{\pi^2}{6} - \frac{\mu}{T} \ln \frac{-\mu}{eT} \right). \end{aligned} \quad (8.46)$$

Подставляя (8.36) в (8.46), получим для слагаемого в  $\Omega$ -потенциале, зависящего от магнитного поля:

$$\Omega(\mathcal{B}) = -\frac{1}{6} \frac{(\mu_B \mathcal{B})^2}{\mu_{\mathcal{B}=0}} + \frac{1}{24} f'(0). \quad (8.47)$$

Поправка

$$\frac{1}{24} f'(0) = -\frac{(\mu_B \mathcal{B})^2}{6\mu_{\mathcal{B}=0} \ln(-T / \mu_{\mathcal{B}=0})} \quad (8.48)$$

дает малый вклад в (8.47). Таким образом, главная часть  $\Omega$ -потенциала, связанная с магнитным полем, равна

$$\Omega(\mathcal{B}) = -\frac{1}{6} \frac{(\mu_B \mathcal{B})^2}{\mu_{\mathcal{B}=0}}. \quad (8.49)$$

Отсюда находим диамагнитную восприимчивость вырожденного бозе-газа:

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{N\mu_B^2}{3\mu_{\mathcal{B}=0}}. \quad (8.50)$$

Полученные результаты показывают, что при  $T \rightarrow 0$  бозе-газ демонстрирует огромный магнитный отклик на внешнее поле. Точно такой же ответ получается и в трехмерном случае вблизи температуры начала бозе-конденсации  $T_B$ . Большая величина магнитной восприимчивости связана с

тем, что значительное число атомов газа находятся в когерентном состоянии в конденсате или близком к конденсату. Отметим также, что как и для фермионов, так и для бозонов соотношение между диамагнитным (8.50) и парамагнитным (8.43) откликами зависит от спина частиц.

### 7. Контрольные вопросы к лекции 8

1. Сформулируйте теорему Бора–ван Леевен.
2. Запишите выражение для магнетона Бора  $\mu_B$ .
3. При каком характерном поле  $\mathcal{B}$  намагниченность газа диполей  $\mu$  при температуре  $T$  становится близка к насыщению?
4. Как зависит от температуры  $T$  магнитная восприимчивость  $\chi$  невырожденного электронного газа (закон Кюри)?
5. Чему равна магнитная восприимчивость  $\chi$  вырожденного электронного газа?
6. Каковы знаки и относительные величины диамагнитной и парамагнитной восприимчивостей  $\chi$  электронного газа?
7. Чему равна кратность вырождения уровня Ландау  $g_L$ ?
8. Запишите условия, при которых можно наблюдать эффект де Гааза–ван Альфена.
9. Что такое квантующее магнитное поле  $\mathcal{B}$ ? Запишите критерий.
10. Запишите выражение для «шага» осцилляций де Гааза–ван Альфена по обратному полю  $\Delta(1/\mathcal{B})$ ?
11. Чему равна парамагнитная восприимчивость вырожденного бозе-газа?
12. Чему равна диамагнитная восприимчивость вырожденного бозе-газа?

### 8. Задачи к лекции 8

1. **Парамагнитный газ.** Газ атомов с моментом  $J$ , спином  $S$  и орбитальным моментом  $L$  помещен в слабое магнитное поле  $\mathcal{B}$ , температура и расщепление в магнитном поле малы по сравнению с интервалом тонкой структуры. Найдите свободную энергию, вычислите  $\chi$  и исследуйте случаи расщепления в магнитном поле  $\gg T$  и расщепления в магнитном поле  $\ll T$ .
2. **Парамагнетизм Паули.** Найдите спиновую магнитную восприимчивость вырожденного электронного газа при  $\mu_B \mathcal{B} \ll \varepsilon_F$ . Найдите поправку к этой формуле для низких температур  $T \ll \varepsilon_F$ .

3. **Диамагнетизм Ландау.** Вычислите диамагнитную восприимчивость газа свободных электронов в классическом  $T \gg \varepsilon_F$  и квантовом  $\varepsilon_F \gg T \gg \mu_B \mathcal{B}$  пределах.
4. **Эффект де Гааза–ван Альфена.** Рассмотрите осцилляции магнитного момента двумерного вырожденного электронного газа в квантующем магнитном поле  $\varepsilon_F \gg \mu_B \mathcal{B} > T$ . Объясните связь периода осцилляций с площадью сечения поверхности Ферми.
5. **Гармоническая ловушка в магнитном поле.** Больцмановский газ заряженных частиц находится в гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$  и однородном магнитном поле  $\mathcal{B}$ . Пренебрегая кулоновским взаимодействием зарядов, найти магнитный момент газа  $M$  и магнитную восприимчивость  $\chi$  при  $T \ll \hbar\omega$  и  $T \gg \hbar\omega$ .
6. **Магнетизм вырожденного 2D-бозе-газа.** Найдите диамагнитную восприимчивость  $\chi_{dia}$  идеального вырожденного бозе-газа, состоящего из атомов с массой  $m$  и зарядом  $e$ . Найдите парамагнитную восприимчивость  $\chi_{para}$  этого газа, если спин атомов  $s = 1$ . Для простоты вычислений рассмотрите двумерный газ.
7. **Магнетизм идеального вырожденного ферми-газа.** Частицы ферми-газа имеют спин  $s = 3/2$ , массу  $m$  и заряд  $e$ . Вычислите его парамагнитный  $\chi_{para}$  и диамагнитный  $\chi_{dia}$  вклады в проницаемость. Чему равно отношение  $\chi_{para} : \chi_{dia}$ ? Как это отношение изменяется с ростом  $s$ ?
8. **Магнетизм идеального вырожденного бозе-газа.** Частицы бозе-газа имеют спин  $s = 1$ , массу  $m$  и заряд  $e$ . Вычислите его парамагнитный  $\chi_{para}$  и диамагнитный  $\chi_{dia}$  вклады в проницаемость. Чему равно отношение  $\chi_{para} : \chi_{dia}$ ? Как это отношение изменяется с ростом  $s$ ?

## ЛЕКЦИЯ 9. Микроскопическая теория ферромагнетизма

Величайшим триумфом человеческого разума является то, что мы можем понять вещи, которые уже не в силах вообразить.

Л. Д. Ландау

1. Теория среднего поля. 2. Гамильтониан Гейзенберга. 3. Спиновые волны. 4. Магноны. 5. Теплоёмкость и намагничённость магнонов. 6. Теория фазовых переходов II рода.

### 1. Теория среднего поля

Загадка ферромагнетизма заключается в том, что у магнита есть намагничённость даже в отсутствие внешнего поля  $\mathcal{B}$ . Первую попытку штурма этой загадки предпринял Пьер Вейсс (1907) задолго до создания квантовой механики. Он предложил гипотезу *молекулярного поля*, которое теперь принято называть *средним*. Будем считать, что взаимодействие между магнитными моментами атомов вещества настолько сильное, что загадочным образом возникает коллективное магнитное поле, значительно превосходящее внешнее. Таким образом, каждый атомный магнитный момент  $\mu$  находится в некотором эффективном поле, определяемым его окружением. Величина этого поля, помимо собственного поля образца  $\mathcal{B}$ , может определяться только намагничённостью вещества  $\mathcal{M}$ , больше просто нечем. Вейсс предположил самое простое соотношение между ними:

$$\mathcal{B}_{\text{eff}} = \mathcal{B} + b \cdot \mathcal{M}, \quad (9.1)$$

где  $b$  некоторый безразмерный феноменологический параметр. Это выражение напоминает эффективное поле в формуле Лоренца–Лорентца, для которой  $b = 4\pi/3$ . Пока неясно, какие экспериментальные следствия, свидетельствующие в его пользу, сулит предположение (9.1). Поэтому стремление к его дальнейшему анализу может быть основано лишь на некоей априорной вере в эту идею. Обращение во всякую веру происходит легче, если можно продемонстрировать одно-два чуда. В нашем случае чудо происходит так.

Выше (лекция 8) мы убедились, что средний магнитный момент, возникающий в поле  $\mathcal{B}_{\text{eff}}$ , есть

$$\mathcal{M} = n \cdot \mu \cdot \mathbb{B} \left( \frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{T} \right), \quad (9.2)$$

где  $n$  – концентрация атомов с моментами  $\mu$ ,  $\mu = \mu_B g S$ , а  $\mathbb{B}(x)$  – одна из функций Бриллюэна, соответствующих, как в дальнейшем выяснила квантовая механика, спину атома  $S$ . Нам для дальнейшего понадобится только её поведение вблизи нуля  $x \ll 1$ :

$$\mathbb{B}(x) = \alpha x - \beta x^3 + \dots \quad (9.3)$$

Здесь  $\alpha = (S+1)/3S$ ,  $\beta = \alpha(2S^2 + 2S + 1)/30S^2$ . Рассмотрим естественный случай, когда  $\mathcal{M} \parallel \mathcal{B}$ . Зависимость намагниченности  $\mathcal{M}$  от приложенного поля  $\mathcal{B}$  определяется системой двух уравнений:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= n \mu \mathbb{B} \left( \frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{T} \right), \\ \mathcal{B}_{\text{eff}} &= \mathcal{B} + b \cdot \mathcal{M}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Поскольку функция  $\mathcal{M}(\mathcal{B})$  содержится в этой системе в неявном виде, понять поведение её решений проще всего графически. Введём для удобства  $x = \mu \mathcal{B}_{\text{eff}} / T$ , тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= n \mu (\alpha x - \beta x^3 + \dots), \\ \mathcal{M} &= \frac{T}{\mu b} \cdot x - \frac{\mathcal{B}}{b}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Видно, что если внешнее поле отсутствует  $\mathcal{B} = 0$ , то ненулевое решение для намагниченности появляется только ниже критической температуры (Кюри)  $T < T_c$ , где

$$T_c = n \mu^2 \alpha b. \quad (9.6)$$

Выше этой температуры система (9.5) имеет только нулевое решение. Таким образом, введение среднего самосогласованного поля (9.1) объясняет существование фазового перехода и появление спонтанной намагниченности  $\mathcal{M}_0$  ниже температуры Кюри. Из (9.5) также получаем, что вблизи перехода  $T \approx T_c$  спонтанная намагниченность ведет себя «корневым образом»:

$$\mathcal{M}_0(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{\alpha T_c (T_c - T)}{\mu^2 b^2 \beta}} & \text{при } T < T_c, \\ 0 & \text{при } T > T_c, \end{cases} \quad (9.7)$$

что соответствует эксперименту. Из тех же уравнений (9.5) можно получить магнитную восприимчивость. Подставляя намагниченность в виде  $\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 + \delta\mathcal{M}$ , где  $\delta\mathcal{M} = \chi \cdot \mathcal{B}$ , получаем закон Кюри–Вейсса:

$$\chi = \begin{cases} \frac{T_c}{2b(T_c - T)} & \text{при } T < T_c, \\ \frac{T_c}{b(T - T_c)} & \text{при } T > T_c. \end{cases} \quad (9.8)$$

Соотношения (9.6) – (9.8) и есть простейшие примеры обещанного чуда, связанного со средним полем. Теория среднего поля воспроизводит все основные черты фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик, наблюдаемые экспериментально. Единственной сложностью этой феноменологической теории является предсказываемый ею порядок величин. Подстановка в (9.6) известных из опыта величин  $T_c \sim 10^3 \text{ K}$ ,  $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu \sim \mu_B$  позволяет оценить безразмерный коэффициент  $b \sim 10^4$ ; в то время как исходно мы ожидали  $b \sim 1$ . Эта оценка показывает, что выстраивающее атомные моменты взаимодействие гораздо сильнее диполь-дипольного. Какова же его природа?

## 2. Гамильтониан Гейзенберга

Взаимодействие такой огромной силы в квантовой механике называется обменным. Природа обменного взаимодействия – электростатическая. Два электронных облака соседних атомов взаимодействуют кулоновским образом с энергией, зависящей от их спинового состояния.

Рассмотрим для примера обменное взаимодействие двух электронов 1 и 2 с суммарным спином  $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ . Поскольку в базисе собственных состояний  $S(S+1) = S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1) + 2\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2$ , а  $S_1 = S_2 = 1/2$ , то обменную разницу энергий синглетного ( $S = 0$ ) и триплетного ( $S = 1$ ) состояний  $\approx J_{12}(r)$  удобно описывать слагаемым с обменным интегралом  $-J_{12}\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2$ . Впервые такую форму записи взаимодействия электронов соседних атомов предложил Дирак, поэтому она называется *гамильтонианом Гейзенберга* (1928). Это позволяет нам для системы взаимодействующих

атомарных спинов ( $g = 2$ ) в решётке ферромагнетика записать гамильтониан Гейзенберга:

$$\hat{H} = -\mu_B g \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{B} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (9.9)$$

В приближении самосогласованного среднего поля будем считать, что в образце существует единая для всей решётки средняя намагниченность  $\mathcal{M} = \mu_B g n \langle S \rangle$ , а отклонения спинов от среднего значения малы  $\hat{\mathbf{S}}_i = \langle \mathbf{S} \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_i$ ,  $\delta S_i \ll \langle S \rangle$ . Тогда в этом приближении гамильтониан Гейзенберга (9.9) можно представить в виде

$$\hat{H} = -\mu_B g \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \left( \mathbf{B} + \frac{1}{\mu_B g} \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \mathbf{S} \rangle \right). \quad (9.10)$$

Здесь опущена константа, несущественная для дальнейших вычислений, и исчезла двойка в знаменателе второго слагаемого. Штрих у суммы означает, что суммирование производится при фиксированном  $i$ . Выражение в скобках в (9.10) и есть  $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + b \cdot \mathcal{M}$ . С учётом того, что обменный интеграл  $J_{ij} = J(r_{ij})$  экспоненциально быстро убывает с расстоянием между атомами  $r_{ij}$ , в сумме (9.10) можно учесть обменное взаимодействие атома  $i$  только с  $z$  ближайшими соседями в решетке  $J_{ij} = J$ . Тогда  $b = zJ / n\mu_B^2 g^2$  и для температуры Кюри получаем

$$T_c = \frac{S(S+1)zJ}{3}. \quad (9.11)$$

Здесь мы учли, что производная функции Бриллюэна в нуле  $\alpha = (S+1)/3S$ . Видно, что по порядку величины температура Кюри  $T_c$  – это обменный интеграл  $J$ . Эта оценка великолепно согласуется с опытом  $T_c \sim 10^3 \text{ K}$ . Таким образом, обменное взаимодействие (9.9) позволяет объяснить как возникновение среднего поля, так и его огромную величину.

### 3. Спиновые волны

Имея в руках гамильтониан Гейзенберга, возникает желание применить его для исследования спектра спиновых волн. Впервые получил его, исследовал вклад спиновых волн в термодинамику и магнитные свойства ферромагнетиков Феликс Блох (1930). Он понял, что раз спины выстроены

в фалангу и их отклонения от среднего направления малы, то обменное взаимодействие может сыграть роль «пружинок». Тогда «рябь» колебания спиновых стрелок может бежать по кристаллу в виде гармонической волны. Проверим это предположение прямым расчётом.

Разделим спиновые операторы атомов на продольные (вдоль намагниченности  $\mathcal{M}$  и внешнего поля  $\mathcal{B}$ , направленных по оси  $\hat{\mathbf{z}}$ ) и поперечные составляющие:

$$\hat{S}_i^\pm = \hat{S}_i^x \pm i \cdot \hat{S}_i^y, \quad [\hat{S}_i^z, \hat{S}_j^\pm] = \pm \delta_{ij} \hat{S}_i^\pm, \quad [\hat{S}_i^+, \hat{S}_j^-] = 2\delta_{ij} \hat{S}_i^z. \quad (9.12)$$

Тогда гамильтониан Гейзенберга запишется как

$$\hat{H} = -\mu_B g \sum_i \mathcal{B} \cdot \hat{S}_i^z - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} (\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^-). \quad (9.13)$$

Уравнения движение операторов спина  $\hat{S}_i^-$  имени того же Вернера Гейзенберга:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}_i^-}{\partial t} = [\hat{S}_i^-, \hat{H}] \quad (9.14)$$

в нашем случае дают

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}_i^-}{\partial t} = \mu_B g \mathcal{B} \cdot \hat{S}_i^- + \sum_{j \neq i}' J_{ij} (\hat{S}_j^z \hat{S}_i^- - \hat{S}_j^- \hat{S}_i^z). \quad (9.15)$$

Полученная система уравнений нелинейна и не имеет решений в виде гармонических волн. Ситуацию спасает всё то же самосогласованное среднее поле. Уравнения (9.15) допускают линейризацию при  $T \ll T_c$ , когда все спины практически параллельны оси  $\hat{\mathbf{z}}$ , а поперечные флуктуации малы. Тогда  $\hat{S}_i^z = \langle S \rangle$ , и мы получаем

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}_i^-}{\partial t} = \mu_B g \mathcal{B} \cdot \hat{S}_i^- + \sum_{j \neq i}' \langle S \rangle J_{ij} (\hat{S}_i^- - \hat{S}_j^-). \quad (9.16)$$

Как решить такую систему? Ситуация здесь напоминает уравнения движения атомов в кристалле. Это дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами, распределённые в пространстве. Ситуация типичная для волнового уравнения, поэтому естественно поискать его решение в виде бегущей волны:

$$\hat{S}_i^- = \hat{S}_k^- e^{-i\omega_k t + i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}. \quad (9.17)$$

Подставляя (9.17) в (9.16), убеждаемся, что (9.17) – действительно решение этой системы уравнений, и получаем спектр спиновых волн:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \mu_B g \mathcal{B} + \langle S \rangle \sum'_{j \neq i} J_{ij} (1 - e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}). \quad (9.18)$$

Считая, как и в (9.11), что кристалл имеет простую кубическую решётку и каждый спин взаимодействует одинаково  $J_{ij} = J$  с  $z = 6$  ближайшими соседями на расстоянии  $a$ , в длинноволновом пределе  $ka \ll 1$  получаем

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \mu_B g \mathcal{B} + J \langle S \rangle a^2 k^2. \quad (9.19)$$

Таким образом, квант спиновых волн, который естественно назвать магномом, в отсутствие внешнего поля имеет такой же спектр как частица с массой  $m^*$ :

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \\ m^* &\approx \frac{\hbar^2 S(S+1)}{\langle S \rangle a^2 T_c} \approx \frac{\hbar^2}{a^2 T_c}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Если перейти к атомным единицам, которые связаны соотношением  $Ry \approx \hbar^2 / m_e a_B^2$ , то для отношения массы магнона к массе электрона получаем  $m^*/m_e \approx (a_B/a)^2 Ry/T_c$ . При типичных значениях параметров ферромагнетика, масса магнона  $m^*$  раз в десять превышает массу электрона  $m_e$ .

#### 4. Магноны

При низких температурах возбужденные состояния системы близки к основному. При этом ферромагнетик содержит малое число магнонов, и можно считать, что их числа заполнения малы:  $\langle n_j \rangle \ll S$ . Это позволяет предложить приближенную процедуру квантования спиновых волн. Для этого нужно выразить операторы спина  $\hat{S}$  через операторы вторичного квантования для неких гармонических осцилляторов  $\hat{a}_i^+$  и  $\hat{a}_i$ , удовлетворяющих коммуникационным соотношениям  $[a_i, a_i^+] = 1$ . Мы приведем приближенные выражения для спиновых операторов через операторы  $\hat{a}_i^+$  и  $\hat{a}_i$ , в которых опущены слагаемые, содержащие отрицательные степени величины  $S$ . Это преобразование Холстейна–Примакова:

$$\hat{S}_i^+ = \sqrt{2S} \hat{a}_i, \quad \hat{S}_i^- = \sqrt{2S} \hat{a}_i^+, \quad \hat{S}_i^z = S - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i. \quad (9.21)$$

Подставляя выражения (9.21) в (9.13) и пренебрегая слагаемыми, содержащими произведение четырех операторов  $\hat{a}_i^+$  и  $\hat{a}_i$ , получаем

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} [S^2 + S(\hat{a}_i \hat{a}_j^+ + \hat{a}_i^+ \hat{a}_j - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i - \hat{a}_j^+ \hat{a}_j)] - \mu_B g \mathcal{B} \sum_i (S - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i). \quad (9.22)$$

Для приведения гамильтониана (9.22) к диагональному виду сделаем фурье-преобразование операторов рождения и уничтожения:

$$\hat{a}_i = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{a}_i^+ = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+, \quad (9.23)$$

где  $N$  – число элементарных ячеек в кристалле, а суммирование по  $\mathbf{k}$  происходит в первой зоне Бриллюэна. Операторы  $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$  и  $\hat{a}_{\mathbf{k}}$  имеют физический смысл операторов рождения и уничтожения магнона с импульсом  $\hbar\mathbf{k}$  и энергией  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  и удовлетворяют коммутационному соотношению  $[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^+] = 1$ , следующему из (9.23). В результате подстановки (9.23) в (9.22) можно получить гамильтониан Гейзенберга в новых переменных. Для этого нужно учесть следующие соотношения:

$$\begin{aligned} J(\mathbf{k}) &= \sum_{i \neq j} J_{ij} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \\ \sum_{i \neq j} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} &= N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \\ \sum_{i \neq j} J_{ij} (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}) &= J(0) - J(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (9.24)$$

В итоге получаем

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}, \quad (9.25)$$

где

$$E_0 = -NS^2 J(0) / 2 - \mu_B S g \mathcal{B} N - \frac{S}{2} \sum_{\mathbf{k}} J(\mathbf{k}) \quad (9.26)$$

– энергия основного состояния кристалла при  $T = 0$ ,

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = S[J(0) - J(\mathbf{k})] + \mu_B g \mathcal{B} \quad (9.27)$$

– закон дисперсии магнонов, совпадающий, естественно, со спектром спиновых волн (9.18). Важно отметить, что на границе зоны Бриллюэна  $k_B \propto \pi/a$  и из (9.27) получаем  $\hbar\omega_{k_B} \sim J(0)S$ . Сравнивая с (9.11), получаем, что характерная энергия магнонов порядка температуры Кюри  $\hbar\omega_{k_B} \sim T_c$ .

Полная намагниченность ферромагнетика равна

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(T) &= \frac{\mu_B}{V} \sum_i \langle \hat{S}_i^z \rangle = \frac{\mu_B g}{V} \left( NS - \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle \right) = \\ &= \mathcal{M}(0) - \mu_B g V \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned} \quad (9.28)$$

где  $\mathcal{M}(0)$  – равновесная намагниченность при  $T = 0$ , а равновесное число магнонов  $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle$  в данной моде  $\mathbf{k}$  определяется распределением Бозе–Эйнштейна:  $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle = (\exp(\hbar \omega_{\mathbf{k}} / T) - 1)^{-1}$ . При  $T \ll T_c$  основной вклад в интеграл (9.28), который берется по первой зоне Бриллюэна, дают  $k \leq a^{-1} \sqrt{T / JS} \ll k_B$ , для которых  $\hbar \omega_{\mathbf{k}} \leq T$ . Поэтому интегрирование по  $k$  можно распространить до бесконечности:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(T) &= \mathcal{M}(0) - \frac{\mu_B g V}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{2m_* T} - 1} = \\ &= \mathcal{M}(0) - \frac{\mu_B g V \zeta(3/2)}{2\pi^{3/2}} \left( \frac{2m_* T}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (9.29)$$

Таким образом, при  $T \ll T_c$  величина  $\mathcal{M}(0) - \mathcal{M}(T) \propto T^{3/2}$  подчиняется закону Блоха.

## 5. Теплоёмкость и намагниченность магнонов

Обсудим физический смысл полученных в предыдущем пункте результатов. Итак, в низкотемпературном пределе теории среднего поля имеется магнонная ветвь возбуждений бозевского типа. Она даёт вклад в теплоёмкость и намагниченность ферромагнетика. Вклад магнонов в энергию кристалла равен

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{T}} - 1} = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*} \cdot \frac{k^2 dk}{e^{2m_* T} - 1} \propto T^{5/2}. \quad (9.30)$$

Следовательно, теплоёмкость магнонов равна

$$C_V \propto T^{3/2}. \quad (9.31)$$

Выше уже отмечалось, что магноны – это бозоны. Это общее свойство квазичастиц, которые возникают при квантовании гармонических волн. Таковы, например, фотоны, фононы и плазмоны. Действительно,

энергия гармонической волны может быть велика, следовательно, в ней может содержаться много магновов с одинаковыми  $\omega_{\mathbf{k}}$  и  $\mathbf{k}$ . Поэтому магноны – это бозоны. Кроме того, легко сообразить, что спин одного магнона – это единица. Действительно, среднее поле выстраивает спины всех атомов кристалла в одном направлении. При  $T=0$  упорядочение максимально, все спины торчат вверх, назовём это состояние  $|0\rangle$  основным. При нагревании в ферромагнетике рождаются магноны, и суммарный спин кристалла уменьшается. Но спин любой квантово-механической системы может изменяться только на единицу  $\hbar$ , следовательно, магнон представляет собой один перевернутый спин, бегающий по кристаллу. Это рассуждение можно обосновать и чисто формально. Состояние  $N^{-1/2} \sum_i \hat{S}_i^+ |0\rangle$ , соответствующее одному магнону (9.17), является собственным вектором оператора полного спина кристалла  $\sum_i \hat{S}_i^z$  с собственным значением  $-1$ . Число магновов равно

$$N(T) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{T}} - 1} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*T}} - 1} \propto T^{3/2}. \quad (9.32)$$

Каждый магнон несет направленный против намагниченности кристалла  $\mathcal{M}(0)$  магнитный момент  $-g\mu_B$ . Это значит, что  $N(T)$  магновов, возникших при температуре  $T$ , уменьшают намагниченность ферромагнетика на величину

$$\mathcal{M}(0) - \mathcal{M}(T) \propto T^{3/2}. \quad (9.33)$$

Это соотношение представляет собой закон трёх вторых Блоха (9.29), который подправляет предсказание «нулевого» приближения теории среднего поля. Из системы уравнений (9.4) получилось бы экспоненциальное убывание намагниченности при  $T \rightarrow 0$ .

## 6. Теория фазовых переходов II рода

У теории среднего поля есть ещё одно обличье, в котором не сразу удаётся распознать ее черты, описанные выше. Совершенно независимо от развитых выше представлений, Ландау (1937) предложил довольно общую теорию фазовых переходов II рода. В отличие от переходов I рода, когда скачок испытывает первая производная свободной энергии (удельный объем, теплота образования), при переходах II рода происходит скачок второй производной свободной энергии (теплоёмкость, сжимаемость). При

этом новая фаза возникает не зародышами, а во всём образце одновременно. Фазовые переходы II рода вещь более тонкая, «мягкая»: зримых изменений внешнего вида образца не происходит. Тонкость такого перехода проявляется в том, что изменяется внутренняя симметрия состояния, которую ещё нужно суметь описать каким-нибудь параметром порядка. В нашем случае ферромагнитного перехода роль параметра порядка естественным образом играет спонтанная намагниченность  $\mathcal{M}$ . При переходе в симметричную (менее упорядоченную) фазу  $\mathcal{M}$  исчезает. Значит, вблизи точки Кюри  $T \approx T_c$  параметр порядка мал. Поскольку взаимодействие в системе устроено сложно, вычислить  $\Omega$ -потенциал методами, развитыми ранее в предыдущих лекциях, мы не можем. Но попробовать разложить его в ряд по малому параметру порядка  $\mathcal{M}$  можно всегда. На самом деле предположение об аналитичности  $\Omega$ -потенциала в теории Ландау является основным:

$$\Omega(T, \mathcal{M}) = \Omega_0(T) + \alpha(T) \cdot \mathcal{M}^2 + \frac{1}{2} b(T) \cdot \mathcal{M}^4 - \mathcal{M} \cdot \mathcal{B}. \quad (9.34)$$

Здесь  $\Omega_0(T)$  часть  $\Omega$ -потенциала, не связанная с магнетизмом, а нечётных степеней  $\mathcal{M}$  в (9.34) нет из-за изотропности ферромагнетика. Теперь  $\mathcal{M}$  – независимая переменная, и равновесию соответствует минимум  $\Omega$ -потенциала по  $\mathcal{M}$ . Пусть сначала поля нет:  $\mathcal{B} = 0$ , тогда

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{M}} = 2\alpha(T) \cdot \mathcal{M} + 2b(T) \cdot \mathcal{M}^3 = 0. \quad (9.35)$$

Для спонтанной намагниченности получается два корня, видно, что для правильного описания перехода достаточно предположить, что  $\alpha(T)$  меняет знак, а  $b(T)$  постоянно в окрестности точки Кюри:  $\alpha(T) = a(T - T_c)$ ,  $b(T) = b$ ,  $a, b > 0$ . Тогда выражение для спонтанной намагниченности:

$$\mathcal{M}_0(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{b}}, & T < T_c, \\ 0, & T > T_c, \end{cases} \quad (9.36)$$

соответствует характерной корневой зависимости, наблюдаемой в эксперименте. Для  $\Omega$ -потенциала получаем

$$\Omega(T) = \begin{cases} \Omega_0(T) - \frac{a^2}{2b} (T_c - T)^2, & T < T_c, \\ \Omega_0(T), & T > T_c, \end{cases} \quad (9.37)$$

что приводит к скачку магнитного вклада в теплоёмкость  $C = -T\partial^2\Omega/\partial T^2$  :

$$C(T) = \begin{cases} C_0(T) + \frac{a^2}{b}T, & T < T_c, \\ C_0(T), & T > T_c. \end{cases} \quad (9.38)$$

В присутствии внешнего поля

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{M}} = 2\alpha(T)\cdot\mathcal{M} + 2b(T)\cdot\mathcal{M}^3 - \mathcal{B} = 0 \quad (9.39)$$

появляется дополнительная намагниченность к спонтанной:  $\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 + \delta\mathcal{M}$ . В небольших полях  $\delta\mathcal{M} = \chi\cdot\mathcal{B}$  для восприимчивости  $\chi$  получаем закон Кюри–Вейсса:

$$\chi(T) = \begin{cases} \frac{1}{2a(T_c - T)}, & T < T_c, \\ \frac{1}{a(T - T_c)}, & T > T_c. \end{cases} \quad (9.40)$$

Таким образом, теория фазовых переходов, основанная на разложении (9.34), при всей своей внешней непохожести, воспроизводит все черты теории среднего (самосогласованного) поля, по сути являясь её частным случаем.

## 7. Контрольные вопросы к лекции 9

1. Запишите выражение для эффективного магнитного поля  $\mathcal{B}_{эфф}$  в теории среднего поля.
2. Как зависит от температуры магнитная восприимчивость  $\chi$  ферромагнетика (закон Кюри–Вейсса)?
3. Запишите выражение для гамильтониана Гейзенберга  $\hat{H}$  решетки спинов.
4. Как связана температура Кюри  $T_c$  и обменный интеграл  $J$ ?
5. Как связана масса магнона  $m_*$  и обменный интеграл  $J$ ?
6. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость магнонов  $C_V$ ?
7. Как зависит от температуры  $T$  намагниченность магнонов  $\mathcal{M}$ ?
8. Фазовому переходу какого рода соответствует скачок производной хипотенциала  $\mu$  по температуре  $T$ ?

9. Фазовым переходом какого рода является ферромагнитный переход?
10. Запишите разложение свободной энергии  $F(T, \mathcal{M})$  по параметру порядка (намагниченности)  $\mathcal{M}$  в теории Ландау фазовых переходов II рода во внешнем поле  $\mathcal{H}$ .

### 8. Задачи к лекции 9

1. **Обменный интеграл.** Оцените величину обменного интеграла  $J$  для типичной кристаллической решетки ферромагнетика.
2. **Модель Изинга.** Система  $N$  изинговых спинов  $\sigma_i = \pm 1$  образует кольцо  $\sigma_{N+1} = \sigma_N$  с гамильтонианом

$$H = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_B g B \sum_{i=1}^N \sigma_i .$$

Покажите, что при  $B = 0$  точным выражением для свободной энергии системы является формула  $F = NT \ln(2ch(J/T))$ . Найдите теплоемкость и магнитную восприимчивость при  $N \gg 1$ . Объясните причину отсутствия фазового перехода.

3. **Модель Гейзенберга.** Для ферромагнетика в модели Гейзенберга в приближении среднего поля определите температуру Кюри  $T_c$ , температурную зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  (закон Кюри–Вейсса) и спонтанной намагниченности  $\mathcal{M}$  вблизи  $T_c$ .
4. **Закон Блоха.** Для ферромагнетика в модели Гейзенберга при низких температурах  $T \ll T_c$  определите спектр возбуждений (магнонов)  $\omega_k$  и найдите температурную зависимость намагниченности  $\mathcal{M}(T)$  и теплоемкости  $C_v(T)$  спиновых волн. Считайте, что обменное взаимодействие  $J$  существенно только с  $z$  ближайшими соседями.

## ЛЕКЦИЯ 10. Флуктуации

В нормальный закон распределения ошибок верят все: правда, физики считают его математической теоремой, в то время как математики убеждены, что это твердо установленный экспериментальный факт.

*А. Пуанкаре*

*1. Термодинамические флуктуации. 2. Теория флуктуаций Гиббса. 3. Теория флуктуаций Эйнштейна. 4. Флуктуации и корреляторы флуктуаций. 5. Флуктуации параметра порядка. 6. Корреляционный радиус. 7. Доменная стенка параметра порядка. 8. Критерий Гинзбурга–Леванюка. 9. Флуктуационная поправка к теплоёмкости.*

### 1. Термодинамические флуктуации

Равновесные термодинамические величины – это средние соответствующих динамических переменных системы. Многочастичность системы приводит к флуктуациям термодинамических величин, то есть их отклонению от средних.

Из закона больших чисел следует, что асимптотика равновесных флуктуаций есть  $\propto N^{-1/2}$ . Такие малые флуктуации называются *термодинамическими*, только их мы и будем рассматривать в дальнейшем. Для оценки величины флуктуаций возможны два подхода. Статистический подход (Гиббса) основан на вычислении среднеквадратичных отклонений при помощи функций распределения различных ансамблей. Квазитермодинамический подход (Эйнштейна) использует принцип Больцмана для вычисления вероятности отклонения от состояния с максимумом энтропии. При этом необходимо отметить, что если для средних величин все ансамбли дают одинаковые результаты, то величины флуктуаций могут отличаться для различных ансамблей. Это связано с тем, что в каждом ансамбле фиксируются свои конкретные термодинамические параметры. Термодинамическая эквивалентность всех ансамблей относится к средним, но не к флуктуациям.

### 2. Теория флуктуаций Гиббса

Каждый ансамбль соответствует фиксации конкретных термодинамических средних. Поэтому в данном ансамбле эти величины не флуктуируют, флуктуации испытывают термодинамически сопряжён-

ные им величины. В микроканоническом ансамбле  $(E, V, N)$  не флуктуирует ничего, поскольку его распределение  $\delta$ -образное. А вот остальные ансамбли позволяют вычислить все возможные флуктуации. Запишем средние  $E$ ,  $N$  и  $V$  в каноническом  $(T, V, N)$ , большом каноническом  $(T, V, \mu)$  и ансамбле Богуславского  $(T, P, N)$  соответственно:

$$E = \sum_n E_n \cdot e^{-\frac{E - E_n}{T}}, \quad (10.1)$$

$$N = \sum_{N'} \sum_n N' e^{-\frac{\Omega + \mu N' - E_{nN'}}{T}}, \quad (10.2)$$

$$V = \int dV' \cdot \sum_n V' e^{-\frac{\Phi - PV' - E_n(V')}{T}}. \quad (10.3)$$

Дифференцируя эти выражения по  $T$ ,  $\mu$  и  $P$  соответственно, получаем:

$$\overline{\Delta E^2} = T^2 \cdot C_V, \quad (10.4)$$

$$\overline{\Delta N^2} = T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T, \quad (10.5)$$

$$\overline{\Delta V^2} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (10.6)$$

Таким же образом получают и перекрёстные флуктуации – корреляторы. Например, из  $\partial E / \partial V$  получаем

$$\overline{\Delta E \cdot \Delta P} = T^2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (10.7)$$

а если вычислить  $E$ , как среднее по ансамблю Богуславского, а потом продифференцировать по  $P$ , то получится

$$\overline{\Delta E \cdot \Delta N} = T^2 \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_P. \quad (10.8)$$

### 3. Теория флуктуаций Эйнштейна

В отличие от подхода Гиббса, эта квазитермодинамическая теория является феноменологической. Квазитермодинамической она является потому, что процесс развития флуктуации полагается квазиравно-

весным. Здесь работает тот же самый старый приём, который уже дважды приводил нас к успеху: идея рассматривать исследуемую термодинамическую систему, как часть большого термостата. Система, хотя она и является малой частью термостата, является макроскопической. Хотя и не находится в равновесии с термостатом, имеет определенные значения своих термодинамических величин. Для справедливости такого подхода необходимо, чтобы характерное время обмена энергией и частицами между системой и термостатом  $\tau_1$  было велико по сравнению со временем собственной релаксации системы  $\tau_2$ . Кроме того, поскольку мы рассматриваем только термодинамические флуктуации, нужно исключить квантовые флуктуации средних. Соотношение неопределённостей  $\Delta E \tau_2 \sim \hbar$  требует для этого, чтобы неопределённость энергии системы  $\Delta E = T \Delta S \sim \hbar \tau_2^{-1}$  была мала по сравнению с  $T$  или, что то же самое, изменение энтропии системы при флуктуации была много меньше единицы  $\Delta S \ll 1$ . Теперь мы можем считать, что наша система в процессе флуктуации совершает переход из равновесного в неравновесное состояние. Это новое состояние на самом деле является равновесным, просто с большим числом дополнительных внутренних параметров  $\Lambda_n$  и сопряжённых им фиктивных внешних сил  $\lambda_n$ . Энтропия нового неравновесного состояния принимается равной равновесной энтропии во вспомогательном поле с потенциальной энергией  $\sum_n \Lambda_n \lambda_n$ , соответствующей вкладу этих фиктивных сил во все термодинамические потенциалы. Новые параметры  $\Lambda_n$  являются средними неких динамических величин  $\mathcal{A}_n$  по новому равновесному состоянию, которые-то как раз и флуктуируют.

Теперь применим всю эту запутанную философию на деле и покажем, что она имеет ясный смысл. Вероятность флуктуации любого из упомянутых выше параметров  $\mathcal{A}$  есть  $w(\mathcal{A}) \propto \exp(\Delta S_{II})$ , где изменение энтропии полной замкнутой системы мы уже вычисляли в лекции 1:

$$\Delta S_{II} = - \frac{\Delta E + P \Delta V - \mu \Delta N - T \Delta S}{T}. \quad (10.9)$$

Мы ожидаем, что изменение энтропии полной системы квадратично по отклонениям термодинамических величин, поскольку энтропия полной системы в равновесии достигает максимума. Действительно, это так. Как мы видим, в (10.9) из  $\Delta E$  вычтена линейная по отклонениям  $\Delta S$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta N$  часть. Оставшуюся квадратичную форму можно представить в виде

$$\Delta S_{II} = - \frac{\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N}{2T}. \quad (10.10)$$

В этом можно убедиться следующим образом. Для любой функции  $f(x)$  можно записать разложение  $\Delta f = f' \Delta x + f'' \Delta x^2 / 2 + \dots$ . Если ввести переменную  $y = f'$ , то  $\Delta y = f'' \Delta x + \dots$  и  $\Delta f = y \Delta x + \Delta x \Delta y / 2 + \dots$ . В нашем случае  $f = E$ ,  $x = (S, V, N)$ , а  $f' = (T, -P, \mu)$ . Сумма линейных по отклонениям слагаемых  $\Delta f - y \Delta x$  в равновесии обращается в ноль (см. (1.3)), а для квадратичных получаем (10.10).

Таким образом, вероятность флуктуации равна

$$w \propto e^{\frac{-\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N}{2T}}. \quad (10.11)$$

Ещё раз подчеркнём физический смысл этого результата. При флуктуации системы происходит неравновесное изменение  $\Delta S$  по  $E, V, N \dots$ . Но есть другие внутренние параметры системы  $\mathcal{A}_n$ , которые также флуктуируют. Так что всё вместе в системе во время флуктуации происходит «квазиравновесно». Кроме того, важно отметить, что в силу (10.9) при флуктуации в системе какого-нибудь параметра  $\mathcal{A}_n$  вероятность отклонения

$$w(\mathcal{A}_n) \propto e^{-\frac{\Delta \mathcal{M}}{T}} \quad (10.12)$$

определяется изменением того термодинамического потенциала, который соответствует заданным условиям (ансамблю):

$$\Delta \mathcal{M} = \begin{cases} \Delta F(T, V, N, \mathcal{A}_n), \\ \Delta \Phi(T, P, N, \mathcal{A}_n), \\ \Delta \Omega(T, V, \mu, \mathcal{A}_n), \\ \dots \end{cases} \quad (10.13)$$

Это ещё раз указывает на то, что вопросы устойчивости, максимальной энтропии и флуктуаций тесно связаны. Теперь вычислим некоторые конкретные среднеквадратичные отклонения и корреляторы.

#### 4. Флуктуации и корреляторы флуктуаций

1) Рассмотрим систему в термостате с постоянным числом частиц и с переменным объёмом  $V$ . Тогда

$$\Delta T = 0, \Delta N = 0, \Delta P = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} \Delta V, \quad (10.14)$$

$$\overline{\Delta V^2} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}, \quad (10.15)$$

т. е. флуктуация объема определяется сжимаемостью  $(\partial V / \partial P)_{T,N}$ .

2) Рассмотрим систему в термостате с переменным числом частиц  $N$  и постоянным объемом. Тогда

$$\Delta T = 0, \Delta V = 0, \Delta \mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N, \quad (10.16)$$

$$\overline{\Delta N^2} = T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (10.17)$$

Мы уже отмечали выше (см. лекцию 1), что эта величина однозначно выражается через сжимаемость  $(\partial N / \partial \mu)_{T,V} = -(\partial V / \partial P)_{T,N} (N / V)^2$ .

3) Рассмотрим ещё флуктуирующую температуру  $T$ . У системы заданы объем и число частиц  $\Delta V = 0, \Delta N = 0$ , но возможен обмен энергией с термостатом. Тогда

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta T, \quad (10.18)$$

$$\overline{\Delta T^2} = T^2 \cdot C_V^{-1}. \quad (10.19)$$

Перекрёстные флуктуации (корреляторы) получаются, если варьировать не одну, а две независимые переменные.

4). Рассмотрим систему с фиксированным  $N$ . В качестве независимых переменных выберем  $T$  и  $P$ . Тогда

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \Delta P = \frac{C_P}{T} \Delta T - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta P, \quad (10.20)$$

$$\Delta V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P,$$

а показатель экспоненты (10.11) будет иметь вид

$$-\frac{1}{2T} \left( \frac{C_P}{T} \Delta T^2 - 2 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T \Delta P - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P^2 \right). \quad (10.21)$$

Пользуясь формулами пересчета средних двумерного распределения Гаусса (см. приложение 14), получаем

$$\begin{aligned}\overline{\Delta P \Delta T} &= \frac{T^2 (\partial V / \partial T)_P}{C_p (\partial V / \partial P)_T + T (\partial V / \partial T)_P^2} = \frac{T^2}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \\ \overline{\Delta T^2} &= \frac{T^2 (\partial V / \partial P)_T}{C_p (\partial V / \partial P)_T + T (\partial V / \partial T)_P^2} = \frac{T^2}{C_v}, \\ \overline{\Delta P^2} &= \frac{-T C_p}{C_p (\partial V / \partial P)_T + T (\partial V / \partial T)_P^2} = -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S.\end{aligned}\quad (10.22)$$

И последнее важное замечание по поводу флуктуаций. В квази-термодинамическом подходе Эйнштейна выбор независимых переменных, описывающих состояние системы, произволен. А в методе ансамблей Гиббса – нет. Поэтому в некоторых случаях предсказания этих двух теорий для корреляторов флуктуаций расходятся. Например, из принципа Больцмана следует, что  $\overline{\Delta V \Delta P} = -T$ , а по теории ансамблей  $\overline{\Delta V \Delta P} = 0$ .

## 5. Флуктуации параметра порядка

Важную роль флуктуации играют в фазовых переходах второго рода. При фазовом переходе происходит скачок термодинамических величин. Условие равновесия  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  требует непрерывности химического потенциала при переходе от фазы 1 к фазе 2. А вот производные химического потенциала по температуре и давлению испытывают разрыв. При фазовых переходах первого рода (плавление, кипение, возгонка) происходит разрыв первых производных (теплота плавления, удельный объем). При фазовых переходах второго рода (ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, сверхпроводимость) происходит разрыв вторых производных (теплоемкость, температурный коэффициент расширения, изотермический коэффициент сжатия).

Напомним основную идею теории среднего поля фазовых переходов второго рода, сформулированную ранее (лекция 9) для ферромагнетика. Разложение термодинамического потенциала по параметру порядка  $\eta$  можно производить для любого термодинамического потенциала  $F(T, V, \eta)$ ,  $\Phi(T, P, \eta)$  и т. д., но удобнее всего иметь дело с  $\Omega$ -потенциалом. Пусть вещество находится в объеме  $V$  и может обмениваться частицами с термостатом. Тогда в общем случае фазового перехода второго рода разложение  $\Omega$ -потенциала имеет вид

$$\Omega(T, \mu, \eta) = \Omega_0(T, \mu) + Vat\eta^2 + \frac{Vb}{2}\eta^4 - Vh \cdot \eta. \quad (10.23)$$

Здесь  $\Omega_0(T, \mu)$  – часть  $\Omega$ -потенциала, не связанная с переходом,  $\eta$  – параметр порядка,  $h$  – внешнее поле,  $a, b > 0$  – константы,  $t = T - T_c$  – температура. Роль параметра порядка может играть намагниченность ферромагнетика, поляризация сегнетоэлектрика, волновая функция электронов сверхпроводника и т. д.

Рассмотрим сначала случай, когда поля нет  $h = 0$ . Зависимость  $\Omega$ -потенциала от параметра порядка  $\eta$  представляет собой потенциальную яму.

Равновесное (спонтанное) значение однородного параметра порядка  $\eta = \eta_0$  определяется минимумом потенциала  $\partial\Omega/\partial\eta = 0$ :

$$\eta(at + b\eta^2) = 0, \quad (10.24)$$

что даёт выражение для  $\eta = \eta_0$ :

$$\eta_0^2 = \begin{cases} 0, & t > 0, \text{ симметричная фаза,} \\ \frac{a|t|}{b}, & t < 0, \text{ несимметричная фаза,} \end{cases} \quad (10.25)$$

соответствующее эксперименту. Таким образом, при  $T = T_c$  в системе происходит спонтанное нарушение симметрии. Для  $\Omega$ -потенциала в упорядоченной (симметричной) и неупорядоченной (несимметричной) фазах получаем

$$\Omega(t) = \begin{cases} \Omega_0(t), & t > 0, \\ \Omega_0(t) - \frac{a^2V}{2b}t^2, & t < 0, \end{cases} \quad (10.26)$$

что приводит к теплоемкости  $C = -T\partial^2\Omega/\partial T^2$  следующего вида

$$C(t) = \begin{cases} C_0(t), & t > 0, \\ C_0(t) + \frac{a^2V}{b}T, & t < 0. \end{cases} \quad (10.27)$$

Таким образом, теория среднего поля (10.23) предсказывает в точке перехода  $T = T_c$  скачок теплоемкости  $\Delta C = a^2VT_c/b$ .

В присутствии поля ( $h \neq 0$ ) вместо (10.24) имеем  $h = 2at\eta + 2b\eta^3$ , и для восприимчивости  $\chi = (\partial\eta/\partial h)_{h=0}$  получаем

$$2at \left( \frac{\partial \eta}{\partial h} \right) + 6b\eta^2 \left( \frac{\partial \eta}{\partial h} \right) = 1, \quad (10.28)$$

$$\chi = \frac{1}{2at + 6b\eta_0^2}. \quad (10.29)$$

Это значит, что в точке перехода восприимчивость имеет особенность, которая называется законом Кюри–Вейсса:

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2at}, & t > 0, \\ \frac{1}{4a|t|}, & t < 0. \end{cases} \quad (10.30)$$

Теперь всё готово для того, чтобы рассмотреть флуктуации параметра порядка. В соответствии с принципом Больцмана (10.12) вероятность флуктуации равна

$$w(\eta) \propto e^{-\frac{\Delta\Omega(T, V, \mu, \eta)}{T}}. \quad (10.31)$$

Для отклонения параметра порядка  $\Delta\eta = \eta - \eta_0$  с учётом минимальности  $\Omega$ -потенциала в равновесии получаем

$$\Omega = \Omega(t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta^2} \right)_{\eta_0} \Delta\eta^2 + \dots, \quad (10.32)$$

$$\Delta\Omega = \frac{\Delta\eta^2}{2} \cdot V(2at + 6b\eta_0^2) = \frac{V \cdot \Delta\eta^2}{2\chi}. \quad (10.33)$$

Для вероятности флуктуации и среднеквадратичной флуктуации параметра порядка имеем

$$w(\eta) \propto e^{-\frac{V \cdot \Delta\eta^2}{2\chi T_c}}, \quad (10.34)$$

$$\overline{\Delta\eta^2} = \frac{T_c \chi}{V} \sim \frac{T_c}{aV|t|}. \quad (10.35)$$

Казалось бы, флуктуация параметра порядка вблизи точки перехода  $T \approx T_c$  расходится. Однако это не так. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

## 6. Корреляционный радиус

Итак, при  $T \rightarrow T_c$  среднеквадратичное отклонение растёт  $\overline{\Delta\eta^2} \propto t^{-1}$ . Казалось бы, рост флуктуаций должен ограничиться высшей степенью  $\Omega$ -потенциала  $\propto \eta^4$ . На самом деле, более сильное ограничение связано с тем, что вблизи  $T \approx T_c$  флуктуации становятся сильно пространственно неоднородными.

В точке перехода  $T = T_c$  обращаются в нуль первая и вторая производные  $\Omega$  по  $\eta$ . Возникают большие флуктуации, причем важно, что в реальных системах эти флуктуации ещё и различны в различных точках системы. Наша теория, основанная на разложении (10.23), становится недостаточно точной. Сильная неоднородность системы приводит к необходимости ввести в  $\Omega$ -потенциал градиентные члены. Из соображений симметрии ясно, что главными будут слагаемые порядка  $\propto (\nabla\eta)^2$ , а  $\Omega$ -потенциал (10.23) превращается в функционал:

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, \eta) = & \Omega_0(T, \mu) + \\ & + \int \left[ a t \eta^2 + \frac{b}{2} \eta^4 + c (\nabla\eta)^2 - h \cdot \eta \right] dV. \end{aligned} \quad (10.36)$$

Природа градиентного слагаемого зависит от системы. Так в сверхпроводниках градиентный член описывает кинетическую энергию сверхпроводящих электронов (см. лекцию 13), в ферромагнетиках он соответствует жесткости намагниченности и т. д.

При приближении к точке перехода справа  $T \rightarrow T_c$  флуктуации становятся большими. Пространство расслаивается на флуктуирующие домены – области неоднородности параметра порядка, размер которых  $R_c$  растет. В системе устанавливается «дальний порядок», а ниже точки перехода  $T < T_c$  возникает новая фаза. Ее параметр порядка  $\eta_0$  растет, а размер флуктуирующих доменов  $R_c$  уменьшается.

Рассмотрим для простоты случай нулевого поля  $h = 0$ . Качественно ясно, что пространственный масштаб  $R_c$  неоднородности параметра порядка (корреляционная длина), т. е. размер областей, на которые «расслоилась», система, определяется условием того, что градиентное слагаемое  $c(\nabla\eta)^2 \sim c(\delta\eta)^2 R_c^{-2}$  становится порядка остальных вкладов в отклонение  $\Omega$ -потенциала от минимума  $\sim a |t| (\delta\eta)^2$ , то есть при

$$R_c \sim \left( \frac{c}{a |t|} \right)^{1/2}. \quad (10.37)$$

Итак, при флуктуациях параметра порядка вблизи точки перехода тело разбивается на области размера  $\propto R_c$ , в пределах каждой из которых флуктуации  $\Delta\eta$  примерно одного порядка. В различных областях значения  $\Delta\eta$  независимы друг от друга. Значит, можно воспользоваться полученной ранее оценкой (10.35) для  $\overline{\Delta\eta^2}$ , подставив в неё в качестве объёма области величину  $V \propto R_c^3$ . Получаем правильную оценку для флуктуаций параметра порядка:

$$\overline{\Delta\eta^2} \sim \frac{T_c (a |t|)^{1/2}}{c^{3/2}}. \quad (10.38)$$

Корреляционный радиус  $R_c$  можно не только оценить, но и вычислить точно. В качестве примера вычисления корреляционного радиуса рассмотрим границу раздела между доменами с  $\eta = \pm\eta_0$ -параметрами порядка противоположного знака.

## 7. Доменная стенка параметра порядка

Физический смысл корреляционного радиуса заключается в том, что расходимость  $R_c \rightarrow \infty$  при стремлении температуры к точке перехода справа соответствует возникновению дальнего порядка в новой, более упорядоченной фазе. Дальний порядок – это возникновение новой упорядоченности в менее симметричной фазе, на расстояниях, значительно превышающих межатомные. Тогда становятся равно важны и двух-, и трех-, и многочастичные, коллективные взаимодействия атомов. Упорядоченность фазы распространяется далеко по образцу, параметр межатомного расстояния выпадает из параметров задачи, остается только корреляционный радиус.

Характерные размеры областей неоднородности, флуктуаций параметра порядка  $R_c$  определяются из условия, что величина градиентного члена становится сравнимой с отклонением  $\Omega$ -потенциала от минимума. Это дает оценку (10.37). Чтобы ее уточнить, рассмотрим доменную стенку параметра порядка. Ниже температуры фазового перехода неоднородность параметра порядка связана с соприкосновением областей с  $\eta = -\eta_0$  с областями с  $\eta = +\eta_0$ . Определим поведение параметра порядка в переходной области. Параметр порядка изменяется

только в направлении  $x$ , перпендикулярном поверхности раздела. Функционал (10.36) на единицу площади поверхности представляет собой поверхностное натяжение границы раздела  $\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (\delta\Omega / \delta V) dx$ , которая для (10.36) имеет вид

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ c \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2 + at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 \right] dx. \quad (10.39)$$

Распределение параметра порядка  $\eta = \eta(x)$  в доменной стенке (кинке) определяется условием минимальности функционала (10.39). Этот функционал недолго проварьировать и получить соответствующее уравнение Эйлера–Лагранжа. Однако и этого делать не надо, поскольку выражение (10.39) абсолютно идентично действию  $\sigma$  «частицы» с массой  $2c$ , с «координатой»  $\eta$  зависящей от «времени»  $x$ . «Частица» движется в потенциале  $U(\eta) = -at\eta^2 - b\eta^4 / 2$  в соответствии с «законом сохранения энергии»:

$$c \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2 = U(\eta_0) - U(\eta). \quad (10.40)$$

В нашей механической аналогии роль потенциала частицы  $U(\eta)$  играет плотность  $\Omega$  с обратным знаком:

$$U(\eta) = -at\eta^2 - \frac{b\eta^4}{2}. \quad (10.41)$$

Его максимумы  $U'(\eta) = -2at\eta - 2b\eta^3 = 0$  соответствуют спонтанным равновесным значениям  $\eta = \pm\eta_0$ , то есть

$$at + b\eta_0^2 = 0. \quad (10.42)$$

В уравнении движения (10.40), соответствующем доменной стенке:  $\eta(\pm\infty) = \pm\eta_0$ , правая часть равна

$$\begin{aligned} U(\eta_0) - U(\eta) &= at(\eta^2 - \eta_0^2) + \frac{b}{2}(\eta^4 - \eta_0^4) = \\ &= (\eta^2 - \eta_0^2) \left( at + \frac{b}{2}\eta^2 + \frac{b}{2}\eta_0^2 \right) = \frac{b}{2}(\eta^2 - \eta_0^2)^2. \end{aligned} \quad (10.43)$$

Таким образом, уравнение кинка есть

$$\frac{d\eta}{dx} = \pm \sqrt{\frac{b}{2c}} (\eta^2 - \eta_0^2). \quad (10.44)$$

Знак  $\pm$  соответствует симметричному отражению кинка относительно плоскости раздела.

Уравнение (10.44) легко интегрируется. Оно вполне идентично уравнению падения парашютиста:

$$v_{\infty} \tau \frac{dv}{dt} = v_{\infty}^2 - v^2, \quad (10.45)$$

который разгоняется по закону гипертангенса  $v = v_{\infty} \text{th}(t/\tau)$ . Это и дает нам искомое решение для  $\eta(x)$  и  $R_c$ . Распределение параметра порядка в доменной стенке (кинке)  $\eta = \eta(x)$  соответствует движению нашей «частицы» с одного горба потенциала  $U(\eta)$  на другой, причем их положение определяется величиной спонтанного параметра порядка  $U'(\pm\eta_0) = 0$ . Интегрируя (10.44), получаем

$$\eta(x) = \pm\eta_0 \text{th}(x/R_c), \quad (10.46)$$

где корреляционный радиус:

$$R_c = \left( \frac{2c}{a|t|} \right)^{1/2}. \quad (10.47)$$

Видно, что это выражение лишь численным множителем отличается от полученной ранее оценки (10.37).

Подставляя (10.46) в (10.39), для коэффициента поверхностного натяжения доменной стенки получаем

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ c \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2 - U(\eta) \right] dx = \frac{2c^{1/2} (2a|t|)^{3/2}}{3b}. \quad (10.48)$$

Этот результат показывает, что в простейшем случае однокомпонентного параметра порядка  $\eta(x)$  поверхностное натяжение границы доменов хотя и уменьшается при приближении к точке перехода, но остается положительным. Образование такой доменной границы требует затраты энергии. В более сложных случаях (ферромагнетики, сверхпроводники) образование таких межфазных границ может быть энергетически выгодным.

## 8. Критерий Гинзбурга–Леванюка

Итак, флуктуации параметра порядка  $\overline{\Delta\eta^2}$  всё-таки убывают вблизи перехода (10.38), но не так быстро (10.25), как сам параметр порядка  $\eta_0^2$ . Это значит, что вблизи  $T_c$  есть критическая область температур, где флуктуации больше самого параметра порядка, и теория среднего поля неприменима. Чтобы она была применима, необходимо выполнение двух условий. Нужно, чтобы температура была близка к  $T_c$  и применимо разложение в ряд (10.36), но не слишком сильно, чтобы флуктуации (10.38) были малы:

$$\frac{T_c^2 b^2}{ac^3} \ll |t| \ll T_c, \quad (10.49)$$

или, что то же самое,  $T_c b^2 / ac^3 \ll |t| / T_c \ll 1$ .

Безразмерная комбинация

$$Gi = \frac{T_c b^2}{ac^3} \quad (10.50)$$

называется *числом Гинзбурга–Леванюка* (1959). Это число и является критерием применимости теории среднего поля. Если параметр  $Gi$  велик, то такой области применимости нет. Например, для сверхтекучего гелия  $He^4$  число  $Gi > 1$ , и эта теория неприменима. Для сверхпроводящих металлов  $Gi \approx 10^{-10}$ , и теория среднего поля применима с огромной точностью. У ферромагнетиков  $Gi \approx 0.1$ , и имеет место промежуточная ситуация. Вообще же можно отметить, что точность теории среднего поля определяется числом ближайших соседей  $\sim z^{-1}$ . Это ясно из сравнения (10.50) с обменным слагаемым в эффективном поле (9.10).

## 9. Флуктуационная поправка к теплоёмкости

Добавка к  $\Omega$ -потенциалу, обусловленная флуктуациями параметра порядка, равна

$$\Delta\Omega_\phi = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta^2} \right)_{\eta_0} \cdot \overline{\Delta\eta^2}. \quad (10.51)$$

Подставляя сюда полученные ранее выражения (10.33) и (10.38), получаем

$$\Delta\Omega_\phi \approx Va |t| \frac{T_c (a |t|)^{1/2}}{c^{3/2}}. \quad (10.52)$$

Поскольку  $\Delta S_\phi = -\partial\Delta\Omega_\phi / \partial T$ , флуктуационная поправка к теплоемкости равна

$$\Delta C_\phi = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \Delta\Omega_\phi \approx \frac{Va^{3/2} T_c^2}{c^{3/2} |t|^{1/2}}. \quad (10.53)$$

Таким образом, флуктуационная теплоемкость возрастает при приближении к точке фазового перехода и является определяющим вкладом в теплоемкость системы в целом. Сравнивая флуктуационную теплоемкость (10.53) со скачком теплоемкости при фазовом переходе (10.27), снова получаем критерий применимости теории среднего поля Гинзбурга–Леванюка (10.50).

## 10. Контрольные вопросы к лекции 10

1. Запишите выражение для вероятности термодинамической флуктуации  $w$  (принцип Больцмана).
2. Возрастает или убывает энтропия системы во время термодинамической флуктуации?
3. Чему равна флуктуация объема  $\overline{\Delta V^2}$  системы с постоянным числом частиц в термостате?
4. Чему равна флуктуация температуры  $\overline{\Delta T^2}$  системы с постоянным объемом и числом частиц?
5. Запишите функционал  $\Omega$  в теории Ландау фазовых переходов II рода с неоднородным параметром порядка  $\eta$  во внешнем поле  $h$ .
6. Запишите выражение для числа Гинзбурга–Леванюка  $G_i$ .
7. Запишите критерий применимости теории среднего поля Ландау для фазовых переходов II рода.
8. Как зависит от температуры  $T$  параметр порядка  $\eta$  ниже температуры перехода  $T_c$ ?
9. Как зависит от температуры  $T$  флуктуация параметра  $\overline{\Delta \eta^2}$  порядка ниже температуры перехода  $T_c$ ?
10. Как зависит от температуры  $T$  флуктуационная теплоемкость  $\Delta C_\phi$  ниже температуры перехода  $T_c$ ?

## 11. Задачи к лекции 10

- Флуктуация числа частиц и устойчивость вещества.** Известно, что флуктуация числа частиц пропорциональна  $(\partial N / \partial \mu)_{T,V}$ . Однако это не доставляет нам нового условия устойчивости вещества, поскольку эта величина однозначно выражается через изотермическую сжимаемость  $(\partial V / \partial P)_{T,N}$ . Покажите это. Воспользуйтесь тем, что  $d\mu = -SdT / N + VdP / N$ .
- Коррелятор флуктуаций температуры и объема.** Пользуясь принципом Больцмана для вероятности флуктуации в неизолированной системе  $w \propto \exp\left(\frac{-\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N}{2T}\right)$ , вычислите  $w(\Delta T, \Delta V)$ , считая, что  $N = \text{const}$ , а флуктуируют  $T$  и  $V$ . Вычислите флуктуации температуры  $\overline{\Delta T^2}$  и объема  $\overline{\Delta V^2}$ , а также коррелятор флуктуаций  $\overline{\Delta T \cdot \Delta V}$ . Ответы выразите через температуру  $T$ , теплоемкость  $C_V$  и сжимаемость  $(\partial V / \partial P)_T$ . Получите отсюда термодинамические неравенства, обеспечивающие устойчивость вещества.
- Флуктуации.** Используя принцип Больцмана, найти флуктуации:  $\overline{\Delta E^2}$ ,  $\overline{\Delta N^2}$ ,  $\overline{\Delta S^2}$ ,  $\overline{\Delta P^2}$ ,  $\overline{\Delta S \Delta P}$ ,  $\overline{\Delta V \Delta P}$ ,  $\overline{\Delta S \Delta T}$ ,  $\overline{\Delta T^2}$ ,  $\overline{\Delta V^2}$ ,  $\overline{\Delta T \Delta V}$ ,  $\overline{\Delta T \Delta P}$ ,  $\overline{\Delta S \Delta V}$ .
- Биномиальное распределение.**  $N$  молекул идеального больцмановского газа находятся в объеме  $V$ . Определить вероятность того, что в объеме  $v < V$  находится  $n$  молекул. Найти  $\overline{n}$  и  $\overline{\Delta n^2}$ . Рассмотреть приближения  $v \ll V$ ,  $\overline{n} = \text{const}$  (распределение Пуассона) и  $v \ll V$ ,  $\overline{n} \gg 1$  (распределение Гаусса).
- Ближайший сосед.** В однородном газе с плотностью молекул  $n$  найти среднее расстояние до ближайшей молекулы и его относительную флуктуацию.
- Флуктуационная теплоемкость.** Определите корреляционный радиус флуктуации параметра порядка в нулевом внешнем поле вблизи точки фазового перехода II рода. Найдите флуктуационную поправку к теплоемкости при  $T \simeq T_c$ .

## ЛЕКЦИЯ 11. Микроскопическая теория сверхтекучести

Наш Мир – не завершенье –  
Там – дальше – новый Круг –  
Невидимый – как Музыка –  
Вещественный – как Звук.  
Он манит и морочит –  
И должен – под конец –  
Сквозь кольцо Загадки  
Пройти любой мудрец.

*Эмили Дикинсон*

*1. Теория конденсированного состояния. 2. Концепция квазичастиц. 3. Чему равен спин квазичастицы? 4. Спектр возбуждений бозевского типа. 5. Критерий сверхтекучести. 6. Микроскопическая теория сверхтекучести Боголюбова. 7. Почему большой канонический ансамбль удобнее? 8. Слабые возбуждения конденсата. 9. Преобразования Боголюбова. 10. Число надконденсатных частиц. 11. Плотность нормальной и сверхтекучей компоненты. 12. Квантованные вихри в бозе-жидкости.*

### 1. Теория конденсированного состояния

В отличие от идеальных газов, конденсированные тела поддаются описанию методами статистической физики только вблизи основного состояния. Это порождает к жизни концепцию квазичастиц. Для твердых тел близость к основному состоянию обеспечивается малостью колебаний атомов. У жидкостей и взаимодействия, и колебания атомов немалы. Слабость её возбуждений над основным состоянием возможна только для «квантовых жидкостей» вблизи нуля температур. Типичными «квантовыми жидкостями» являются электроны проводимости в металле, нуклоны атомного ядра, вещество нейтронных звезд. Единственная реальная «квантовая жидкость», существующая в природных условиях, – это жидкий гелий. Слабость его межатомного взаимодействия (потенциал порядка энергии нулевых колебаний) обеспечивает отсутствие его кристаллизации вплоть до абсолютного нуля. Именно в квантовых жидкостях возможно возникновение сверхтекучести.

## 2. Концепция квазичастиц

В системе с сильным взаимодействием элементарные возбуждения непрерывно рождаются и уничтожаются, возникают и исчезают. Механизм их взаимодействия с термостатом, обеспечивающий установление равновесия, состоит в их непрерывном поглощении и испускании. Поэтому число квазичастиц  $N$  не сохраняется и должно определяться из условий термодинамического равновесия – минимальности термодинамических потенциалов. Одним из таких условий является  $\partial F / \partial N = \mu = 0$ .

Идея квазичастичного описания специально приспособлена для квантовых жидкостей. При низких температурах возможны лишь слабые возбуждения системы над основным состоянием. Их можно представлять как совокупность отдельных элементарных возбуждений (квазичастиц), обладающих энергией  $\varepsilon(\mathbf{p})$  и импульсом  $\mathbf{p}$ . Пока при низких температурах квазичастиц мало, они не взаимодействуют друг с другом, и в этом приближении их можно рассматривать как идеальный газ. В этом вся фишка: задачу о сильновзаимодействующей системе мы свели к решаемой до конца задаче об идеальном газе. Из сказанного выше ясно, что идея введения квазичастиц весьма нетривиальна. Окончательное оформление она получает только в формализме функций Грина, дающем сам критерий существования квазичастиц в системе. Комплексный полюс функции Грина даёт и спектр, и время жизни квазичастицы. Говорить о существовании квазичастицы можно только, если время ее жизни значительно превышает обратную частоту ее спектра.

## 3. Чему равен спин квазичастицы?

Колебательные процессы в конденсированном состоянии вещества весьма разнообразны. Колебаться могут не только атомы относительно своих положений равновесия. Это могут быть спины атомов в решетке, волны зарядовой плотности и т. д. Можно сформулировать простое общее правило: если в конденсированной среде существует какой-либо классический колебательный процесс, т. е. распространяются волны, то соответствующая им после квантования квазичастица – обязательно бозон. Это связано с тем, что в классическом пределе волна может иметь сколь угодно большую энергию, много больше энергии одного кванта (квазичастицы). Это замечание проясняет природу нашего правила. Для существования классической волны в среде необходимо, чтобы она могла представлять собой многоквантовое состояние, быть составленной из многих квазичастиц с определенным волновым вектором и поляризацией. То есть волна – это состояние с большим числом одинаковых квазичастиц. А это возможно только для бозонов. Важно отметить, что обратное к нашему правилу

утверждение несправедливо. Существуют квазичастицы-бозоны, не имеющие классического аналога, например, куперовские пары и экситоны.

#### 4. Спектр возбуждений бозевского типа

Для элементарных возбуждений квантовых жидкостей возможны два различных типа спектра, дисперсионной зависимости  $\varepsilon(\mathbf{p})$  от  $\mathbf{p}$ . Спектр бозевского типа – это когда элементарные возбуждения могут появляться и исчезать поодиночке. Момент импульса любой квантовой системы (в данном случае – жидкости) может изменяться лишь на целое число. Поэтому возникающие поодиночке квазичастицы должны обладать целочисленным спином, т. е. быть бозонами. Жидкость, состоящая из бозонов (жидкий  $\text{He}^4$ , но не ферми-жидкость  $\text{He}^3$ ), должна обладать спектром возбуждений именно такого типа. Кроме того, для спектра бозевского типа характерно существование длинноволновой ветви, как правило, акустической  $\varepsilon(\mathbf{p}) = c\mathbf{p}$ . Такие квазичастицы называются *фононами*, а их вклад в теплоёмкость в эксперименте проявляется как закон Дебая  $C \sim T^3$ . Возможен также спектр возбуждений фермиевского типа, когда квазичастицы рождаются парами. С ним мы столкнемся в следующей лекции в связи со сверхпроводимостью.

#### 5. Критерий сверхтекучести

Спасибо, тебе, Господи,  
за то, что Ты сделал  
все нужное – простым,  
а все сложное – ненужным.

*Г. С. Скворода*

В 1938 году Капица обнаружил, что жидкий гелий  $\text{He}^4$  ниже  $\lambda$ -точки  $T_\lambda = 2,18\text{K}$  обладает свойством сверхтекучести. В духе описанной выше концепции квазичастиц Ландау (1941) получил условие сверхтекучести как условие, при котором в жидкости не может родиться даже одного элементарного возбуждения. Это значит, что движущееся в жидкости макроскопическое тело не может терять своего импульса. При своем движении оно не испытывает сопротивления со стороны квантовой жидкости.

Рассмотрим макроскопическое тело массой  $M$ , движущееся со скоростью  $\mathbf{v}$ . Для определения минимальной скорости, при которой возможно рождение хотя бы одного возбуждения, запишем законы сохранения энергии и импульса при испускании квазичастицы:

$$M\mathbf{v} = M\mathbf{v}' + \mathbf{p},$$

$$\frac{M\mathbf{v}^2}{2} = \frac{M\mathbf{v}'^2}{2} + \varepsilon(\mathbf{p}). \quad (11.1)$$

Исключая  $\mathbf{v}'$  и опуская макроскопически малую величину  $\mathbf{p}^2 / 2M$ , получаем  $\mathbf{p}\mathbf{v} = \varepsilon(\mathbf{p})$ . Наиболее «опасным» с точки зрения нарушения этого условия является испускание квазичастицы «вперед»:  $\cos \theta = 1$ . Таким образом, получаем критерий сверхтекучести:

$$v < v_c = \min \frac{\varepsilon(p)}{p}. \quad (11.2)$$

Видно, что спектр свободных частиц  $\varepsilon(p) = \mathbf{p}^2 / 2m$  критерию сверхтекучести не удовлетворяет, т. е. идеальный бозе-газ не может быть сверхтекучим. Не может обеспечить сверхтекучесть любой спектр  $\varepsilon(\mathbf{p})$ , касающийся оси абсцисс в начале координат. С другой стороны, к сверхтекучести приводит любой спектр со «щелью» при  $p = 0$  или с длинноволновой фононной ветвью  $\varepsilon = cp$ . Физический смысл полученного критерия сверхтекучести вполне сходен с рождением ударных волн движущимся телом при выполнении критерия Маха (скорость истребителя больше скорости звука  $v > c$ ) и рождением сверхсветовых волн Вавилова–Черенкова при превышении скоростью электрона фазовой скорости света в среде  $v > c$ .

## 6. Микроскопическая теория сверхтекучести Боголюбова

В каждый данный момент существует только тонкий слой между тривиальным и недоступным. В этом слое и делаются открытия.

*А. Н. Колмогоров*

Температура сверхтекучего перехода  $T_\lambda$  близка к  $T_B$ , поэтому весьма соблазнительно связать сверхтекучесть с бозе-конденсацией. Но у идеального газа  $v_c = 0$ , то есть сверхтекучести нет. Первым, кто сообразил, почему бозе-газ может быть сверхтекучим, был Боголюбов. Подход Боголюбова основан на предельно упрощенной модели слабонеидеального вырожденного бозе-газа с точечным отталкиванием при нулевой температуре. Предельное упрощение и приводит к успеху, однако с учетом весьма нетривиально придуманной Боголюбовым (1947) *теории возмущения*. Суть ее заключается в *приближенном вторичном квантовании*, когда возмущение устроено не по малому взаимодействию:  $\langle U(\mathbf{r}) \rangle \ll \langle p^2 / 2m \rangle$ , как

обычно, а по малому «истощению» конденсата:  $N - N_0 \ll N$ . Рассмотрим это подробнее, в рамках формализма чисел заполнения (представления вторичного квантования).

Как известно, гамильтониан системы взаимодействующих тождественных частиц:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (11.3)$$

в представлении вторичного квантования записывается в виде

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{q}} U_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{p}_1 + \mathbf{q}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_2 - \mathbf{q}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_1} \hat{a}_{\mathbf{p}_2} \quad (11.4)$$

где мы воспользовались привычным базисом плоских дебройлевских волн:  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = V^{-1/2} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}$  с импульсом  $\mathbf{p}$ ,  $V$  – объемом системы,  $U_{\mathbf{q}} = \int e^{+i\mathbf{q}\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$  – фурье-компонентой потенциала парного взаимодействия и  $\hat{a}_{\mathbf{p}}^+$  – оператором рождения частицы в базисном состоянии:  $|\mathbf{p}\rangle = \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ |0\rangle$ . Поскольку частицы – бозоны, то их операторы рождения и уничтожения удовлетворяют обычным коммутационным соотношениям  $[\hat{a}_{\mathbf{p}}, \hat{a}_{\mathbf{p}}^+] = 1$ . Слабая неидеальность газа означает короткий радиус взаимодействия между частицами:  $U(\mathbf{r}) = U_0 \delta(\mathbf{r})$ . При таком «точечном» взаимодействии величина передачи импульса  $q \ll \hbar/a$  мала по сравнению с обратной длиной рассеяния:  $a = mU_0 / 4\pi\hbar^2$ . Это же условие означает слабую неидеальность газа, то есть малость «газового параметра»:  $a(N/V)^{1/3} \ll 1$ . Поэтому мы можем полагать ниже, что  $U_{\mathbf{q}} = U_0$ .

## 7. Почему большой канонический ансамбль удобнее?

В квантовой статистике взаимодействующих частиц удобнее рассматривать состояния системы не при заданном числе частиц  $N$ , а при заданном химическом потенциале  $\mu$ . Это связано с тем, что тогда не нужно выписывать дополнительное соотношение на полное число частиц и следить за его выполнением. Кроме того, приближенное рассмотрение гамильтониана  $\hat{H}$  и неизбежное пренебрежение в нем малыми слагаемыми приводит к тому, что гамильтониан перестает коммутировать с оператором числа частиц:

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}}. \quad (11.5)$$

Использование большого канонического ансамбля позволяет преодолеть эту трудность, связанную с несохранением числа частиц.

В большом каноническом ансамбле основное состояние системы при  $T=0$  определяется вариационным принципом как состояние с наименьшим собственным значением оператора эффективного гамильтониана  $\hat{H} - \mu\hat{N}$ :

$$\Omega_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} - \mu\hat{N} | \Psi_0 \rangle = \min, \quad (11.6)$$

а не  $\hat{H}$ , как при заданном  $N$ . Действительно, в большом каноническом ансамбле вероятность системе находиться в состоянии с энергией  $E_n$  и числом частиц  $N_n$  есть

$$\rho_n \propto e^{-\frac{E_n - \mu N_n}{T}}. \quad (11.7)$$

Мы видим, что в показателе экспоненты (11.7) на месте энергии стоят собственные значения  $E_n - \mu N_n$  оператора эффективного гамильтониана  $\hat{H} - \mu\hat{N}$ . Ясно, что при  $T=0$  единственно возможным остается основное состояние (11.6) с наименьшим  $E_n - \mu N_n$ . То же самое можно сказать иначе. В большом каноническом ансамбле равновесие достигается при минимуме  $\Omega$ -потенциала  $\Omega = E - TS - \mu N$ . Это означает, что при  $T=0$  минимальной должна быть величина  $E - \mu N$ .

## 8. Слабые возбуждения конденсата

Имея ввиду использовать далее большое каноническое распределение с заданными  $T, V, \mu$ , перейдём от (11.4) к эффективному гамильтониану

$$\hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu \right) \hat{a}_{\mathbf{p}}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{U_0}{2V} \sum_{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2} \hat{a}_{\mathbf{p}'_1}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}'_2}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}_1} \hat{a}_{\mathbf{p}_2}. \quad (11.8)$$

В основном состоянии идеального бозе-газа при  $T=0$  все частицы находятся в конденсате  $N_0 = N$  – состоянии с нулевым импульсом  $\mathbf{p}=0$ . В слабонеидеальном газе даже при нулевой температуре часть частиц «выдавливается» из конденсата взаимодействием. Происходит «истощение»

конденсата, но число надконденсатных частиц мало  $N - N_0 \ll N$ . По этому параметру, а не по  $U_0$ , Боголюбов и устроил свою теорию возмущений. То, что  $\hat{a}_0^+ \hat{a}_0 = N_0$  – макроскопическое число ( $N_0 \approx N \gg 1$ ), означает, что коммутатор  $\hat{a}_0 \hat{a}_0^+ - \hat{a}_0^+ \hat{a}_0 = 1$  мал по сравнению с самими операторами  $\hat{a}_0$  и  $\hat{a}_0^+$ . Это значит, что 1 в правой части коммутатора можно пренебречь, а операторы рождения и уничтожения считать  $c$ -числами:

$$\hat{a}_0^+ = \hat{a}_0 = \sqrt{N_0}. \quad (11.9)$$

Тогда в гамильтониане (11.8) конденсатные операторы  $\hat{a}_0^+$  и  $\hat{a}_0$  нужно заменить на (11.9). Гамильтониан разложится на слагаемые разной малости по степеням малых величин  $\hat{a}_p$  и  $\hat{a}_p^+$  с  $p \neq 0$ . При этом главный вклад дает первое слагаемое  $\hat{a}_0^+ \hat{a}_0^+ \hat{a}_0 \hat{a}_0 = N_0^2$ , соответствующее основному состоянию конденсата. Далее идут слагаемые типа  $\hat{a}_0^+ \hat{a}_0^+ \hat{a}_p \hat{a}_p$ ,  $\hat{a}_p^+ \hat{a}_0^+ \hat{a}_p \hat{a}_0$  и т.д., соответствующие процессам взаимодействия конденсатных и надконденсатных частиц. А процессами рассеяния надконденсатных частиц друг на друге мы будем пренебрегать.

Реализуем эту программу на деле. Рассмотрим слабонеидеальный бозе-газ при температуре, значительно меньшей температуры бозе-конденсации идеального газа  $T \ll T_b$ . Тогда в нулевом порядке, пренебрегая в (11.8) надконденсатными частицами ( $N_0 = N$ ), для эффективного гамильтониана получаем

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = -\mu N + \frac{U_0 N^2}{2V}. \quad (11.10)$$

При низкой температуре, когда число возбуждений мало, состояние системы близко к основному, которое в большом каноническом ансамбле определяется вариационным принципом (11.6). Минимизируя (11.10) по  $N$  при фиксированном  $\mu$ , получаем для химического потенциала конденсата

$$\mu = \frac{U_0 N}{V}. \quad (11.11)$$

Поскольку при нулевой температуре эффективный гамильтониан равен  $\Omega$ -потенциалу системы  $\Omega_0 = -U_0 N^2 / 2V$ , сразу получаем давление в конденсате  $P_0 = -\Omega_0 / V$  и гидродинамическую скорость звука в нем:

$$c^2 = \frac{\partial P_0}{\partial \rho} = V \frac{\partial}{\partial (mN)} \left( -\frac{\Omega_0}{V} \right) = \frac{U_0 N}{mV}. \quad (11.12)$$

Здесь можно также воспользоваться выражением для давления:  $P_0 = -(\partial \Omega_0 / \partial V)_\mu$ , но при дифференцировании нужно помнить, что  $\mu = U_0 N / V = \text{const}$ , то есть  $N(V) \sim V$ . Тогда получится правильный ответ, равный (11.2).

Теперь включим в рассмотрение надконденсатные частицы. Ограничимся далее только членами второго порядка малости по  $\hat{a}_p, \hat{a}_p^+$ . Членов первого порядка по  $\hat{a}_p, \hat{a}_p^+$  в (11.8) нет в силу закона сохранения импульса в (11.4). Получаем эффективный гамильтониан, квадратичный по операторам  $\hat{a}_p^+, \hat{a}_p$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} - \mu \hat{N} = & -\frac{N^2 U_0}{2V} + \sum_{p \neq 0} \left( \frac{N U_0}{V} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) \hat{a}_p^+ \hat{a}_p + \\ & + \frac{N U_0}{2V} \sum_{p \neq 0} \left( \hat{a}_p^+ \hat{a}_{-p}^+ + \hat{a}_p \hat{a}_{-p} \right). \end{aligned} \quad (11.13)$$

Изложенную процедуру разложения гамильтониана на части по степеням операторов рождения и уничтожения надконденсатных частиц при желании можно изобразить в виде картинок (диаграмм Фейнмана). Главный член разложения – это «четырёххвостка» взаимодействия между частицами конденсата, то есть рассеяние двух конденсатных частиц друг на друге. Следующие, квадратичные члены разложения описывают рассеяние конденсатной частицы на надконденсатной, уход двух надконденсатных частиц в конденсат и, наоборот, рождение двух надконденсатных частиц при столкновении двух частиц конденсата.

Полученная форма гамильтониана имеет ясный физический смысл. Первое слагаемое в (11.13) представляет собой собственную эффективную энергию частиц конденсата. Второе слагаемое – это сумма одночастичных энергий (кинетических плюс потенциальных) надконденсатных частиц в

среднем поле конденсата. Наконец, третье слагаемое представляет собой аномальные члены, связанные с рождением и уничтожением пар конденсатных частиц. Эти аномальные члены страшно похожи на недиагональную квадратичную форму, которую так и тянет диагонализировать при помощи линейного преобразования. Такое преобразование и придумал Боголюбов.

## 9. Преобразования Боголюбова

И катали его, щекотали его,  
 Растирали виски винегретом,  
 Тормошили, будили, в себя приво-  
 дили  
 Повидлом и добрым советом.

*Льюис Кэрролл. Охота на снарка*

Пока отсутствуют какие-либо стимулирующие экспериментальные указания в пользу этой теории стремление заниматься ею может быть вызвано лишь некой априорной верой в справедливость этой идеи. Обращение во всякую веру происходит легче, если продемонстрировать одно-два чуда. В нашем случае чудо заключается в диагонализации гамильтониана (11.13).

Знаменитые  $u-v$ -преобразования Боголюбова линейны и смешивают операторы частиц, уходящих в конденсат и покидающих его:

$$\begin{aligned}\hat{a}_p^+ &= u_p \hat{b}_p^+ + v_p \hat{b}_{-p}, \\ \hat{a}_p &= u_p \hat{b}_p + v_p \hat{b}_{-p}^+.\end{aligned}\tag{11.14}$$

Для того чтобы новые боголюбовские операторы  $\hat{b}_p^+$ ,  $\hat{b}_p$  были операторами рождения и уничтожения квазичастиц, нужно потребовать, чтобы преобразования (11.14) были каноническими: сохраняли форму коммутационных соотношений  $[\hat{b}_p, \hat{b}_p^+] = 1$  и, следовательно, уравнений движения Гейзенберга. Вместе с требованием диагональности гамильтониана в новых переменных это однозначно определяет  $u_p$  и  $v_p$ :

$$u_p = \frac{1}{\sqrt{1-A_p^2}}, \quad v_p = \frac{A_p}{\sqrt{1-A_p^2}}, \quad (11.15)$$

$$A_p = (\varepsilon(p) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - mc^2) / mc^2.$$

В новых переменных эффективный гамильтониан принимает вид

$$\hat{H} - \mu\hat{N} = -\frac{N^2U_0}{2V} + \frac{1}{2}\sum_{p \neq 0} \left( \varepsilon(p) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{NU_0}{V} \right) + \sum_{p \neq 0} \varepsilon(p) \hat{b}_p^+ \hat{b}_p = \Omega_0 + \sum_{p \neq 0} \varepsilon(p) \hat{b}_p^+ \hat{b}_p \quad (11.16)$$

гамильтониана новых, не взаимодействующих квазичастиц. Это коллективные возбуждения слабонейдеального вырожденного бозе-газа со спектром:

$$\varepsilon(p) = \sqrt{c^2 p^2 + \left( \frac{p^2}{2m} \right)^2}. \quad (11.17)$$

В длинноволновом пределе  $p \rightarrow 0$  квазичастицы представляют собой кванты боголюбовского звука со скоростью  $c = \sqrt{NU_0/mV}$ , а при больших импульсах получается квадратичный спектр свободных частиц. Отметим, что гидродинамическая скорость звука в нашей квантовой жидкости  $\sqrt{\partial P_0 / \partial \rho}$  (11.12) совпадает с фазовой скоростью элементарного возбуждения  $c$  (11.17). Это является важным физическим указанием на то, что все сделанные выше приближения непротиворечивы и самосогласованны.

Таким образом, в области малых импульсов слабое взаимодействие бозонов приводит к кардинальной перестройке спектра элементарных возбуждений. При этом оказывается выполненным условие сверхтекучести (11.2). Роль критической скорости играет здесь скорость боголюбовского звука  $v_c = c$ . Из приведенного анализа перестройки спектра возбуждений ясно, что явление бозе-конденсации играет решающую роль для возникновения явления сверхтекучести. Слагаемое  $\Omega_0$  в (11.16) представляет собой  $\Omega$ -потенциал основного состояния и формально расходится. Эта расходимость может быть устранена, если учесть поправку к потенциалу взаимодействия во втором порядке теории рассеяния.

## 10. Число надконденсатных частиц

Полученная выше картина элементарных возбуждений конденсата позволяет найти распределение надконденсатных частиц. Статистическое распределение элементарных возбуждений  $\langle \hat{b}_p^+ \hat{b}_p \rangle$  дается формулой бозе-распределения с нулевым химическим потенциалом:

$$\langle \hat{b}_p^+ \hat{b}_p \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon(p)/T} - 1} \quad (11.18)$$

и спектром, определяемым формулой (11.17). Распределение же по импульсам настоящих частиц квантовой жидкости  $\langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_p \rangle$  легко вычисляется при помощи  $u - v$ -преобразования Боголюбова. Действительно, из (11.14) получаем  $\langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_p \rangle = \langle \hat{b}_p^+ \hat{b}_p \rangle + v_p^2$ , куда следует подставить (11.15) и (11.18).

Наиболее просто функция распределения надконденсатных частиц по модулю импульса выглядит при нулевой температуре  $T = 0$ :

$$4\pi p^2 \langle \hat{a}_p^+ \hat{a}_p \rangle = \frac{4\pi p^2 m^2 c^4}{2\varepsilon(p) \left[ \varepsilon(p) + mc^2 + \frac{p^2}{2m} \right]} \quad (11.19)$$

Она имеет характерный максимум при  $p \approx mc$ . Полное число надконденсатных частиц при нулевой температуре равно

$$\begin{aligned} N - N_0 &= \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 dp \frac{m^2 c^4}{2\varepsilon(p) \left[ \varepsilon(p) + mc^2 + \frac{p^2}{2m} \right]} = \\ &= \frac{2\pi V m^3 c^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{\sqrt{t^2 + \frac{t^4}{4}} \left( \sqrt{t^2 + \frac{t^4}{4}} + 1 + \frac{t^2}{2} \right)} = \\ &= V \frac{\pi m^3 c^3}{3(\pi\hbar)^3} = N \sqrt{\frac{N}{V}} \frac{(mU_0)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}. \end{aligned} \quad (11.20)$$

Безразмерный интеграл в (11.20) вычисляется элементарно и равен  $4/3$ .

Таким образом, даже при нулевой температуре происходит «истощение» конденсата, уменьшение числа его частиц на относительную величину  $(N/V)^{1/2} (mU_0)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$  за счет взаимодействия  $U_0$ . Отметим, что

именно по этому малому параметру устроена наша теория возмущения, а вычисления ограничиваются первым неисчезающим слагаемым разложения. Неаналитичность выражений (11.17) и (11.20) по  $U_0$  показывает безнадёжность попыток решить задачу в рамках теории возмущений путем разложения в ряд по малому «газовому» параметру  $mN^{1/3}U_0/V^{1/3}\hbar^2 \approx NU_0/VT_B \ll 1$ , характеризующему слабость взаимодействия. К успеху приводит только подход, основанный на приближенном вторичном квантовании.

## 11. Плотность нормальной и сверхтекучей компоненты

Здесь нужно, чтоб душа была тверда;  
Здесь страх не должен подавать совета.

*Данте Алигьери. Божественная комедия. Ад. Песнь III*

После недолгого созерцания критерия сверхтекучести (11.2) возникает дурацкий вопрос: «А как же обычная вода из-под крана, ведь для неё этот критерий тоже выполнен? Почему же она не сверхтекуча?» Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим ту же квантовую жидкость при  $T > 0$ . В этом случае жидкость не находится в основном состоянии, и в ней есть некоторое число элементарных возбуждений (фононов или ротоннов). В этих условиях критерий остается в силе и новые возбуждения не могут появиться. Но нужно понять, как будут проявляться уже существующие при  $T > 0$  возбуждения, в какой мере они будут делать жидкость нормальной.

Рассмотрим газ квазичастиц, движущийся как целое относительно жидкости со скоростью  $\mathbf{v}$ . Функция распределения для этого газа получается из распределения Бозе неподвижного газа путем преобразования Галлилея энергии квазичастицы  $\varepsilon_p \rightarrow \varepsilon_p - \mathbf{p}\mathbf{v}$ , где  $\mathbf{p}$  – её импульс. Тогда функция распределения газа квазичастиц, движущегося как целое, есть  $n_B(\varepsilon - \mathbf{p}\mathbf{v}) = (\exp((\varepsilon_p - \mathbf{p}\mathbf{v})/T) - 1)^{-1}$ . Отсюда видно, что критерий сверхтекучести (11.2) является просто условием положительности и конечности числа квазичастиц для всех их энергий. Он означает, что выше определенной скорости  $v > v_c$  движущийся газ квазичастиц уже не может находиться в равновесии с термостатом.

Полный импульс единицы объёма газа квазичастиц равен

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{p} \cdot n_B(\varepsilon - \mathbf{p}\mathbf{v}). \quad (11.21)$$

При малых скоростях можно разложить подынтегральное выражение по степеням  $\mathbf{p}\mathbf{v}$ . Член нулевого порядка исчезает при интегрировании по всем направлениям вектора  $\mathbf{p}$ , а следующее слагаемое дает

$$\mathbf{P} = -\int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{p}(\mathbf{p}\mathbf{v}) \frac{dn_B(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (11.22)$$

Здесь у нас получился интеграл вида  $\int \mathbf{p}(\mathbf{p}\mathbf{v})f(p)d^3p$ , то есть направленный вдоль  $\mathbf{v}$  вектор длиной  $\int 4\pi p^2 p_z^2 f(p)dp = (\int 4\pi p^4 f(p)dp)/3$ . Таким образом, после усреднения по направлениям  $\mathbf{p}$ , получаем

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v} \frac{4\pi}{3(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^4 \frac{dn_B(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (11.23)$$

Подставляя сюда спектр фононов  $\varepsilon = cp$  и интегрируя по частям, получаем выражение

$$\mathbf{P} = \mathbf{v} \frac{16\pi}{3c} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^3 n_B(p) = \mathbf{v} \frac{4w_{\text{фонон}}}{3c^2}, \quad (11.24)$$

в котором легко узнаём энергию единицы объема фононного газа  $w_{\text{фонон}}$ . С учётом того, что в отличие от черного излучения в жидкости у звука только одна продольная поляризация, получаем  $w_{\text{фонон}} = \pi^2 T^4 / 30(\hbar c)^3$ .

Коэффициент после  $\mathbf{v}$  в (11.23) определяет массовую плотность жидкости  $\rho_n$ , переносимой потоком газа квазичастиц. Они сталкиваются со стенками сосуда и обмениваются с ними импульсами, как это происходит в обычной вязкой жидкости. Понятно, что соответствующая часть плотности массы жидкости  $\rho_n$  ведёт себя как нормальная, вязкая жидкость. Но «фишка» в том, что это не вся масса жидкости! Оставшаяся по массе часть ведёт себя как сверхтекучая жидкость, так что  $\rho = \rho_n + \rho_s$ . Нормальная плотность

$$\rho_n = \frac{2\pi^2 T^4}{45\hbar^3 c^5} \quad (11.25)$$

обращается в ноль при  $T = 0$ , когда вся жидкость становится сверхтекучей. Отсюда и возникает представление о двухкомпонентной квантовой жидкости: при  $T > 0$  полная плотность  $\rho$  состоит из нормальной  $\rho_n$  и сверхпроводящей  $\rho_s$  компонент.

Это, конечно, не означает возможность реального разделения жидкости на две части. Существенно, что между этими частями массы жидкости не происходит передача импульса, т. е. нет трения. Действительно, мы получили (11.25) из рассмотрения статистического равновесия равномерно движущегося газа квазичастиц. Но если какое-либо движение происходит в состоянии теплового равновесия, то оно не сопровождается трением. Диссипация – это кинетическое явление.

Отметим также связь между сверхтекучей компонентой  $\rho_s$  и конденсатом  $N_0$ . В сверхтекучей жидкости, в отличие от несверхтекучей, конечное число частиц (макроскопически большое) обладает равным нулю импульсом, откуда ясна очевидная связь явления сверхтекучести с бозеконденсацией. Однако конденсат нельзя отождествлять со сверхтекучей компонентой жидкости. Действительно, при  $T = 0$  вся масса жидкости является сверхтекучей, тогда как далеко не все частицы находятся в конденсате из-за его «истощения», связанного со взаимодействием. Так можно показать, что число надконденсатных частиц  $N - N_0$  растет с температурой как  $T^2$  в отличие от (11.25).

## 12. Квантовые вихри в бозе-жидкости

Конденсат – это макроскопическая часть атомов квантовой жидкости, у которых  $\mathbf{p} = 0$ . В соответствии с принципом неопределённости Гейзенберга, точное значение импульса соответствует полной неопределённости координаты: атом конденсата можно обнаружить где угодно, в любой точке объёма. Это значит, что все атомы конденсата имеют общую, одну на всех волновую функцию:

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi| e^{i\varphi}. \quad (11.26)$$

Важно отметить, что сверхтекучая компонента содержит не только частицы конденсата, но и надконденсатные частицы, занимающие низколежащие энергетические состояния за счет «истощения» конденсата. А нормальная компонента содержит только коллективные тепловые возбуждения.

Поскольку у всех частиц конденсата одна волновая функция, то плотность потока вероятности, т. е. скорость жидкости равна

$$j_s = \frac{\hbar}{m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (11.27)$$

Подставляя сюда (10.26), мы видим, что сверхтекучая жидкость течёт по градиенту фазы

$$\mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{m} \nabla \varphi. \quad (11.28)$$

Отсюда следует главное свойство сверхтекучей жидкости:

$$\nabla \times \mathbf{v}_s = 0, \quad (11.29)$$

характеризующее *потенциальное*, или *безвихревое движение*. Оно гораздо важнее и информативнее отсутствия трения. И тем не менее как раз в сверхтекучей жидкости возможно существование квантовых вихрей.

Квантовый вихрь – это нить в квантовой жидкости, на которой поле скоростей имеет особенность и (11.29) нарушается. Из условия квантования Бора–Зоммерфельда:  $m \oint \mathbf{v}_s d\mathbf{l} = 2\pi n \hbar$ , где  $n$  – целое число, для скорости жидкости около вихря получаем  $\mathbf{v}_s = \hbar n (\hat{z} \times \mathbf{r}) / mr^2$ . Тогда энергия единицы длины вихря есть

$$E = \int \frac{\rho_s \mathbf{v}_s^2}{2} dV \approx \frac{\pi L \rho_s \hbar^2 n^2}{m^2} \ln \frac{R}{a}, \quad (11.30)$$

где  $R$  – радиус сосуда,  $a$  – межатомное расстояние, а момент импульса вращающейся квантовой жидкости равен  $L = \int \rho_s v_s r dV = L \pi R^2 \hbar n \rho_s / m$ .

Квантовые вихри могут образовываться во вращающейся с угловой скоростью  $\omega$  бозе-жидкости. Процесс образования вихря будет выгоден тогда, когда его энергия во вращающейся системе  $E_\omega = E - L\omega < 0$  будет меньше нуля. Для самой энергетически выгодной ситуации  $n = 1$  это означает, что вихри будут возникать во вращающейся сверхтекучей жидкости, если

$$\omega > \omega_c = \frac{\hbar}{\pi R^2} \ln \frac{R}{a}. \quad (11.31)$$

Таким образом, отклик сверхтекучей жидкости на вращение выглядит следующим образом. До сверхтекучего перехода  $T < T_\lambda$  жидкость вращается как твёрдое тело, а её завихрённость равномерно распределена по сечению. Поскольку  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ , завихрённость  $\nabla \times \mathbf{v} = 2\boldsymbol{\omega}$  постоянна. После перехода в сверхтекучее состояние  $T > T_\lambda$  условие  $\nabla \times \mathbf{v} = 2\boldsymbol{\omega}$  соблю-

дается только для нормальной компоненты. В сверхпроводящей компоненте, в силу потенциальности ее скорости, завихрённость перераспределяется и собирается в «корах» квантовых вихрей. Но при этом, на площадях, где много вихрей, по-прежнему  $\langle \nabla \times \mathbf{v} \rangle = 2\boldsymbol{\omega}$ . Когда вихрей много, они выстраиваются в узлах правильной треугольной решётки, совершенно так же, как и абрикосовские (см. лекцию 13).

Например, если сосуд с квантовой жидкостью при  $T > T_\lambda$  и  $\omega > \omega_c$  находится на полюсе, то он вращается как целое с угловой скоростью вращения Земли  $\omega$ . Если теперь жидкость мгновенно охладить ниже температуры  $\lambda$ -точки  $T < T_\lambda$ , то в ней возникнет система вихрей. В силу закона сохранения момента импульса, стенки подвешенного на нитках сосуда начнут вращаться в противоположную сторону, демонстрируя неинерциальность системы отсчета.

### 13. Контрольные вопросы к лекции 11

1. Запишите критерий Ландау сверхтекучести квантовой жидкости со спектром возбуждений  $\varepsilon(p)$ .
2. Для воды из-под крана критерий сверхтекучести ( $v < v_c$ ) выполнен, почему же она не сверхтекуча?
3. Запишите выражение для гамильтониана системы тождественных взаимодействующих частиц в представлении вторичного квантования для большого канонического ансамбля  $(T, V, \mu)$ .
4. Запишите преобразования Боголюбова, связывающие операторы  $\hat{a}_p$  и  $\hat{b}_p$  и их э. с.
5. Запишите выражение для скорости боголюбовского звука  $c$ .
6. Запишите выражение для спектра возбуждений  $\varepsilon(p)$  в слабонеидеальном вырожденном бозе-газе.
7. Что больше: фазовая скорость фонона в слабонеидеальном бозе-газе или гидродинамическая скорость боголюбовского звука в нем?
8. Как зависит от константы взаимодействия  $U_0$  число надконденсатных частиц  $N - N_0$  при нулевой температуре? Аналитична ли эта зависимость?
9. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость сверхтекучей жидкости  $C_V$ ?
10. Как зависит от температуры  $T$  плотность нормальной компоненты  $\rho_n$  сверхтекучей жидкости?

## 14. Задачи к лекции 11

1. **Критерий сверхтекучести, конус Маха и угол Черенкова.** Газ бозеквазичастиц со спектром  $\varepsilon(\mathbf{p})$  движется «как целое» со скоростью  $\mathbf{v}$  относительно стенок сосуда. Получите функцию распределения квазичастиц  $n_B(\mathbf{p})$  в неподвижной системе отсчета. Исходя из требования конечности и положительности  $n_B(\mathbf{p})$ , сформулируйте критерий «способности» движущегося газа квазичастиц находиться в равновесии с термостатом. Что произойдет, если это условие нарушится? Как полученное Вами условие по физическому смыслу связано с критерием сверхтекучести, с условием сверхзвукового конуса Маха и углом черенковского сверхсветового свечения?
2. **Гидродинамическая скорость звука в конденсате.** Вычислите гидродинамическую скорость звука  $c = \sqrt{\partial P / \partial \rho}$  в слабонеидеальном вырожденном бозе-газе. Сравните ее с фазовой скоростью элементарных возбуждений конденсата  $c = \sqrt{U_0 N / mV}$ . Считайте, что при  $T = 0$  в нулевом приближении по константе взаимодействия  $U_0 \ll T_B V / N$  все частицы  $N = N_0$  находятся в конденсате.
3. **Средняя энергия бозе-квазичастицы со звуковым спектром.** Бозеквазичастицы имеют звуковой спектр  $\varepsilon(p) = cp$ . Получите выражения для равновесного числа  $N(T)$  и энергии квазичастиц  $E(T)$ , находящихся в объеме  $V$ . Найдите среднюю энергию одной квазичастицы  $\langle \varepsilon \rangle = E(T) / N(T)$ .
4. **Теплоемкость сверхтекучего газа.** Вычислите теплоемкость слабонеидеального  $U_0 \ll T_B V / N$  бозе-газа  $C(T)$  при низких температурах  $T \ll U_0 N / V \ll T_B$ . Прокомментируйте условия на температуру и константу связи.
5. **Каков спектр возмущений, такова и теплоемкость.** Элементарные возбуждения системы являются бозонами и имеют спектр «со щелью»  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \Delta + (p - p_0)^2 / 2m$ ,  $\Delta \ll p_0^2 / 2m$ . Оцените низкотемпературный  $T \ll \Delta$  вклад этих квазичастиц в теплоемкость  $C(T)$  и их равновесное число  $N(T)$ .
6. **Плотность нормальной компоненты.** Используя выражение (11.25) для плотности нормальной компоненты  $\rho_n$ , получите выражение для

характерной температуры  $T_*$ , при которой  $\rho_n \approx \rho$ . Оцените ее величину для жидкого гелия  $\rho = 0.13 \text{ г/см}^3$ ,  $u \approx 100 \text{ м/сек}$ ,  $\hbar \approx 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$ . Сравните вашу оценку с экспериментальным значением температуры перехода  $T_\lambda = 2,18 \text{ К}$ .

## ЛЕКЦИЯ 12. Микроскопическая теория сверхпроводимости

Природа с красоты своей  
Покрова снять не позволяет,  
И ты машинами не вынудишь у ней,  
Чего твой дух не угадает.

*В. С. Соловьев. 1872*

*1. Экспериментальные факты. 2. Эвристические соображения. 3. Картина квазичастиц. Спектр фермиевского типа. 4. Куперовская неустойчивость. 5. Размер куперовской пары. 6. Модель Бардина–Купера–Шриффера. 7. Энергия основного состояния сверхпроводника. 8. Зависимость щели от температуры. 9. Сколько сверхпроводящих электронов при нулевой температуре? 10. Критический ток. 11. Термодинамика сверхпроводника.*

### 1. Экспериментальные факты

Сверхпроводимость – макроскопическое квантовое явление. Начиная наше расследование причин возникновения сверхпроводимости, обратимся к экспериментальным фактам, известным о сверхпроводниках.

1. Сверхпроводники – это те из металлов, которые становятся идеальными проводниками ниже критической температуры  $T_c$ . Температура перехода  $T_c \sim 10$  К (Камерлинг–Оннес, 1911).

2. Сверхпроводимость может быть разрушена не только температурой, но и магнитным полем  $H_c \sim 300$  Э или транспортным током  $j_c \sim 10^6$  А·см<sup>-2</sup> (Камерлинг–Оннес, 1914).

3. Эффект Мейсснера (Мейсснер, Оксенфельд, 1933). Сверхпроводник – идеальный диамагнетик. Ниже критической температуры магнитное поле полностью выталкивается из сверхпроводника. Это важное обстоятельство. Поскольку  $B = 0$  при  $T < T_c$  независимо от предыстории возникновения сверхпроводимости, сверхпроводимость – это новая термодинамическая фаза металла. Таким образом, переход в сверхпроводящее состояние – это фазовый переход, и мы можем применить к сверхпроводимости всю мощь статистической физики.

4. Экспоненциальная зависимость теплоемкости от температуры. Электронная теплоёмкость сверхпроводника ниже температуры перехода

ведёт себя как  $C_e \sim \exp(-\Delta/T)$  (Корак, 1954). Это означает, что возбуждённые состояния сверхпроводника отделены от основного «энергетической щелью»  $\Delta$  как в полупроводнике. Поскольку при  $T = T_c$  происходит фазовый переход II рода со скачком теплоемкости, то энергетическая щель  $\Delta(T)$  обращается в ноль в точке перехода. Выше температуры перехода электронная теплоемкость демонстрирует нормальное поведение  $C_e \sim T$ .

5. Изотопический эффект (Максвелл, Рейнольдс, 1950). Температура перехода зависит от массы атомов металла как  $T_c \propto M^{-1/2}$ . Это значит, что ключевую роль при возникновении сверхпроводимости играет решётка металла. Электроны могут взаимодействовать между собой посредством обмена фононов, типичная энергия которых  $\hbar\omega_D \approx 300$  К. Это могут быть виртуальные фононы, которые возбуждает в решётке движущийся в кристалле электрон. Испущенный одним электроном фонон может поглотиться другим электроном, и между ними возникает эффективное притяжение. Ниже мы увидим, что энергия связи такой пары  $\Delta \sim T_c$ . Поэтому можно сразу сказать, что критическая температура должна быть пропорциональна энергии фононов  $T_c \propto \hbar\omega_D$ .

## 2. Эвристические соображения

Наука построена из фактов, как дом построен из камней;  
 Но собрание фактов – наука не в большей степени,  
 Чем куча камней – дом.

*А. Пуанкаре. «Наука и гипотеза»*

Притяжение между электронами крайне необходимо, чтобы реализовать главную эвристическую идею теории сверхпроводимости. Она весьма привлекательна: сверхпроводимость – это сверхтекучесть куперовских пар. Это притяжение можно проиллюстрировать следующими «намекающими» аналогиями. Два шарика на горизонтальной резиновой мембране. Каждый шарик своим весом прогибает резинку. Если шарики близки, то совместный прогиб приводит к их притяжению; или два конькобежца движутся параллельно и перебрасываются мячиком. Это приводит к тому, что они постепенно удаляются друг от друга. Но если они перебрасываются бумерангом, то их траектория сближается, как если бы они притягивались друг к другу.

Эффективно взаимодействие выражается в рассеянии электрона на электроне. Чтобы электрон мог перейти из состояния  $\mathbf{p}$  в состояние  $\mathbf{p}'$ ,

последнее, согласно принципу Паули, должно быть свободно. Это возможно лишь для состояний вблизи поверхности Ферми. Ширина области, в которой электроны могут притягиваться друг к другу  $\sim \hbar\omega_D$ , поскольку это максимальная энергия фононов, которую можно передать. Остальные электроны, находящиеся в глубине ферми-сферы, не могут изменить свой импульс.

Последнее обстоятельство является определяющим для образования связанного состояния двух электронов – куперовской пары. Обмен фононами может обеспечивать только слабое притяжение. Как известно, в мелкой трёхмерной яме уровня, соответствующего связанному состоянию, нет. Он появляется только, если яма достаточно глубока и число Борна больше единицы. Откуда же появляется «низкоразмерность» движения, обеспечивающая существование пары?

Дело в том, что речь идёт не об изолированных частицах в 3D-пространстве, а о квазичастицах на фоне заполненной ферми-сферы. Испускание и поглощение фонона приводит лишь к повороту импульса электрона, его положение описывается только двумя углами на ферми-сфере, а величина импульса остаётся практически неизменной  $p \approx p_F$ . Наличие заполненной ферми-сферы делает задачу эффективно двумерной. Кроме того, мы заменяем плотность состояний вблизи поверхности Ферми на постоянную величину, что также соответствует двумерному случаю. В мелкой двумерной яме уровень, соответствующий связанному состоянию, есть всегда. Энергия связи экспоненциально мала по константе взаимодействия, что и объясняет малую величину температуры сверхпроводящего перехода.

Таким образом, для объяснения сверхпроводимости мы должны существенным образом воспользоваться следующими соображениями:

1. Притяжение между электронами обеспечивается фононами решетки. Это взаимодействие не прямое, а опосредованное и не может выражаться потенциальной функцией  $U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ .

2. Для существования связанного состояния двух электронов нужна двумерность. Она обеспечивается тем, что движение электронов происходит на фоне заполненной ферми-сферы.

### **3. Картина квазичастиц. Спектр возбуждений фермиевского типа**

Итак, сверхпроводимость могла бы возникнуть при объединении электронов в пары. Но из квантовой механики известно, что если 3D-взаимодействие недостаточно сильное или имеет слишком малый радиус действия, то связанное состояние не может возникнуть. Исключение состав-

ляют 1D- и 2D-случаи, когда любое сколь угодно слабое притяжение приводит к образованию пары. Но непонятно почему движение электронов низкоразмерно. Кроме того, энергия связи в паре порядка критической температуры. Это на четыре порядка меньше кинетической и потенциальной энергии электронов, и на два порядка меньше энергии фононов решётки.

Объяснение этого парадокса нашёл Купер (1956), который сообразил, что пары образуются не из свободных электронов, а из квазичастиц ферми-жидкости, возбуждений над заполненной ферми-сферой. В такой картине роль элементарных возбуждений играют электроны вне ферми-сферы и дырки внутри нее, причем появиться они могут только при  $T \neq 0$ . Энергетический спектр квазичастиц есть  $+\xi_p$  для частиц (электронов над ферми-сферой) и  $-\xi_p$  для античастиц (дырок в заполненной ферми-сфере).

Здесь  $\xi_p = p^2 / 2m - \varepsilon_F$  – превышение энергии над химическим потенциалом, которое вблизи поверхности Ферми равно  $\xi_p = v_F(p - p_F)$ . В пару объединяются квазичастицы с одинаковым  $|\mathbf{p}|$ , так что речь будет идти о паре двух частиц или о паре двух дырок. Поскольку спин квазичастиц  $1/2$ , а полный спин образца должен сохраняться, они рождаются парами: частица–античастица, так что число возбуждений над и под Ферми-сферой всегда одинаково. Такая ситуация в картине квазичастиц называется *спектром фермиевского типа* в противоположность спектру бозевского типа, когда квазичастицы рождаются поодиночке (см. предыдущую лекцию). Рождающиеся пары представляют собой частицы «над» и дырки «под» поверхностью Ферми. Они имеют единый энергетический спектр  $\varepsilon(\mathbf{p})$  и единую фермиевскую функцию распределения  $n_F(\mathbf{p})$  с нулевым химическим потенциалом  $\mu = 0$ . Все квазичастицы имеют положительную энергию, а их число зависит от температуры. Например, при  $T > T_c$  в нормальном металле  $\varepsilon(\mathbf{p}) = |\xi_p|$ .

#### 4. Куперовская неустойчивость

- Мы сами знаем, что эта задача не имеет решения, сказал Хунта, немедленно ошетиниваясь.
- Мы хотим знать, как ее решать...

*А. и Б. Стругацкие.* Понедельник начинается в субботу

Итак, представив себе качественную картину, посмотрим, к каким количественным результатам она приведет. Пусть  $\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)$  гамильтониан одной свободной квазичастицы вблизи поверхности Ферми:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1) = |\xi_{\mathbf{p}}|\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1), \quad (12.1)$$

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = V^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}, \quad \xi_{\mathbf{p}} = v_F(p - p_F).$$

Рассмотрим пару квазичастиц с противоположными импульсами ( $s$ -состояние,  $L = 0$ , самое низкоэнергетическое) и нулевым суммарным спином (у фермионов  $s$ -состояние может быть только синглетным). Тогда их волновая функция есть суперпозиция:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p},+}(\mathbf{r}_1) \psi_{-\mathbf{p},-}(\mathbf{r}_2), \quad (12.2)$$

удовлетворяющая уравнению Шредингера.

$$[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (12.3)$$

Сразу же подчеркнём, что, как это выяснится в дальнейшем, потенциальная энергия взаимодействия между квазичастицами  $\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  не является функцией разности их координат:  $\hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ . Это нелокальный оператор, что и подчеркнуто обозначением «с крышкой». Уравнение Шредингера в импульсном представлении:

$$2|\xi_{\mathbf{p}}|c_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}'} V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} c_{\mathbf{p}'} = E c_{\mathbf{p}}, \quad (12.4)$$

где  $V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \langle \mathbf{p}, +, -\mathbf{p}, - | \hat{V} | \mathbf{p}', +, -\mathbf{p}', - \rangle$  – матричный элемент оператора притяжения квазичастиц. В свете наших предыдущих рассуждений это мультипликативная функция импульсов квазичастиц, которую можно представить в виде

$$V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \begin{cases} -\lambda, & \text{при } p_F - \frac{\hbar\omega_D}{v_F} < |\mathbf{p}|, |\mathbf{p}'| < p_F + \frac{\hbar\omega_D}{v_F}, \\ 0, & \text{вне этого слоя.} \end{cases} \quad (12.5)$$

Здесь  $\lambda$  – матричный элемент притяжения электронов за счет обмена фононами в тонком  $2\hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$  слое вблизи поверхности Ферми. Интегрируя по этому слою, получаем

$$c_{\mathbf{p}} = \frac{\lambda I}{2|\xi_{\mathbf{p}}| - E}, \quad (12.6)$$

где  $I = \sum_{p'}' c_{p'}$ , штрих означает суммирование в слое, указанном в (12.5).

Ещё раз интегрируя по этому слою, получаем дисперсионное соотношение на  $E$ :

$$-\frac{1}{\lambda} = \sum_{p'}' \frac{1}{E - 2|\xi_{p'}|}. \quad (12.7)$$

Физический смысл полученного соотношения вполне ясен: решение (12.7) таково, что спектр возбуждений «плотно» заполняет область  $E > 0$ . Но есть и одно связанное состояние с отрицательной энергией  $E = -2\Delta$ . Здесь мы для удобства ввели «щель»  $\Delta$  – энергию связи на один электрон. Заменяя сумму (12.7) на интеграл с плотностью состояний по импульсу  $\nu_F g_F / 2$ , где  $g_F = g(\varepsilon_F) = p_F m / \pi^2 \hbar^3$  – плотность электронных состояний по энергии в нашем узком слое вблизи уровня Ферми, получаем

$$1 = \frac{1}{4} \lambda g_F \int_{-\hbar\omega_D}^{+\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{|\xi| + \Delta} \approx \frac{\lambda g_F}{2} \ln \frac{\hbar\omega_D}{\Delta}. \quad (12.8)$$

Множитель  $1/2$  возник из-за того, что мы суммируем по состояниям одной квазичастицы из пары, у которой проекция спина задана, в то время как введенная выше  $g_F$  учитывает обе проекции спина. Здесь мы учли, что  $\hbar\omega_D \gg \Delta$ , а плотность состояний по импульсам отличается на множитель  $\nu_F$  от энергетической плотности состояний. Для «щели»  $\Delta$ , половины энергии связи куперовской пары, получаем

$$\Delta = \hbar\omega_D e^{-\frac{2}{\lambda g_F}}. \quad (12.9)$$

Таким образом, ферми-жидкость проявляет неустойчивость относительно образования связанных пар квазичастиц при сколь угодно слабом притяжении вблизи поверхности Ферми (теорема Купера). Ниже мы увидим, что точное выражение для щели в два раза больше (12.9). Отличие связано с тем, что в приведенном рассмотрении пара возникла на фоне неперестроенного состояния ферми-сферы. Полученное выражение дает правильный порядок ответа. Для типичных сверхпроводников  $\lambda g_F \approx 0.3$ ,  $\hbar\omega_D \approx 300$  К из (12.9) получаем  $\Delta \approx 10$  К.

Отметим также, что выражение (12.9) нельзя разложить в ряд по степеням малого параметра  $\lambda g_F \ll 1$ , поскольку он входит в знаменатель показателя экспоненты. Таким образом, значение  $\lambda = 0$  является *существен-*

ной особой точкой функции (12.9). Неаналитичность полученного выражения означает, что любые попытки «уловить» этот эффект по теории возмущений в виде ряда по малому параметру  $\lambda g_F \ll 1$  обречены на неудачу. С другой стороны, из квантовой механики известно, что в «мелкой» 3D-яме уровня (связанного состояния) нет. «Мелкость» ямы измеряется числом Борна  $\mathcal{B} \approx ma^2 U_0 / \hbar \ll 1$ . Уровень появляется только при  $\mathcal{B} \approx 1$ , когда глубина ямы  $U_0$ , а с ней и сила притяжения достаточно велика. При низших размерностях задачи уровень есть всегда: в 1D-яме это  $-E/U_0 = \mathcal{B}/2$ , а в 2D-яме это  $-E/U_0 = \mathcal{B}^{-1} \exp(-2\mathcal{B}^{-1})$ . Последнее выражение совпадает с полученной нами формулой для энергии связи куперовской пары, что указывает на эффективную двумерность движения квазичастиц в паре.

Основное состояние электронной ферми-жидкости устойчиво относительно маленького отталкивания между электронами. Но оно становится неустойчивым, если есть сколь угодно слабое притяжение между квазичастицами вблизи поверхности Ферми. Эта неустойчивость проявляется в образовании связанных состояний фермионов – куперовских пар, которые, в свою очередь, ответственны за сверхпроводимость электронной жидкости, сверхтекучесть  $\text{He}^3$ , сверхтекучесть нейтронных звезд и т. д.

## 5. Размер куперовской пары

Средний размер куперовской пары  $\xi$  есть расстояние, на котором эффективно притяжение между электронами. Возникновение связанного состояния двух электронов с противоположными импульсами и спинами происходит за счет обмена фононами. Если энергия связи на один электрон  $\Delta$ , то возникает неопределенность в его кинетической энергии порядка:

$$\Delta \approx \left| \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \right| \approx v_F \delta p. \quad (12.10)$$

Это связано с тем, что связанное состояние является стационарным, и его энергия определена. Величина же импульса каждого из электронов имеет неопределенность  $\delta p$ . Далее, из соотношения неопределенностей  $\xi \cdot \delta p \approx \hbar$  получаем, что размер квантовой неопределенности в расстоянии между электронами в паре равен

$$\xi \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta}. \quad (12.11)$$

Простая оценка для типичного сверхпроводника  $v_F / c \approx 10^{-2}$ ,  $\Delta \approx 10K$  показывает, что длина когерентности пары  $\xi \approx 2 \cdot 10^{-4}$  см на четыре порядка превышает среднее расстояние между электронами:  $a = n^{-1/3} \approx 2 \cdot 10^{-8}$  см.

Конечно, нельзя принимать  $\xi$  за размер куперовской пары буквально. Длина когерентности означает, что на расстояниях порядка  $\xi$  движение двух электронов происходит скоррелировано, несмотря на то, что между ними расположено множество других электронов. Состояние электронов в металле непрерывно меняется, поэтому постоянно меняются наборы пар. В то же время, если состояние одного из электронов пары изменилось под действием внешних сил, то это сразу же скажется на поведении другого электрона.

На соотношение (12.10) можно посмотреть так же, как на соотношение неопределенностей, связывающее неопределенности импульса центра инерции куперовской пары  $\delta p = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|$  и ее размера  $\xi$ . Поскольку  $2\Delta$  есть энергия связи двух электронов, каждый из которых имеет относительную скорость  $v_F = p_F / m$ , то можно записать

$$\Delta \approx \left| \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} \right| \approx \frac{p_F \delta p}{m}, \quad (12.12)$$

что совпадает с (12.10). Согласно оценке (12.11) размер куперовской пары  $\xi$  превышает среднее расстояние между электронами  $a \approx \hbar / p_F$  в  $\varepsilon_F / T_c$  раз:

$$\frac{\xi}{a} \approx \frac{\varepsilon_F}{T_c}. \quad (12.13)$$

Размер куперовской пары можно оценить также из следующих соображений. В сверхпроводящем состоянии часть электронов объединяются в куперовские пары, образуя бозе-конденсат, описываемый единой когерентной волновой функцией. Остальные электроны пребывают в возбужденных надконденсатных состояниях, спектр которых перестраивается по сравнению со спектром электронов в нормальном металле. Он обладает энергетической щелью:  $\varepsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 (p - p_F)^2}$ . Вдали от ферми-уровня  $v_F |p - p_F| \gg \Delta$  это выражение совпадает с энергетическим спектром электронов нормального металла:  $\varepsilon(p) = v_F |p - p_F|$ . Это значит, что эффект спаривания оказывает влияние только на электроны с импульсами в области шириной  $\delta p \approx \Delta / v_F$ . Соответственно, пространственный масштаб куперовской корреляции составляет  $\xi \approx \hbar / \delta p \approx \hbar v_F / \Delta$ , что совпадает со

сделанной ранее оценкой размера пары. Как отмечалось выше, при  $v_F \approx 10^8$  см/с,  $\Delta \approx 10K$  получается  $\xi \approx 2 \cdot 10^{-4}$  см, то есть размер куперовской пары составляет десятки тысяч межатомных расстояний. Следовательно, пары являются весьма рыхлыми образованиями. Пары проникают друг через друга, их нельзя представлять себе как классический газ частиц, расстояние между которыми больше их размеров. Это, конечно, чисто квантово-механический эффект, так же как и течение газа куперовских пар через решетку без рассеяния (сопротивления). Чтобы подчеркнуть отсутствие здесь классической наглядности, правильнее говорить не о парах, имеющих неопределенный размер, а о парной корреляции между электронами, распространяющейся на определенную длину.

В следующей лекции мы увидим, что длина когерентности  $\xi$  одновременно представляет собой характерный масштаб изменения параметра порядка. В соответствии с представлением о куперовских парах характерное изменение концентрации сверхпроводящих электронов происходит на расстояниях, сравнимых с размером пары. Поэтому длина когерентности в теории Гинзбурга–Ландау это и есть размер пары в модели Бардина–Купера–Шриффера.

## 6. Модель Бардина–Купера–Шриффера

Чтобы подтвердить качественное рассмотрение предыдущих параграфов, необходимо диагонализировать гамильтониан системы. Бардин, Купер и Шриффер (1957) предложили универсальный модельный гамильтониан, который «годится» для любого механизма спаривания фермионных квазичастиц  $\{\hat{a}_{p\sigma}, \hat{a}_{p'\sigma'}^+\} = \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'}$  за счет обмена квантом коллективных бозонных возбуждений любой природы. Гамильтониан Бардина–Купера–Шриффера имеет вид

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_{p\sigma} \xi_p \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma} - \lambda \sum_{pp'} \hat{a}_{p'+}^+ \hat{a}_{p'-}^+ \hat{a}_{p+} \hat{a}_{p-}, \quad (12.14)$$

где  $\sigma = \pm 1$  – проекция спина, а во втором слагаемом суммирование проводится только в узком слое вблизи поверхности Ферми, описанном выше. Это обстоятельство отмечено штрихом во второй сумме (12.14). Ясно, что константа связи  $-\lambda$  играет здесь ту же роль, что и константа отталкивания  $+U_0 / 2V$  в теории сверхтекучести Боголюбова. Двойка в знаменателе константы связи исчезла из-за возможной перестановки спинов. Гамильтониан (12.14) сильно «урезан», взаимодействуют только электроны с противоположными импульсами и спинами. В результате такого упрощения, связанного с выделением наиболее существенного взаимодействия, задачу уда-

ётся исследовать аналитически и «до конца». Это делает модель БКШ популярной в приложении не только к сверхпроводникам, но и к задачам о ядерной материи, нейтронных звёздах, сверхтекучести  $\text{He}^3$  и т. д.

Применим к (12.14) метод диагонализации Боголюбова. Сначала, нужно сообразить, кто в этой задаче будет играть роль частиц «конденсата». Очевидная догадка – куперовские пары. Оператор рождения куперовской пары, очевидно, есть  $\hat{a}_{p,+}^\dagger \hat{a}_{-p,-}^\dagger$ , а её уничтожения –  $\hat{a}_{-p,-} \hat{a}_{p,+}$ . По этому введём для них статистическое усреднение (по основному состоянию при  $T = 0$  и по ансамблю при  $T > 0$ ) и проинтегрируем по слою с притяжением:

$$\begin{aligned}\Delta^* &= \lambda \cdot \sum_{p'} \langle \hat{a}_{p',+}^\dagger \hat{a}_{-p',-}^\dagger \rangle, \\ \Delta &= \lambda \cdot \sum_{p'} \langle \hat{a}_{-p',-} \hat{a}_{p',+} \rangle.\end{aligned}\tag{12.15}$$

Величина  $\Delta$  является, по существу, аналогом  $a_0$  в слабонеидеальном бозе-газе – поэтому и называется «аномальным средним» или параметром порядка сверхпроводящей фазы. Так же как и для сверхтекучести, мы предполагаем, что число куперовских пар, составляющих «конденсат», велико, что и позволяет диагонализировать получившийся гамильтониан:

$$\begin{aligned}\hat{H} - \mu \hat{N} &= \frac{1}{\lambda} |\Delta|^2 + \sum_{p\sigma} \xi_p \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma} + \\ &+ \sum_p \left[ \Delta^* \hat{a}_{p,+} \hat{a}_{-p,-} + \Delta \hat{a}_{-p,-}^\dagger \hat{a}_{p,+}^\dagger \right]\end{aligned}\tag{12.16}$$

преобразованием Боголюбова:

$$\begin{aligned}\hat{b}_{p-} &= u_p \hat{a}_{p-} + v_p \hat{a}_{-p,+}^\dagger, \\ \hat{b}_{p+} &= u_p \hat{a}_{p+} - v_p \hat{a}_{-p,-}^\dagger.\end{aligned}\tag{12.17}$$

Как и раньше, потребуем от этого преобразования каноничности  $\{\hat{b}_{p\sigma}, \hat{b}_{p'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'}$  и диагональности нового гамильтониана. Это однозначно определяет все величины:

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \Omega_0 + \sum_p \varepsilon(p) \left( \hat{b}_{p,+}^\dagger \hat{b}_{p,+} + \hat{b}_{p,-}^\dagger \hat{b}_{p,-} \right),\tag{12.18}$$

$$\Omega_0 = 2 \sum_p \left[ \xi_p v_p^2 - \Delta u_p v_p \right] + \frac{1}{\lambda} \Delta^2,\tag{12.19}$$

$$\varepsilon(p) = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2},\tag{12.20}$$

$$u_{\mathbf{p}}^2, v_{\mathbf{p}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\xi_{\mathbf{p}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{p}}^2 + \Delta^2}} \right). \quad (12.21)$$

В отличие от спектра возбуждений бозевого типа в этом случае не только распределение, но и спектр квазичастиц (12.20) зависит от температуры. Энергия квазичастиц не может быть меньше  $\Delta$ . Другими словами, возбужденные состояния сверхпроводника отделены от основного щелью. Обладая полуцелым спином, квазичастицы должны появляться парами. Поэтому величина связи куперовской пары равна  $2\Delta$ .

Физический смысл коэффициентов преобразования Боголюбова (12.17) таков:  $v_p^2$  вероятность того, что пара состояний  $(\mathbf{p}, -\mathbf{p})$  вблизи поверхности Ферми занята. Соответственно,  $u_p^2$  вероятность того, что эта пара состояний свободна. Это связано с тем, что даже при нулевой температуре распределение электронов около поверхности Ферми размазано в интервале энергий  $\sim \Delta_0$ . Таково основное состояние сверхпроводника при  $T = 0$ .

## 7. Энергия основного состояния сверхпроводника

Подставляя (12.21) в (12.19) для энергии основного состояния сверхпроводника, отсчитанной от энергии заполненной ферми-сферы,  $E_0 = \Omega_0(\Delta_0) - \Omega_0(0)$  при  $T = 0$  получаем

$$E_0 = \frac{1}{2} g_F (\hbar\omega_D)^2 - \frac{1}{2} g_F \hbar\omega_D \Delta_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \right)^2}. \quad (12.22)$$

В естественном для сверхпроводников пределе  $\Delta_0 \ll \hbar\omega_D$  это дает  $E_0 = -g_F \Delta_0^2 / 4$ . Физический смысл полученного выражения таков. Отрицательный знак энергии означает рассмотренную выше куперовскую неустойчивость нормального состояния ферми-газа с притяжением. Более выгодно энергетически сверхпроводящее состояние. Поскольку энергия связи куперовской пары  $2\sqrt{\Delta_0^2 + \xi_{\mathbf{p}}^2}$ , отсюда следует, что основной вклад в энергию основного состояния дает спаривание квазичастиц из узкого слоя шириной  $\sim \Delta_0$  вблизи уровня Ферми. Там имеется  $\sim g_F \Delta_0$  квазичастиц, энергия которых при переходе в сверхпроводящее состояние понижается на величину  $\sim \Delta_0$ . Остальные куперовские пары в силу (12.20) вносят в

(12.22) малый вклад, хотя при нулевой температуре все электроны становятся сверхпроводящими (см. параграф 9 этой лекции).

## 8. Зависимость щели от температуры

Уравнение для щели  $\Delta(T)$  получается самосогласованно из определения (12.15). Действуем так же, как и при определении распределения надконденсатных частиц в бозе-газе (см. лекцию 11). Выражаем операторы  $\hat{a}_{p\sigma}$  через  $\hat{b}_{p\sigma}$  из (12.17) и подставляем в (12.15). С учётом того, что наши квазичастицы, электроны и дырки – фермионы  $\bar{n}_p = \langle \hat{b}_{p+}^\dagger \hat{b}_{p+} \rangle = \langle \hat{b}_{p-}^\dagger \hat{b}_{p-} \rangle = [\exp(\varepsilon(p)/T) + 1]^{-1}$ , получаем

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2} \sum_p \frac{1 + 2\bar{n}_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}}. \quad (12.23)$$

Это уравнение определяет зависимость щели  $\Delta(T)$  от температуры  $T$  (см. приложение 16).

При  $T = 0$  квазичастиц нет  $\bar{n}_p = 0$ . Заменяя в (12.23) сумму на интеграл с плотностью состояний  $v_F g_F / 2$  (см. (12.8)), для щели при нулевой температуре  $\Delta_0$  получаем

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\lambda}{2} \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^2}{v_F} \int_{-\hbar\omega_D}^{+\hbar\omega_D} \frac{d\xi_p}{\sqrt{\xi_p^2 + \Delta_0^2}} = \\ &= \frac{\lambda}{2} \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^2}{v_F} 2 \int_0^{\hbar\omega_D/\Delta_0} \frac{dx}{\sqrt{1+x^2}}. \end{aligned} \quad (12.24)$$

Безразмерный интеграл в (12.24), как известно, равен «длинному логарифму»  $\int dx / \sqrt{1+x^2} = \ln |x + \sqrt{1+x^2}|$ . Если Вам это неизвестно, то его недолго и оценить асимптотически. Действительно, поскольку верхний предел интегрирования в (12.24) велик  $\hbar\omega_D / \Delta_0 \gg 1$ , то  $\int_0^x dx / \sqrt{1+x^2} \propto \int_1^x dx / x \propto \ln |x|$ . Точность этой оценки обусловлена соотношениями  $\Delta_0 \sim T_c \ll \hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$ . Отсюда получаем

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{\lambda g_F}}. \quad (12.25)$$

Мы воспроизвели оценку энергии связи куперовской пары (12.9), уточнив её в два раза. Множитель 2 появился из-за учета перестройки основного состояния (12.22) и энергетического спектра возбуждений (12.20).

При конечных температурах величина щели уменьшается и в точке перехода  $T = T_c$  обращается в ноль  $\Delta = 0$ :

$$1 = \frac{\lambda}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1 - 2\bar{n}_{\mathbf{p}}}{|\xi_{\mathbf{p}}|} = \frac{\lambda g_F}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{+\hbar\omega_D} \frac{d\xi_{\mathbf{p}}}{2\xi_{\mathbf{p}}} \operatorname{th} \frac{|\xi_{\mathbf{p}}|}{2T_c}. \quad (12.26)$$

Здесь мы учли, что при  $T = T_c$  и  $\Delta = 0$  спектр квазичастиц имеет вид  $\varepsilon(p) = |\xi_{\mathbf{p}}|$ , а также  $1 - 2\bar{n}_{\mathbf{p}} = \operatorname{th}(|\xi_{\mathbf{p}}|/2T_c)$ . Таким образом,

$$1 = \frac{\lambda g_F}{2} \int_0^{\hbar\omega_D/2T_c} \frac{\operatorname{th} x}{x} dx. \quad (12.27)$$

Безразмерный интеграл в (12.27) легко оценить, его главная асимптотика при больших  $x \gg 1$  есть  $\int_0^x (\operatorname{th} x / x) dx \approx \int_1^x dx / x = \ln|x|$ . Отсюда получаем для критической температуры  $2T_c \approx \hbar\omega_D \exp(-2/\lambda g_F) = 0,5\Delta_0$ . Это лишь численным множителем отличается от точного расчета, который дает

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi} \Delta_0 \approx 0,57\Delta_0, \quad (12.28)$$

где  $\gamma = 1,78$  – постоянная Эйлера.

## 9. Сколько сверхпроводящих электронов при нулевой температуре?

Газ электронов в сверхпроводнике характеризуется разделением его плотности  $n$  на нормальную  $n_n$  и сверхтекучую  $n_s$  части. Величину нормальной плотности, переносящей импульс, мы уже вычислили в прошлой лекции. Заменяя в (11.23) бозевскую функцию распределения квазичастиц на фермиевскую и умножая на 2 с учетом спина электронов, получаем

$$\rho_n = -\frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{dn_F}{dp} p^4 dp. \quad (12.29)$$

Поскольку интеграл (12.29) «набирается» в окрестности импульса Ферми  $p \approx p_F$ , его можно представить приближенно в виде

$$\rho_n = -\frac{p_F^4}{3\pi^2 \hbar^3 v_F} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dn_F}{d\varepsilon} d\xi. \quad (12.30)$$

Полная же плотность электронного газа  $\rho = \rho_n + \rho_s$  равна  $\rho = mN/V = p_F^3 m / 3\pi^2 \hbar^3$ . Таким образом, плотность нормальной компоненты равна

$$\frac{\rho_n}{\rho} = -2 \int_0^{+\infty} \frac{dn_F}{d\varepsilon} d\xi. \quad (12.31)$$

Интеграл в правой части (12.31) определяется температурной зависимостью щели  $\Delta(T)$ . Дифференцируя (12.23) по  $T$  и подставляя в (12.31), получаем

$$\frac{\rho}{\rho_n} = 1 - \frac{d \ln T}{d \ln \Delta}. \quad (12.32)$$

Из (12.32) следует важный вывод. При  $T \rightarrow 0$  плотность нормальной компоненты обращается в ноль  $\rho_n \rightarrow 0$ .

Это значит, что с точки зрения переноса массы и заряда при нулевой температуре все электроны становятся сверхпроводящими. Действительно, поскольку  $\rho_{n,s} = mn_{n,s}$  и  $n = n_s + n_n$ , то  $n_s(0) = n$ . Тот же вывод можно получить из (12.32), представленный в форме

$$\frac{\rho_s}{\rho} = -\frac{d \ln T}{d \ln(\Delta/T)}. \quad (12.33)$$

## 10. Критический ток

Более точное разложение (12.22) вблизи точки перехода  $T = T_c$  позволяет получить зависимость  $\Delta(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$ . Из (12.15) видно, что щель  $\Delta$  пропорциональна оператору уничтожения куперовских пар, что означает  $\Delta^2 \sim n_s$ . Это позволяет оценить температурную зависимость критического  $j_c$  тока от температуры  $T$ . В соответствии с критерием сверхтекучести для куперовских пар со спектром (12.20), их критическая скорость  $v_c = \Delta / p_F$ . Это значит, что при скоростях, больших  $v_c$ , пары утрачивают свойство сверхтекучести и разваливаются. Поэтому плотность критического тока  $j_c = en_s v_c \sim \Delta^3 \sim (T_c - T)^{3/2}$  еще называют *током распаривания*.

При типичных значениях параметров  $n_s \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta \approx 5 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_F \approx 5 \text{ эВ}$  величина *тока распаривания* составляет  $j_s \approx 10^7 \text{ А/см}^2$ .

## 11. Термодинамика сверхпроводника

При низких температурах число возбуждений в сверхпроводнике велико. Термодинамика любой системы вблизи основного состояния определяется считалочкой: *каков спектр возбуждений, такова и теплоёмкость*. Для спектра с щелью  $\Delta$  при  $T \ll T_c$  получается экспоненциальная зависимость теплоемкости  $C_s \sim \exp(-\Delta/T)$ . Такая зависимость является типичной при наличии щели в спектре возбуждений. Покажем это на примере числа квазичастиц в сверхпроводнике. Полное равновесное число квазичастиц равно

$$N(T) = \int_0^{\infty} \frac{g_s V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3 \left( e^{\frac{\varepsilon(p)}{T}} + 1 \right)}, \quad (12.34)$$

где  $\varepsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 (p - p_F)^2}$ ,  $g_s = 2s + 1 = 2$  – кратность вырождения по спину. Поскольку  $T \ll \Delta$ , экспонента велика по сравнению с единицей; а поскольку  $\sqrt{T\Delta} \ll v_F p_F$ , интеграл (12.34) «набирается» в узкой  $|p - p_F| \approx \sqrt{T\Delta}/v_F \ll p_F$  области около  $p_F$ . С экспоненциальной точностью  $\exp(-\Delta/T) \ll 1$  получаем

$$N(T) \approx \frac{8V\pi p_F^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp' e^{-\frac{v_F^2 p'^2}{2T\Delta}} = \frac{8V\pi p_F^2 \sqrt{2\Delta}}{(2\pi\hbar)^3 v_F} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{T}} \propto e^{-\frac{\Delta}{T}}. \quad (12.35)$$

Число квазичастиц экспоненциально мало, поэтому предэкспоненциальный множитель можно не выписывать. Теперь вычислим энергию квазичастиц:

$$E(T) = \int_0^{\infty} \frac{g_s V 4\pi p^2 dp \varepsilon(p)}{(2\pi\hbar)^3 \left( e^{\frac{\varepsilon(p)}{T}} + 1 \right)}. \quad (12.36)$$

Учитывая отмеченные выше приближения, получаем

$$E(T) \approx \frac{8V\pi p_F^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_0^{\infty} \left( \Delta + \frac{v_F^2 (p - p_F)^2}{2\Delta} \right) e^{-\frac{v_F^2 (p - p_F)^2}{2T\Delta}}. \quad (12.37)$$

Поскольку интеграл «набирается» в узкой окрестности  $|p - p_F| \ll \sqrt{T\Delta} / v_F \ll p_F$ , вторым слагаемым в (12.37) можно пренебречь:

$$E(T) \approx \frac{8V\pi p_F^2 \sqrt{2\pi\Delta}^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 v_F} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{T}}. \quad (12.38)$$

Учитывая крайнюю малость экспоненты, предэкспоненциальный множитель можно не удерживать. Для теплоемкости это дает

$$C_s(T) \propto e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (12.39)$$

типичную экспоненциальную зависимость теплоемкости для спектра возбуждений со щелью.

При температуре перехода теплоемкость испытывает скачок. Модель Бардина–Купера–Шриффера предсказывает для него значение  $(C_s - C_n) / C_s = 1.43$ .

## 12. Контрольные вопросы к лекции 12

1. Фазовым переходом какого рода является сверхпроводящий переход?
2. Запишите выражение для спектра возбуждений  $\varepsilon(p)$  в модели Бардина–Купера–Шриффера.
3. Какова связь между энергетической щелью  $\Delta(0)$  и критической температурой сверхпроводника  $T_c$ ?
4. Как зависит от константы взаимодействия  $\lambda$  энергетическая щель  $\Delta(0)$  при нулевой температуре? Аналитична ли эта зависимость?
5. Чему равна энергия связи куперовской пары при константе взаимодействия  $\lambda$ ?
6. Как связаны энергетическая щель  $\Delta$  и концентрация сверхпроводящих электронов  $n_s$ ?
7. Как зависит от температуры энергетическая щель сверхпроводника  $\Delta(T)$  вблизи точки перехода  $T_c$ ?
8. Как зависит от температуры  $T$  критический ток  $j_c(T)$  сверхпроводника вблизи точки перехода  $T_c$ ?
9. Как зависит от температуры  $T$  критическое магнитное поле  $\mathcal{H}_c(T)$  сверхпроводника вблизи точки перехода  $T_c$ ?
10. Как зависит от температуры  $T$  теплоемкость сверхпроводника  $C_s(T)$  ниже точки перехода  $T_c$ ?

### 13. Задачи к лекции 12

1. **Теплоемкость квазичастиц.** Элементарные возбуждения системы являются фермионами и имеют «спектр со щелью»:  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 (p - p_F)^2}$ ,  $\Delta \ll p_F^2 / 2m$ . Оцените низкотемпературный  $T \ll \Delta$  вклад этих квазичастиц в теплоемкость  $C(T)$  и их равновесное число  $N(T)$ .
2. **Ток распаривания.** Найдите зависимость критического тока сверхпроводника (тока распаривания)  $j_c(T)$  от температуры  $T$  вблизи точки перехода  $T_c$ . Воспользуйтесь критерием сверхтекучести куперовских пар.
3. **Щель и температура перехода.** Вычислите величину энергетической щели сверхпроводника  $\Delta(0)$  при нулевой температуре  $T = 0$  и температуру сверхпроводящего перехода  $T_c$  в модели Бардина–Купера–Шриффера. Константа связи  $\lambda$ , частота Дебая  $\omega_D$ .
4. **Какой спектр, такая и теплоемкость.** Оцените теплоемкость сверхпроводника  $C(T)$  при низких температурах  $T \ll \Delta(0)$  в модели Бардина–Купера–Шриффера.
5. **Размер куперовской пары.** Используя модель Бардина–Купера–Шриффера, оцените размер куперовской пары  $\xi$  в сверхпроводнике с энергией Ферми  $\varepsilon_F$  и критической температурой  $T_c$ . Как этот размер связан с длиной когерентности в теории Гинзбурга–Ландау?
6. **Критический ток сверхпроводника.** Теория Бардина–Купера–Шриффера предсказывает, что спектр квазичастиц в сверхпроводнике имеет вид:  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 (p - p_F)^2}$ . Запишите критерий сверхтекучести Ландау для куперовских пар этих квазичастиц. Найдите критическую скорость их распаривания  $v_c$ . Примите во внимание, что  $\Delta \ll v_F p_F$ . Теория БКШ предсказывает, что плотность сверхпроводящих электронов  $n_s \sim \Delta^2$ , а энергетическая щель вблизи температуры перехода  $\Delta \sim \sqrt{T_c - T}$ . Основываясь на этом, предскажите температурную зависимость критической плотности тока  $j_c(T)$  в этой области температур.
7. **Число куперовских пар при нулевой температуре.** Вычислите энергию основного состояния  $E_0$  (12.15). Покажите, что выигрыш в энер-

гии сверхпроводящего состояния  $E_n - E_s$  обусловлен энергией конденсации куперовских пар. Оцените число куперовских пар при нулевой температуре.

8. **Модель Бардина–Купера–Шриффера.** Определите скачок теплоемкости при  $T = T_c$  и плотность сверхпроводящих электронов  $n_s(T)$  в предельных случаях  $T \ll T_c$  и  $T \leq T_c$ .

# ЛЕКЦИЯ 13. Теория сверхпроводимости Гинзбурга-Ландау

В действительности всё обстоит  
не так, как на самом деле.  
*Станислав Ежи Лец*

1. Параметр порядка сверхпроводника. 2. Функционал Гинзбурга–Ландау. 3. Уравнения Гинзбурга–Ландау. 4. Длина когерентности и лондонская глубина проникновения. 5. Эффект Мейсснера. 6. Квантование потока. 7. Энергия границы раздела между сверхпроводящей и нормальной фазами. 8. Абрикосовский вихрь. 9. Верхнее и нижнее критическое магнитное поле. 10. Связь  $a$ ,  $b$  и  $c$  с микроскопическими параметрами сверхпроводника. 11. Критерий применимости теории Гинзбурга–Ландау. 12. Флуктуационная теплоемкость сверхпроводника.

## 1. Параметр порядка сверхпроводника

Теория Бардина–Купера–Шриффера удачно описывает спектр возбуждений и термодинамику сверхпроводника, но становится громоздкой и неудобной при описании его электродинамики. Для этих целей гораздо более адекватной и эвристически ценной оказалась феноменологическая теория Гинзбурга–Ландау, созданная задолго (1950) до теории Бардина–Купера–Шриффера. Эта теория является частным случаем общей теории среднего поля и обладает огромной предсказательной силой.

Теория Гинзбурга–Ландау основывается на смелом эвристическом предположении: сверхпроводящий переход описывается параметром порядка, которым в данном случае является конденсатная волновая функция куперовских пар  $\Psi(\mathbf{r})$ . Так же как и для бозе-конденсата (см. лекцию 11), она едина для всех куперовских пар сверхпроводника. Кроме того, она пропорциональна комплексной энергетической щели или «аномальному среднему»  $\Delta$ . Действительно, выше мы видели (12.11), что щель пропорциональна среднему от оператора уничтожения куперовской пары  $|\Delta| \sim \sqrt{n_s}$ . В самом простом случае изотропного сверхпроводника (кубической симметрии решётки) удобно выбирать нормировку  $\Psi(\mathbf{r})$  на плотность сверхпроводящих электронов  $n_s$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{n_s}{2}} e^{i\phi}. \quad (13.1)$$

Таким образом, параметром порядка является комплексное число  $\Psi(\mathbf{r})$ , квадрат модуля которого представляет собой концентрацию куперовских пар  $|\Psi_0|^2 = n_s / 2$ . Параметр порядка двухкомпонентен. Это представление верно вблизи точки перехода, когда применима теория среднего поля. Вблизи нуля температур все электроны становятся сверхпроводящими, а число куперовских пар описывается микроскопической теорией (см. лекцию 12).

## 2. Функционал Гинзбурга–Ландау

Применим теорию среднего поля к сверхпроводящему переходу в присутствии магнитного поля. Вблизи температуры перехода  $\Psi$  и  $\nabla\Psi$  малы, и  $\Omega$  - потенциал, как обычно, может быть разложен в ряд. Нужно только учесть два обстоятельства. Во-первых, следует добавить кинетическую энергию сверхпроводящих электронов; плотность кинетической энергии в квантовой механике может быть представлена как  $|(-i\hbar\nabla - e\mathcal{A}/c)\Psi|^2 / 2m$ . Во-вторых, следует добавить энергию магнитного поля; ее плотность равна  $\mathcal{B}^2 / 8\pi$ . В общем случае  $\Psi(\mathbf{r})$  и  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$  распределения по образцу неоднородны, и  $\Omega$  - потенциал становится функционалом  $\Omega_s = \Omega_s[\Psi(\mathbf{r}), \mathcal{A}(\mathbf{r})]$ . Итак,

$$\Omega_s[\Psi(\mathbf{r}), \mathcal{A}(\mathbf{r})] = \Omega_n + \int [\alpha |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{4m} | -i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c} \mathcal{A}\Psi |^2 + \frac{(\nabla \times \mathcal{A})^2}{8\pi}] dV. \quad (13.2)$$

Здесь, как обычно,  $\alpha = a(T - T_c)$ ,  $a$  и  $b$  положительны и мы заранее учли, что носителями заряда являются куперовские пары с  $m \rightarrow 2m$ ,  $e \rightarrow 2e$ . Здесь и далее мы полагаем  $e = -|e|$ .

В однородном случае  $\Psi(\mathbf{r}) = \text{const}$  в отсутствие поля внутри образца ( $\mathcal{B} = 0$ ) функционал (13.2) превращается в обычную функцию. Минимизация этой функции,  $\Omega$  - потенциала, как и ранее (см. лекцию 10), даёт

$$|\Psi_0|^2 = \begin{cases} -\frac{a(T - T_c)}{b}, & T < T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (13.3)$$

Это позволяет найти концентрацию сверхпроводящих электронов  $|\Psi_0|^2 = n_s / 2$ . Например, при нулевой температуре  $n_s = n$  получаем оценку

$$n_s = 2aT_c / b. \quad (13.4)$$

Далее, «выигрыш» в энергии сверхпроводящей фазы в отсутствие внешнего поля  $\Omega_n - \Omega_s (\mathcal{H} = 0) = V\alpha^2 / 2b$  может быть скомпенсирован «проигрышем» энергии из-за помещения образца во внешнее магнитное поле  $\Omega_s (\mathcal{H}) - \Omega_s (\mathcal{H} = 0) = V\mathcal{H}^2 / 8\pi$ . Действительно, поскольку в силу эффекта Мейсснера  $\mathbf{B} = 0$  сверхпроводник – идеальный диамагнетик  $\mathcal{M} = -\mathcal{H} / 4\pi$ , то плотность его дополнительной энергии из-за поля равна  $-V \int_0^{\mathcal{H}} \mathcal{M} d\mathcal{H} = \mathcal{H}^2 / 8\pi$ . Это дает величину термодинамического критического поля:

$$\mathcal{H}_c^2 = \frac{4\pi a^2 (T - T_c)^2}{b}. \quad (13.5)$$

И, наконец, выигрыш энергии сверхпроводящей фазы (например, в отсутствие поля) мы можем рассматривать как энергию конденсации куперовских пар. Поскольку энергия пары  $2\Delta$ , а образуются они из электронов, расположенных в слое толщиной  $\Delta \ll \varepsilon_F$  вблизи энергии Ферми  $\varepsilon_F$ , то  $\alpha^2 / 2b = 2\Delta^2 n / \varepsilon_F$ . Здесь явно предполагается, что при  $T = 0$  все электроны сверхпроводящие  $n_s = n$  (см. лекцию 12). Это позволяет при нулевой температуре получить еще одно соотношение между коэффициентами функционала (13.2)  $a$  и  $b$ :

$$a^2 / b = 4\Delta_0^2 n / \varepsilon_F T_c^2 \approx n / \varepsilon_F. \quad (13.6)$$

Таким образом, из (13.4) и (13.6) получаем выражения для коэффициентов разложения (13.2)  $a \approx T_c / \varepsilon_F$  и  $b \approx T_c^2 / n\varepsilon_F$  через микроскопические параметры сверхпроводника.

### 3. Уравнения Гинзбурга-Ландау

В общем случае распределения  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$  и  $\Psi(\mathbf{r})$  в образце неоднородны и  $\Omega$ -потенциал становится функционалом. Чтобы найти его минимум нужно проварьировать (13.2) по  $\Psi^*(\mathbf{r})$ ,  $\Psi(\mathbf{r})$  и  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ . Варьирование производится так, что вариации независимых переменных на границе образца обращаются в ноль  $\delta\Psi|_s = \delta\mathcal{A}|_s = 0$ . Варьировать по  $\Psi^*(\mathbf{r})$ ,  $\Psi(\mathbf{r})$  можно независимо, потому что у комплексного числа две «степени свободы». В первом случае получаем

$$\begin{aligned} \delta\Omega_s = \int dV \left[ \alpha\Psi \delta\Psi^* + b|\Psi|^2 \delta\Psi^* + \right. \\ \left. + \frac{1}{4m} \left( i\hbar\nabla\delta\Psi^* - \frac{2e}{c} \mathcal{A}\delta\Psi^* \right) \left( -i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c} \mathcal{A}\Psi \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Для того чтобы избавиться от слагаемого типа  $\mathbf{C}\nabla\delta\Psi^*$ , (13.7) нужно проинтегрировать по частям и воспользоваться теоремой Гаусса:

$$\int \mathbf{C}\nabla\delta\Psi^* dV = -\int \delta\Psi^* \nabla\mathbf{C} dV + \int \delta\Psi^* \mathbf{C} dS. \quad (13.8)$$

Тогда, в преобразованном уравнении (13.7) интеграл по объёму дает первое уравнение Гинзбурга–Ландау, а интеграл по поверхности – граничное условие к нему:

$$\alpha\Psi + b\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m} \left( i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} \mathcal{A} \right)^2 \Psi = 0, \quad (13.9)$$

$$\left( i\hbar\nabla\Psi + \frac{2e}{c} \mathcal{A}\Psi \right)_s \bar{n} = 0. \quad (13.10)$$

Граничное условие (13.10) означает, что сверхпроводящий ток через границу сверхпроводника равен нулю.

Действуя аналогично, варьируем (13.2) по  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} \delta\Omega_s = \int dV \left[ \frac{1}{4m} \left( -\frac{2e}{c} \Psi^* \delta\mathcal{A} \right) \left( -i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c} \mathcal{A}\Psi \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4m} \left( i\hbar\nabla\delta\Psi^* - \frac{2e}{c} \mathcal{A}\delta\Psi^* \right) \left( -\frac{2e}{c} \Psi \delta\mathcal{A} \right) + \frac{\nabla \times \mathcal{A} \cdot \nabla \times \delta\mathcal{A}}{4\pi} \right] = 0. \end{aligned} \quad (13.11)$$

С помощью соотношения

$$\mathcal{A} \cdot (\nabla \times \mathcal{B}) = \mathcal{B} \cdot (\nabla \times \mathcal{A}) - \nabla \cdot (\mathcal{A} \times \mathcal{B}) \quad (13.12)$$

объемный интеграл от последнего слагаемого в (13.11) приводится к виду

$$\int dV \nabla \times \mathcal{A} \cdot \nabla \times \delta\mathcal{A} = \int dV \delta\mathcal{A} \cdot \nabla \times \nabla \times \mathcal{A} - \int dS \delta\mathcal{A} \cdot \nabla \times \mathcal{A}. \quad (13.13)$$

Поверхностный интеграл в (13.13) равен нулю, поскольку вариация векторного потенциала на границах образца обращается в ноль  $\delta\mathcal{A}|_s = 0$ . Окончательно из (13.11) получаем второе уравнение Гинзбурга–Ландау:

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \mathcal{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s, \\ \mathbf{j}_s = -\frac{ie\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{2e^2}{mc} |\Psi|^2 \mathcal{A}. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Ничего иного получиться и не могло. Поскольку функционал (13.2) записан по правилам квантовой механики и электродинамики, то мы и получили нелинейное уравнение Шредингера (13.9) и уравнение Максвелла (13.14) с квантово-механической плотностью тока. Специфика сверхпроводимости заключается в том, что уравнение (13.9) нелинейно из-за фазового перехода, а ток (13.14) переносится именно сверхпроводящими электронами.

Важно отметить, что варьирование (13.11) производилось при фиксированном на границе векторном потенциале  $\mathcal{A}$ . Это значит, что  $\Omega$ -потенциал (13.2) задан в переменных  $T, V, \mu, B$ , а уравнения Гинзбурга–Ландау (13.9), (13.14) сформулированы не для напряженности  $\mathcal{H}$ , а именно для магнитного поля  $\mathcal{B} = \nabla \times \mathcal{A}$ .

#### 4. Длина когерентности и лондоновская глубина проникновения

Раз есть два уравнения (13.9) и (13.14), то в них есть два характерных масштаба длины, на которых существенно изменяются  $\Psi$  и  $\mathcal{A}$ . Характерный масштаб в квадрате стоит при старшей производной в уравнениях (13.9), (13.14). Это длина когерентности  $\xi$  и лондоновская глубина проникновения магнитного поля  $\lambda$  соответственно:

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{4ma(T_c - T)}, \quad (13.15)$$

$$\lambda^2 = \frac{mc^2 b}{8\pi e^2 a(T_c - T)}. \quad (13.16)$$

Длина когерентности  $\xi$  по порядку величины совпадает с размером куперовской пары, введенным в предыдущей лекции. Действительно, на границе раздела сверхпроводника с вакуумом параметр порядка  $\Psi$  должен уменьшаться до нуля на масштабе  $\xi$ . Это происходит потому, что куперовские пары не могут «выглянуть» из сверхпроводника в вакуум больше, чем на свой размер  $\xi$ . Лондоновская глубина проникновения  $\lambda$  определяет толщину приповерхностного слоя, по которому текут мейснеровские токи, экранирующие сверхпроводник от внешнего магнитного поля.

Видно, что вблизи фазового перехода  $\xi, \lambda \sim (T_c - T)^{-1/2}$  эти масштабы неограниченно возрастают. Для безразмерного параметра порядка

$\psi = \Psi / \Psi_0$ , где  $\Psi_0$  параметр порядка в глубине образца (12.3), уравнения Гинзбурга–Ландау можно записать как ( $\psi = |\psi| e^{i\phi}$ ):

$$\xi^2 \left( i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathcal{A} \right)^2 \psi - \psi + \psi |\psi|^2 = 0 \quad (13.17)$$

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathcal{A} + |\psi|^2 \mathcal{A} = \frac{-\Phi_0}{2\pi} |\psi|^2 \nabla \phi, \quad (13.18)$$

где  $\Phi_0 = \pi \hbar c / e = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$  – квант магнитного потока. Важно отметить, что этот квант потока в два раза меньше выведенного в лекции 8. Из уравнений Гинзбурга–Ландау следуют важнейшие проявления сверхпроводимости: *эффект Мейсснера*, *квантование потока* и *существование вихрей Абрикосова*.

## 5. Эффект Мейсснера

«Возьмём» ротор от обеих частей (13.18). Тогда, с учётом  $\nabla \times \mathcal{A} = \mathcal{B}$ ,  $\nabla \cdot \mathcal{B} = 0$ , достаточно глубоко «в теле» сверхпроводника, где  $|\psi|^2 = 1$  получаем уравнение Лондонов:  $\lambda^2 \cdot \nabla^2 \mathcal{B} - \mathcal{B} = 0$ . Из этого уравнения видно, что внешнее поле экспоненциально затухает вглубь сверхпроводника:  $\mathcal{B} = \mathcal{B}_0 \exp(-z / \lambda)$  на глубину  $\lambda$ , что и является основанием для её наименования.

Возникновение эффекта Мейсснера связано со спонтанным нарушением симметрии при  $T < T_c$  и калибровочной инвариантности  $\Omega$ -потенциала сверхпроводника. Он совершенно аналогичен эффекту Хиггса возникновения массы  $m$  у частицы при спонтанном нарушении симметрии теории. Подобно тому, как кулоновский потенциал безмассовых частиц заменяется юкавским потенциалом массивных частиц с конечным радиусом действия  $\lambda \sim m^{-1}$ , в сверхпроводнике ниже точки перехода магнитное поле экспоненциально «зрезается» мейсснеровскими токами на масштабе лондоновской глубины проникновения  $\lambda$ .

## 6. Квантование потока

Выражение для сверхпроводящего тока (13.14) удобно представить в виде

$$j_s = \frac{-c |\psi|^2}{4\pi \lambda^2} \left( \frac{\Phi_0}{2\pi} \nabla \phi + \mathcal{A} \right). \quad (13.19)$$

Рассмотрим топологически неодносвязный образец – сверхпроводник с дыркой, в которой «заморожен» некоторый магнитный поток. Этот поток создаётся сверхпроводящими токами, текущими по внутренней поверхности полости. Чтобы вычислить этот замороженный поток, возьмем контур, охватывающий дырку и проходящий глубоко ( $\gg \lambda$ ) в объём сверхпроводника, где  $|\psi|^2 = 1$  и  $\mathbf{j}_s = 0$ . Проинтегрируем по этому контуру обе части (12.19):

$$\frac{\Phi_0}{2\pi} \oint \nabla \phi \cdot d\mathbf{l} = \oint \mathcal{A} \cdot d\mathbf{l}. \quad (13.20)$$

Квантовая механика требует однозначного определения  $\psi(\mathbf{r})$  в каждой точке пространства как комплексного числа. На это указывают эксперименты по интерференции волновой функции и эффект Ааронова–Бома. Это значит, что  $\oint \nabla \phi \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n$ , где  $n = 0, 1, \dots$  (см. приложение 25). Таким образом, магнитный поток в дырке квантован и содержит лишь целое число квантов потока:  $\Phi = n\Phi_0$  (Лондон, 1954). Экспериментальное обнаружение квантования магнитного потока (Дивер, Фаирбэнк, 1961) позволило измерить  $\Phi_0$  и подтвердить, что переносчики тока в сверхпроводнике имеют заряд  $2e$ .

## 7. Энергия границы раздела между сверхпроводящей и нормальной фазами

Выше мы видели, что термодинамическое критическое магнитное поле  $\mathcal{H}_c$  определяется, коэффициентами разложения  $\Omega$ -потенциала (13.3), а значит может быть выражено через характерные длины  $\xi$  (13.15) и  $\lambda$  (13.16):

$$\mathcal{H}_c = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda\xi}. \quad (13.21)$$

Однако, критическое магнитное поле (13.21) оказывается не единственным. Наличие двух характерных длин в задаче показывает, что сверхпроводники бывают двух сортов: I ( $\lambda < \xi$ ) и II ( $\lambda > \xi$ ) рода. И в зависимости от рода они по-разному реагируют на внешнее магнитное поле. Это происходит потому, что энергия единицы площади границы раздела (поверхностное натяжение) между сверхпроводящей и нормальной фазами  $\sigma$

у сверхпроводников I рода положительна  $\sigma > 0$ , а у сверхпроводников II рода отрицательна  $\sigma < 0$ . Рассмотрим это подробнее.

Пусть плоская вертикальная  $NS$ -граница разделяет фазы так, что слева нормальная, а справа сверхпроводящая. Поскольку  $NS$ -граница покоится, фазы находятся в равновесии; это значит, что параллельное границе магнитное поле равно термодинамическому критическому полю  $\mathcal{H}_c$ . Посмотрим, как изменяется объемная плотность энергии вглубь сверхпроводника. Благодаря наличию упорядоченных сверхпроводящих электронов она падает на  $\mathcal{H}_c^2 / 8\pi$  на масштабе  $\sim \xi$ . В то же время меисснеровские токи создают намагниченность, уничтожающую внутреннее магнитное поле, что приводит к увеличению плотности свободной энергии на эти же  $\mathcal{H}_c^2 / 8\pi$  на масштабе  $\sim \lambda$ . Поскольку поверхностное натяжение  $\sigma$  – это интеграл от плотности энергии по поперечной координате  $z$ , то ясно, что  $\sigma \approx (\mathcal{H}_c^2 / 8\pi)(\xi - \beta\lambda)$ . Здесь  $\beta \approx 1$  число порядка единицы, более точный расчёт показывает, что  $\beta = \sqrt{2}$ . Таким образом, в сверхпроводниках II рода ( $\xi / \lambda < \sqrt{2}$ ) при определённых условиях может быть выгодно возникновение смешанного состояния, когда соседствуют области сверхпроводящей и нормальной фазы. Это смешанное состояние связано с образованием квантовых вихрей, аналогичных рассмотренным в предыдущей лекции 12 сверхтекучим вихрям.

## 8. Абрикосовский вихрь

Итак, сверхпроводнику с отрицательной поверхностной энергией выгодно в определённом интервале полей перейти в смешанное состояние, частично пропуская через себя магнитный поток. Это происходит благодаря возникновению абрикосовских вихрей.

Одиночный вихрь представляет собой узкий ( $\xi \ll \lambda$ ) нормальный «кор», вокруг которого текут незатухающие токи на масштабе  $\sim \lambda$ . Тогда всюду вне «кора» можно считать  $|\psi|^2 = 1$  и из (13.18) получаем

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \frac{-\Phi_0}{2\pi} \nabla \phi - \mathbf{A} \quad (13.22)$$

или, взяв ещё раз ротор от обеих частей:

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} - \mathbf{B} = \frac{-\Phi_0}{2\pi} \nabla \times \nabla \phi. \quad (13.23)$$

В любой точке  $\perp$  вихрю плоскости, кроме центра вихря,  $\nabla \times \nabla \phi = 0$ , в самом же центре находится особая точка. Чтобы найти эту особенность, вычислим

$$\oint d\mathbf{S} \cdot \nabla \times \nabla \phi = \oint \nabla \phi d\mathbf{l} = 2\pi n, \quad (13.24)$$

где  $n$  – целое число. Отсюда следует, что  $\nabla \times \nabla \phi = 2\pi \delta_2(\mathbf{r})$ . Поскольку самой низкой энергией обладает вихрь с  $n = 1$ , то наше уравнение (13.23) выглядит как

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} + \mathbf{B} = \Phi_0 \delta_2(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z, \quad (13.25)$$

где  $\mathbf{e}_z$  – единичный орт оси  $z$ , а  $\delta_2(\mathbf{r})$  – двумерная дельта-функция. Проинтегрируем (13.25) по поверхности, натянутой на круговой контур радиуса  $r$ , перпендикулярной вихрю:

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} + \lambda^2 \oint \nabla \times \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \Phi_0. \quad (13.26)$$

Если  $r \gg \lambda$ , то сверхпроводящими токами  $\mathbf{j}_s = (c/4\pi)\nabla \times \mathbf{B}$  и вторым интегралом здесь можно пренебречь. Это значит, что полный поток через вихрь равен  $\Phi_0$ . Если  $\xi < r \ll \lambda$ , то пренебречь можно первым интегралом в (13.26). Учитывая, что для  $\mathbf{B} = (0, 0, \mathcal{B}(r))$  ротор поля вращается по кругу в плоскости  $(x, y)$  и равен  $-d\mathcal{B}/dr$ , из (13.24) получаем  $\mathcal{B}(r) = (\Phi_0/2\pi\lambda^2)\ln(1/r) + \text{const}$ . В этом приближении поле обращается в ноль при  $r = \lambda$ , так что  $\mathcal{B}(r) = (\Phi_0/2\pi\lambda^2)\ln(\lambda/r)$ . Это выражение справедливо вплоть до «кора» вихря  $r = \xi$ , так что поле в центре вихря с логарифмической точностью равно

$$\mathcal{B}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi}. \quad (13.27)$$

## 9. Верхнее и нижнее критические магнитные поля

Таким образом, у сверхпроводников II рода разрушение сверхпроводимости магнитным полем происходит в два этапа. По сложившейся традиции будем считать, что образец представляет собой длинный, вытянутый вдоль поля цилиндр. Тогда из равенства тангенциальных составляющих внешней  $\mathcal{H}'_0$  и внутренней  $\mathcal{H}$  напряженностей следует, что внешнее поле задает внутри сверхпроводника величину именно напряженности магнитного поля  $\mathcal{H}$ .

Если внешнее магнитное поле меньше нижнего критического поля  $\mathcal{H}_{c1}$ , то сверхпроводник ведёт себя так же, как и сверхпроводник I рода, обнаруживая идеальный диамагнетизм (полный эффект Мейсснера,  $\mathcal{M} = -\mathcal{H} / 4\pi$ ). Выше  $\mathcal{H}_{c1}$  становится выгодным проникновение с поверхности вглубь образца вихрей Абрикосова, которые образуют в материале устойчивую треугольную решётку и уменьшают намагниченность. При увеличении внешнего поля вихревая решётка становится всё плотней, и при верхнем критическом поле  $\mathcal{H}_{c2}$  «коры» вихрей сливаются. Образец полностью переходит в нормальное состояние. Оценим верхнее и нижнее критические поля.

**Первое (нижнее) критическое поле  $\mathcal{H}_{c1}$**  означает, что величины внешнего поля достаточно, чтобы обеспечить поле в центре вихря (13.27), Или, что то же самое, магнитный поток через сечение вихря  $\sim \lambda^2$  достигает кванта потока  $\Phi_0$ . Это дает нам оценку  $\mathcal{H}_{c1} \approx \Phi_0 \ln(\lambda / \xi) / 2\pi\lambda^2$ . Проверим её точным расчётом. Вычислим свободную энергию единицы длины вихря.

Вихрь возникает в образце с достаточно большой ( $\gg \xi, \lambda$ ) длиной вдоль поля. Как отмечалось выше, будем считать, что образец представляет собой длинный, вытянутый вдоль поля цилиндр. Из граничных условий следует, что при этом в образце тангенциальное поле  $\mathcal{H}$  совпадает с внешним  $\mathcal{H}_0$ . Поскольку задано внешнее поле  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}$ , то здесь нам нужно перейти от  $\Omega$ -потенциала, заданного, как отмечалось выше, в переменных  $T, V, \mu, B$  к соответствующему потенциалу Гиббса  $G$  в переменных  $T, V, \mu, \mathcal{H}$ . Переход к потенциалу Гиббса осуществляется преобразованием Лежандра, совершенно аналогично тому, как переходят по паре  $P, V$  от  $F(T, V)$  к  $\Phi(T, P)$ . Приращение плотности энергии системы поле + вещество равно  $d\Omega = \mathcal{H}d\mathcal{B} / 4\pi + \dots$  (см. приложение 26), следовательно, для потенциала Гиббса  $G$  получаем:

$$G = \Omega - \frac{\mathcal{H}\mathcal{B}}{4\pi}. \quad (13.28)$$

Сверхпроводники II рода  $\lambda \gg \xi$  представляют собой типично лондоновский случай, когда поправками в (13.2) за счёт  $\nabla\psi \sim \xi / \lambda$  можно пренебречь. Энергия единицы длины вихря складывается из энергии поля и кинетической энергии сверхпроводящих электронов:

$$G_1 = \int \left[ \frac{\mathbf{B}^2}{8\pi} + \frac{\lambda^2}{8\pi} (\nabla \times \mathbf{B})^2 - \frac{\mathcal{H}\mathcal{B}}{4\pi} \right] dV. \quad (13.29)$$

Воспользовавшись формулой

$$(\nabla \times \mathbf{B})^2 = \mathbf{B} \cdot \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} + \nabla (\mathbf{B} \times \nabla \times \mathbf{B}), \quad (13.30)$$

получаем

$$G_1 = \int \left[ \frac{\mathbf{B}(\mathbf{B} + \lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{B})}{8\pi} - \frac{\mathcal{H}\mathcal{B}}{4\pi} \right] dV - \frac{\lambda^2}{8\pi} \int \mathbf{B} \nabla \times \mathbf{B} dS. \quad (13.31)$$

Поверхностный интеграл берётся по  $\infty$  удалённому цилиндру и горизонтальным плоскостям  $z=0$  и  $z=1$ . Поскольку  $\mathbf{B} \perp$  этим плоскостям, а  $\nabla \times \mathbf{B}$  лежит на них, поверхностный интеграл в (13.31) обращается в ноль. Далее всё просто: используя (13.25), получаем

$$G_1 = \frac{\Phi_0 \mathcal{B}(0)}{8\pi} - \frac{\Phi_0 \mathcal{H}}{4\pi}, \quad (13.32)$$

где  $\mathcal{B}(0)$  поле в центре вихря (13.27). Таким образом, возникновение абрикосовского вихря в сверхпроводнике становится энергетически выгодным, когда внешнее поле достигает половины поля в центре вихря:

$$\mathcal{H}_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi}. \quad (13.33)$$

**Второе (верхнее) критическое поле**  $\mathcal{H}_{c2}$  соответствует ситуации, когда вихрей так много, что их коры соприкасаются и весь образец становится нормальным. Это значит, что поток одного вихря  $\Phi_0$  пронизывает площадь  $\sim \xi^2$ , что соответствует внешнему полю  $\mathcal{H}_{c2} \approx \Phi_0 / \xi^2$ . Подтвердим эту оценку точным расчётом. Вблизи поля  $\mathcal{H}_{c2}$  могут существовать только малые зародыши сверхпроводящей фазы. Это значит, что параметр порядка мал  $|\psi| \ll 1$  и в уравнении Гинзбурга–Ландау (13.9) можно выбросить нелинейный член:

$$\frac{1}{4m} \left( i\hbar \nabla + \frac{2e}{c} \mathcal{A} \right)^2 \Psi = -\alpha \Psi. \quad (13.34)$$

При этом в силу  $\xi \ll \lambda$  поле  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$  в зародыше можно считать однородным. Видно, что уравнение (13.34) полностью идентично уравнению

Шредингера для частицы с массой  $2m$ , зарядом  $2e$  и энергией  $-\alpha$  в однородном магнитном поле  $\mathcal{H} = \nabla \times \mathcal{A}$ . Как известно, его собственными значениями являются уровни Ландау, так что спектр ненулевых решений (13.34) начинается с  $-\alpha = \hbar\omega/2$ , где циклотронная частота  $\omega = 2e\mathcal{H}/2m$ . С учетом (13.15) это соответствует верхнему критическому полю:

$$\mathcal{H}_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (13.35)$$

Сравнивая (13.21), (13.33) и (13.35) мы видим, что с логарифмической точностью термодинамическое критическое поле является средним геометрическим верхнего и нижнего критических полей:

$$\mathcal{H}_c = \sqrt{\mathcal{H}_{c1}\mathcal{H}_{c2}}. \quad (13.36)$$

## 10. Связь $a$ , $b$ и $c$ с микроскопическими параметрами сверхпроводника

Коэффициенты  $a$  и  $b$  уже оценивались в параграфе 3. Прделаем это еще раз, другим способом. Соотношения  $a \approx T_c / \varepsilon_F$  и  $b \approx T_c^2 / n\varepsilon_F$  получаются, если воспользоваться формулами (13.4) и (13.15) при  $T = 0$ . В последнюю нужно подставить размер куперовской пары  $\xi_0$ , полученный из соотношения неопределенностей  $\xi_0 \cdot \delta p \sim \hbar$ , связывающего его с неопределенностью импульса  $v_F \cdot \delta p \sim \Delta_0$ . При этом следует учесть, что  $\Delta_0 \approx T_c$  и  $\varepsilon_F \sim mv_F^2 \sim \hbar^2 n_s^{2/3} / m$ . Соотношение  $c = \hbar^2 / 4m$  следует из сравнения функционалов (10.31) и (13.2). Сделанные оценки  $a, b$  и  $c$  позволяют определить область применимости теории Гинзбурга–Ландау.

## 11. Критерий применимости теории Гинзбурга–Ландау

Теория Гинзбурга–Ландау является типичной теорией среднего поля. Выше (см. лекцию 10) мы видели, что учет флуктуаций ограничивает пределы применимости таких теорий. Критерием применимости является малость числа Гинзбурга–Леванюка  $\text{Gi} = T_c b^2 / ac^3$ . Подставляя полученные выше  $a, b$  и  $c$ , для числа Гинзбурга–Леванюка получаем оценку  $\text{Gi} \approx (T_c / \varepsilon_F)^4$ . Таким образом, область применимости теории среднего поля в сверхпроводниках определяется критерием

$$Gi = \left( \frac{T_c}{\varepsilon_F} \right)^4 \ll 1. \quad (13.37)$$

Для реальных сверхпроводников число, стоящее в (13.33), как минимум на десять порядков меньше единицы. Это значит, что флуктуационная область на много порядков меньше тех вариаций температуры, которые можно контролировать в эксперименте. Таким образом, теория Гинзбурга–Ландау для сверхпроводников применима с огромной точностью.

## 12. Флуктуационная теплоемкость сверхпроводника

Используя уравнения Гинзбурга–Ландау, можно определить флуктуационную поправку к  $\Omega$ -потенциалу, энтропии и теплоемкости. Это позволяет еще раз независимым образом установить область применимости уравнений Гинзбурга–Ландау.

Решение этой задачи основывается на ранее (см. лекцию 10) полученной формуле для флуктуационной поправки к теплоемкости:

$$\Delta C_\phi = \frac{T_c^2 V a^{3/2}}{16c^{3/2} \pi \sqrt{T - T_c}}. \quad (13.38)$$

Следует только правильно выразить величины  $a$  и  $c$  через микроскопические параметры сверхпроводника. Выше мы видели, что в функционале (13.2)  $c = \hbar^2 / 4m$  и  $a = T_c m \pi^2 / p_F^2$ . Сравнивая флуктуационную теплоемкость (13.38) со скачком теплоемкости  $\Delta C \sim C(T_c) \approx g_F T_c / \varepsilon_F$ , снова получаем критерий (13.37).

## 13. Контрольные вопросы к лекции 13

1. Запишите выражение для функционала Гинзбурга–Ландау  $\Omega_s$ .
2. Запишите уравнение Гинзбурга–Ландау для комплексного параметра порядка  $\psi(\mathbf{r})$ .
3. Запишите уравнение Гинзбурга–Ландау для векторного потенциала  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ .
4. Как зависит от температуры  $T$  корреляционная длина  $\xi$  вблизи точки перехода  $T_c$ ? Чему равен размер куперовской пары?
5. Как зависит от температуры  $T$  лондоновская глубина проникновения  $\lambda$  вблизи точки перехода  $T_c$ ?
6. Запишите выражение для плотности сверхпроводящего тока  $j_s$ .

7. Запишите равенство, выражающее сущность *эффекта Мейсснера*.
8. Запишите выражения для кванта магнитного потока  $\Phi_0$  и магнитного потока через полость сверхпроводника  $\Phi$ .
9. В каком соотношении находятся корреляционная длина  $\xi$  и лондоновская глубина проникновения магнитного поля  $\lambda$  для сверхпроводников II рода?
10. Запишите оценочные выражения для верхнего  $\mathcal{H}_{c2}$ , нижнего  $\mathcal{H}_{c1}$  и термодинамического  $\mathcal{H}_c$  критических магнитных полей.
11. Возможно ли проникновение в сверхпроводник нормального к поверхности магнитного поля?
12. Возможно ли проникновение в сверхпроводник электрического поля?

#### 14. Задачи к лекции 13

1. **Поле в центре вихря.** Вычислите величину магнитного поля  $\mathcal{B}(0)$  в центре абрикосовского вихря. Воспользуйтесь выражением для плотности сверхпроводящего тока  $j_s$ .
2. **Поток через вихрь.** Вычислите величину магнитного потока  $\Phi$  через абрикосовский вихрь. Получите выражение для кванта магнитного потока  $\Phi_0$  и вычислите его значение. Воспользуйтесь выражением для плотности сверхпроводящего тока  $j_s$ .
3. **Число Gi для сверхпроводника.** Получите критерий применимости теории Гинзбурга–Ландау. Выразите число Gi для сверхпроводника через температуру перехода  $T_c$  и энергию Ферми  $\varepsilon_F$ .
4. **Эффект Мейсснера. Квантование потока.** Из функционала Гинзбурга–Ландау получите выражение для плотности сверхпроводящего тока в магнитном поле, уравнение Лондонов и условие квантования магнитного потока в сверхпроводящем кольце.
5. **Абрикосовский вихрь.** Используя уравнения Гинзбурга–Ландау, найдите верхнее  $\mathcal{H}_{c2}$  и нижнее  $\mathcal{H}_{c1}$  критические магнитные поля для сверхпроводника II рода. Сравните с термодинамическим критическим магнитным полем  $\mathcal{H}_c$ .
6. **Флуктуационная теплоемкость сверхпроводника.** Определите корреляционный радиус флуктуации параметра порядка в нулевом внешнем магнитном поле вблизи точки фазового перехода. Найдите флуктуационную поправку к теплоемкости при  $T \simeq T_c$  в теории Гинзбурга–Ландау.

## Заключение

То, что я понял – прекрасно.  
Из этого я заключаю, что и остальное,  
чего я не понял, – тоже прекрасно.

*Сократ*

*1. Что дальше? Какие задачи не может решить статистическая физика? 2. Вблизи от равновесия, физическая кинетика. 3. Вдали от равновесия, синергетика. 4. Есть ли в теоретической физике что-либо фундаментальнее статистической физики?*

Итак, наши лекции окончены, обзор статистической физики и теории конденсированного состояния завершен. Что дальше? Какие задачи не может решить статистическая физика? Где границы статистической физики и что «идет» за ней? В какой мере предсказания равновесной статистической физики можно распространить на неравновесные системы? Это мы и обсудим в заключении.

«После» статистической физики в общей картине теоретической физики следует физическая кинетика, исследующая нестационарные процессы, приводящие возмущенную систему к равновесию. Если речь идет о состояниях, близких к равновесию, то есть о слабонеравновесных процессах, то физическая кинетика хорошо описывает релаксацию системы к равновесию. О методах физической кинетики можно сказать, что они хорошо развиты. Это подробно изученные уравнения Больцмана и Фоккера–Планка, интеграл столкновений, процессы переноса и т. д. А что будет вдали от равновесия?

Вдали от равновесия картина меняется. Для далеких от равновесия процессов интеграл столкновения записать нельзя, и уравнение Больцмана становится неэффективным. Тем не менее, круг сильнонеравновесных явлений заметен, здесь есть много важных физических задач, требующих решения. Поэтому были придуманы новые подходы, не основывающиеся на кинетическом уравнении Больцмана. Возникла новая синтетическая область теоретической физики – синергетика. Синергетика выработала свой инструментарий и набор качественных представлений, позволяющих ей решать свои проблемы. Здесь есть несомненные успехи в исследовании автоволн, самоорганизации, диссипативных структур и т. д. Важную роль в синергетике играют проблемы жизни, биология сознания и квантовых измерений. Синергетика связывает науки об информации, жизни и макро-системах.

Описанная линия разделов теоретической физики, вложенных друг в друга как матрешка, объединена изучением макроскопических систем. А существуют ли разделы теоретической физики «круче» этой линии развития? Странный вопрос – конечно, наиболее фундаментальным разделом теоретической физики является квантовая теория поля. Это передний край исследований, поиск «кирпичиков» мироздания. Квантовая теория поля формирует наши фундаментальные представления о полях и частицах, образующих Вселенную.

Сначала развитие статистической физики характеризовалось проникновением в неё методов квантовой теории поля. На первом этапе развития квантовой статистики такие представления, как вторичное квантование, формализм функций Грина, диаграммные методы теории возмущений пришли в статистическую физику из квантовой теории поля. Оказалось возможным применить эти методы к системам многих частиц и распространить их на случай конечных температур. Затем эти методы получили большое развитие для задач собственно статистической физики, уже без прямой связи с квантовой теорией поля. Возможность обратного влияния прогресса в статистической физике на квантовую теорию поля сначала была менее очевидна.

Однако с течением времени стало ясно, что многие представления статистической физики занимают важное место в парадигме квантовой теории поля. Успешное заимствование в «прямом» направлении, оказалось чрезвычайно полезно и в «обратном». Сейчас заметно весьма существенное обратное влияние статистической физики на квантовую теорию поля. Очень много образов, качественных представлений и важных ассоциаций квантовая теория поля и физика элементарных частиц сегодня заимствует из статистической физики. Это фракталы, открытые квантовые системы, протекание, фазовые переходы вакуума и т. д. Таким образом, в настоящее время статистическая физика становится полигоном для новых парадигм в теоретической физике в целом.

Так что же фундаментальнее – квантовая теория поля или статистическая физика? Несмотря на фундаментальность, квантовая теория поля периодически находится в кризисе или застое. Тогда ей приходится обращаться к образам статистической физики и физики конденсированного состояния, чтобы взять оттуда что-нибудь новенькое. Так было, например, когда идеи теории сверхпроводимости привнесли в квантовую теорию поля представление о спонтанном нарушении симметрии и возникновении массы (глубины проникновения). Мы видим, какой важный прогресс в квантовой теории поля за этим последовал.

И статистическая физика, и квантовая теория поля описывают системы с бесконечным числом степеней свободы. Это обуславливает единство методов, применяемых в этих науках. Прогресс методов квантовой

теории поля помогает решать задачи статистической физики и наоборот. Интересно, что основной прием квантовой теории поля – диаграммная техника – был первоначально придуман Майером для описания неидеальных газов, типичной задачи статистической физики. И сейчас эти две области активно обмениваются методами. Так, для сильно коррелированных систем в статистической физике наиболее адекватным оказывается квантово-полевой язык.

Методы квантовой теории поля играют также существенную роль при описании критических явлений, к которым относятся аномалии в фазовых переходах второго рода, например, в точке Кюри в магнетике или в критической точке системы жидкость-пар. В этих системах появляются сильные флуктуации с бесконечным радиусом корреляции и мы опять имеем дело с существенно нелинейной системой, традиционно описываемой методами квантовой теории поля. Эта сложная задача как с точки зрения математической физики, так и с точки зрения квантовой теории поля. Поэтому она является хорошей стартовой площадкой для исследований и отладки новых методов для систем с бесконечным числом степеней свободы. Но это уже совсем другая история!

# Приложения

Математика – это раздел физики,  
в котором эксперименты дешевы.

*В. И. Арнольд*

**1. Якобианы** первоначально были придуманы для замены переменных в кратных интегралах, но оказались чрезвычайно эффективными при манипуляциях с частными производными. Действительно, из определения

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

следует, что  $\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$  и  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ . Это значит, что с

якобианами можно обращаться как с простыми дробями, например, сокращать их. Таким образом, всегда  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = 1$  и  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}$ . Поэтому якобианы весьма удобны для преобразований частных производных. Так, для выражения  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  сразу получаем  $-1$  и т. д.

**2. Пфаффовы формы.** Задача отыскания термодинамических потенциалов приводит к необходимости найти критерии того, что пфаффова ( $\equiv$  внутренняя) форма  $Xdx + Ydy + Zdz = \mathbf{R}d\mathbf{r}$  является полным дифференциалом  $d\Pi(x, y, z)$ . Здесь  $\mathbf{R} = \{X(x, y, z), Y(x, y, z), Z(x, y, z)\}$  – векторное поле и  $d\mathbf{r} = (dx, dy, dz)$  – дифференциал пути. Это позволяет выяснить, расслаивается ли пространство на систему поверхностей, перпендикулярных векторному полю. Как известно, в двумерном случае всегда можно отыскать интегрирующий множитель. В трехмерном случае ситуация сложнее. Для того чтобы пфаффова форма была полным дифференциалом  $\mathbf{R}d\mathbf{r} = d\Pi$ , необходимо и достаточно, чтобы  $\nabla \times \mathbf{R} = 0$ . Действительно, в этом случае интеграл  $\Pi = \int_1^{x, y, z} \mathbf{R}d\mathbf{r}$  не зависит от пути. Если это условие не выполнено, можно попытаться найти интегрирующий множитель  $\mu \mathbf{R}d\mathbf{r} = d\Pi$  или  $\mu \mathbf{R}d\mathbf{r} = \nabla \Pi$ . Взяв ротор от этого равенства и умножая его

на  $\mathbf{R}$ , получаем  $\mathbf{R} \cdot \nabla \times \mathbf{R} = 0$ . Это необходимое и достаточное условие существования интегрирующего множителя, позволяющего проинтегрировать пфаффову форму одним соотношением. Если же не выполнено ни одно из этих двух условий, пфаффову форму всегда можно представить в виде суммы  $\mathbf{R}d\mathbf{r} = d\Pi + \mu^{-1}dP$ . Для  $P$  должно выполняться соотношение  $\mathbf{R} \cdot \nabla \times \mathbf{R} = \nabla P \cdot \nabla \times \mathbf{R}$ , из которого его и ищем. Критерий существования интегрирующего множителя пфаффовой формы эквивалентен принципу адиабатической недостижимости Каратеодори. Это важный аргумент, устанавливающий аксиоматическую независимость I и II начал термодинамики.

**3. Условный экстремум, метод множителей Лагранжа.** Метод множителей Лагранжа придуман для нахождения условного экстремума: максимума или минимума функционала при наложении дополнительных условий. Происхождение метода множителей Лагранжа таково. Проще всего его суть можно понять на примере функции  $f(x, y)$ . Чтобы найти максимум функции, нужно одновременно приравнять нулю все ее производные. Здесь ситуация совершенно аналогична поиску вершины «горки»  $z = f(x, y)$ , изображенной на топографической карте линиями уровня  $f(x, y) = \text{const}$ . Если мы смотрим на топографическую карту и ищем вершину «горки»  $z = f(x, y)$ , то это точка, где  $\nabla f = 0$ . А что делать, если наложено дополнительное условие  $g(x, y) = 0$ ? Это значит, что мы ищем наивысшую точку на «тропинке»  $g(x, y) = 0$ . Ясно, что это та точка на карте, где «тропинка» касается линии уровня «горки», то есть вектор градиента «горки»  $\nabla f(x, y)$  параллелен вектору градиента «тропинки»  $\nabla g(x, y)$ ,  $\nabla f \parallel \nabla g$ , или  $\nabla f(x, y) = -\lambda \nabla g(x, y)$ . Следовательно, нужно искать максимум функции  $f(x, y) + \lambda g(x, y)$ , а множитель Лагранжа найти потом самосогласованно. Действительно, у нас есть три уравнения  $\nabla(f + \lambda g) = 0$ ,  $g(x, y) = 0$  на три неизвестных  $x$ ,  $y$  и  $\lambda$ .

**4. «Именные» интегралы.** Есть несколько определенных интегралов встречающихся так часто, что они имеют имена собственные. Величину *интеграла Пуассона*  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$  можно определить, возведя обе части равенства в квадрат. Тогда слева получается кратный интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2-y^2} dx dy$ , который легко вычислить в полярных координатах

$\int_0^{\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr = \pi$ . Если ввести параметр  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ , то дифференцируя по нему можно получить целую серию полезных для статистической физики интегралов  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = (2n-1)!! \sqrt{\pi} / 2^n \sqrt{\alpha^{2n+1}}$  и  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = n! / \alpha^{n+1}$ , избежав утомительного интегрирования по частям. Тот же прием позволяет вычислить *интеграл Френеля*  $\int_0^{+\infty} e^{\mp i x^2} dx = \sqrt{\pi} e^{\pm i\pi/4} / 2$ . *Интеграл Коши*  $\int_{-\infty}^{+\infty} (\sin x / x) dx = \pi$  проще всего вычислить, рассмотрев контурный интеграл  $\oint (\sin z / z) dz = 0$ . В качестве контура возьмем действительную ось, концы которой ( $x = \pm\infty$ ) замкнуты на бесконечности в верхней полуплоскости. А точка  $z = 0$  обходится сверху по маленькой полуокружности. Внутри этого замкнутого контура у функции нет особенностей, поэтому контурный интеграл и равен нулю, а обход по маленькой полуокружности дает вклад  $-\pi$ . И, наконец, интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} (\sin x / x)^2 dx = \pi$  проще всего получить из интеграла  $\int_{-\infty}^{+\infty} (\cos \alpha x - \cos \beta x) dx / x^2 = \pi(\beta - \alpha)$  при  $\alpha = 0, \beta = 2$ .

**5. Метод «перевала»** позволяет легко вычислить интегралы вида

$$\int_a^b e^{f(x)} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(x_0)}} e^{f(x_0)}, \quad (5.1)$$

в которых  $f(x)$  имеет резкий максимум в точке  $x_0$  из интервала интегрирования, то есть при  $f(x_0) \ll f''(x_0)x_0^2$ . Тогда, ограничиваясь двумя первыми членами разложения  $f(x) = f(x_0) + \frac{1}{2} f''(x_0)(x-x_0)^2 + \dots$  и пользуясь тем, что в этом случае пределы интегрирования можно распространить до  $\pm\infty$ , сводим задачу к интегралу Пуассона  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$  и получаем (5.1). Легко просматривается процедура получения поправок к (5.1): нужно продолжить разложение  $f(x)$ . Слово «перевал» в названии метода означает, что он годится и для комплексной плоскости, для седловой точки функции  $f(z)$ .

К методу перевала тесно примыкает идейно идентичный ему метод стационарной фазы. Тот же прием позволяет вычислить интеграл

$$\int_a^b e^{if(x)} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(x_0)}} e^{if(x_0) + i\pi/4}. \quad (5.2)$$

Аналогия основана на наблюдении, что основной вклад в интеграл дает окрестность точки стационарной фазы  $x = x_0$ , в которой  $f(x)$  имеет резкий максимум. Тогда дело сводится к вычислению интеграла Френеля:  $\int_0^{+\infty} e^{\mp ix^2} dx = \sqrt{\pi} e^{\pm i\pi/4} / 2$ , что и дает (5.2).

**6. Факториал. Формула Стирлинга.** Очень удобное интегральное представление факториала имеет вид

$$n! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx, \quad (6.1)$$

которое легко получить по индукции, интегрируя (6.1) по частям. Существует иное обозначение факториала при помощи гамма-функции Эйлера:  $\Gamma(n+1) = n!$ ; оно менее удобное тем, что нужно вспоминать, в какую сторону сдвиг на единицу. Если  $n$  нецелое, то (6.1) является определением факториала для этого случая. Например,  $(1/2)! = \sqrt{\pi} / 2$ . При больших значениях  $n$  обращаться с факториалом как с аналитической функцией помогает формула Стирлинга. Заменяя сумму  $\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n$  на интеграл  $\int_1^n \ln x dx$ , получаем  $\ln n! = n \ln n - n$ . Более точную оценку дает метод перевала (5.1). В этом случае  $f(x) = -x + n \ln x$ ,  $x_0 = n$ , и с помощью (5.1) получаем формулу Стирлинга

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n. \quad (6.2)$$

Тот же результат можно получить непосредственно из (6.1). Две последовательные замены  $x = n(1+y)$ ,  $(1+y)\exp(-y) = \exp(-z^2/2)$  дают

$$n! = n^{n+1} e^{-n} \int_{-1}^{\infty} e^{-ny} (1+y)^n dy = n^{n+1} e^{-n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-nz^2/2} (dy/dz) dz. \quad (6.3)$$

При  $n \gg 1$  с искомой точностью величину  $(dy/dz)$  в (6.3) можно взять при  $z = 0$ , то есть  $(dy/dz)_0 = 1$ , что снова дает (6.2). Интересно отметить высокую точность асимптотической формулы Стирлинга (6.2). Уже при  $n = 2$  она верна с точностью четыре процента.

**7. Многомерная сфера.** Объем  $n$ -мерной сферы  $v_n r^n$  радиусом  $r$  однозначно связан с площадью ее поверхности  $s_n r^{n-1}$ . Действительно, поскольку  $d(v_n r^n) = s_n r^{n-1} dr$ , то  $nv_n = s_n$ . Вычислить объем  $n$ -мерной сферы единичного радиуса помогает тот же прием, что и для интеграла Пуассона  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ . Рассмотрим кратный интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_1^2 - x_2^2 - \dots - x_n^2} dx_1 dx_2 \dots dx_n$ . Его величина в декартовых координатах равна  $\pi^{n/2}$ , а в полярных координатах —  $\int_0^\infty e^{-r^2} s_n r^{n-1} dr = v_n (n/2)!$ . Таким образом, объем  $n$ -мерной сферы единичного радиуса равен  $v_n = \pi^{n/2} / (n/2)!$ . Например, в трехмерном случае получаем известные соотношения  $v_3 = 4\pi/3$  и  $s_3 = 4\pi$ , а для пространств высокой размерности  $n \gg 1$ , применяя формулу Стирлинга, имеем  $v_n = (2\pi e/n)^{n/2}$  и  $s_n = n(2\pi e/n)^{n/2}$ . Полученные выражения приводят к парадоксальному и важному выводу. В пространствах высокой размерности весь объем сферы заключен в тонком поверхностном слое (фактически, в поверхности).

**8.  $\delta$ -функция Дирака.** С точки зрения теоретической физики  $\delta$ -функция Дирака это любая «закорючка» единичной площади, характерная длина которой много меньше всех характерных масштабов задачи. Эта функция может быть даже знакопеременной. Самым востребованным свойством  $\delta$ -функции является ее интегральное представление, преобразование Фурье:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = 2\pi\delta(k). \quad (8.1)$$

Его легко установить, воспользовавшись известным интегралом Коши:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin Lx}{x} dx = \pi, \quad (8.2)$$

из него следует, в частности,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin Lx}{x} = \pi\delta(x). \quad (8.3)$$

Далее, вычисляя явно левую часть (8.1), получаем

$$\int_{-L}^{+L} e^{ikx} dx = \left. \frac{e^{ikx}}{ik} \right|_{-L}^{+L} = \frac{2 \sin kL}{k} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} 2\pi\delta(k). \quad (8.4)$$

**9. Формулы суммирования Пуассона и Эйлера–Маклорена.** Эти формулы суммирования позволяют свести громоздкие суммы к соответствующим им, удобным для анализа интегралам. Формула Пуассона следует из полезного соотношения

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x-n) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{2i\pi kx}. \quad (9.1)$$

В справедливости (9.1) легко убедиться, заметив что его левая часть – периодическая функция с периодом 1, а правая – ее разложение в ряд Фурье. Коэффициенты разложения определяются интегралом по периоду, например  $[1/2, -1/2]$ , и равны 1.

Умножая теперь (9.1) на произвольную функцию  $F(x)$ , которую без нарушения общности можно считать четной, получаем формулу суммирования Пуассона:

$$\frac{1}{2}F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x)dx + 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} F(x)e^{2i\pi kx} dx. \quad (9.2)$$

Формула суммирования Эйлера–Маклорена получается из (9.2), если при  $x \rightarrow \infty$  функция  $F(x)$  и все ее производные обращаются в нуль. Тогда, интегрируя по частям под знаком суммы в (9.2) по  $x$ , получаем

$$\int_0^{\infty} F(x)e^{2i\pi kx} dx = -\frac{F(0)}{2i\pi k} + \frac{F'(0)}{(2i\pi k)^2} - \frac{F''(0)}{(2i\pi k)^3} + \frac{F'''(0)}{(2i\pi k)^4} - \dots \quad (9.3)$$

Полагая  $\operatorname{Im} F(x) = 0$  и суммируя в (9.2) по обратным четным степеням с учетом  $\zeta(2) = \pi^2/6$ ,  $\zeta(4) = \pi^4/90$ , ... получаем формулу суммирования Эйлера–Маклорена:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x)dx + \frac{1}{2}F(0) - \frac{1}{12}F'(0) + \frac{1}{720}F'''(0) + \dots \quad (9.4)$$

**10. Дзета-функция Римана.** Дзета-функция Римана является удобным обозначением суммы обратных степеней целых чисел:

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}. \quad (10.1)$$

Некоторые значения дзета-функции Римана можно вычислить явно. Например, суммы обратных четных степеней. Для этого воспользуемся разложением синуса:

$$\frac{\sin x}{x} = 1 - \frac{x^2}{6} + \frac{x^4}{120} \dots \quad (10.2)$$

и тем, что нам известны его корни. По теореме Виета:

$$\frac{\sin x}{x} = \left(1 - \frac{x^2}{\pi^2}\right) \left(1 - \frac{x^2}{4\pi^2}\right) \left(1 - \frac{x^2}{9\pi^2}\right) \dots \quad (10.3)$$

Сравнивая коэффициенты при равных степенях  $x$ , получаем

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad (10.4)$$

и так далее. Во втором случае мы воспользовались тем, что квадрат суммы минус сумма квадратов равно сумме перекрестных произведений:

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{a_i} \frac{1}{a_j} = \left(\sum_i \frac{1}{a_i}\right)^2 - \sum_i \frac{1}{a_i^2}. \quad (10.5)$$

**11. Ферми- и бозе-интегралы.** Безразмерный интеграл – это просто число, и задача теоретической физики после его получения на этом заканчивается. Но, в данном случае по традиции его принято выразить через дзета-функцию Римана. Начнем с бозе-интеграла:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{e^x - 1} &= \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \cdot (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-kx} dx = \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y} dy \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} = (n-1)! \zeta(n). \end{aligned} \quad (11.1)$$

Ферми-интеграл вычисляется аналогично. Сводная формула для обоих случаев имеет вид

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{e^x \mp 1} = (n-1)! \zeta(n) \begin{cases} 1 \\ 1 - 2^{1-n} \end{cases}. \quad (11.2)$$

Из ряда ферми-интегралов выпадает один

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \ln 2, \quad (11.3)$$

который не дается общей формулой (11.2) из-за возникающей неопределенности. Он легко берется прямой заменой  $e^{-x} = t$ . Этот интеграл дает сумму знакопеременного гармонического ряда:

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{1+e^x} = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x} dx}{1+e^{-x}} = \int_0^{\infty} (e^{-x} - e^{-2x} + e^{-3x} - e^{-4x} + \dots) dx =$$

$$= 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots = \ln 2. \quad (11.4)$$

**12. Формула Зоммерфельда.** Чтобы вычислить теплоёмкость вырожденного ферми-газа, нужно «поймать» отличие функции распределения Ферми–Дирака от «ступеньки». Это отличие мало в меру малости  $T/\varepsilon_F$ , то есть наши интегралы нужно разложить по этому малому параметру. Отличие от «ступеньки» приводит для любой функции  $f(\varepsilon)$  к разложению:

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \dots \quad (12.1)$$

Происхождение поправочного члена легко понять, записав разность функции распределения Ферми–Дирака и ступеньки. Действительно,

$$\frac{1}{T} \left( \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} - \int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon \right) =$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tx)}{e^x + 1} dx - \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tx)}{e^x + 1} dx. \quad (12.2)$$

Поскольку мы ищем разложение при малых  $T \ll \mu$ , то верхний предел интегрирования можно заменить на  $\infty$ , а подынтегральную функцию разложить в ряд. Это и даст нам искомую поправку. Для вычисления коэффициента нам понадобился ферми-интеграл (11.2) при  $n = 2$ .

Полученное разложение (12.1) можно обобщить в виде формулы Зоммерфельда. Для любой гладкой функции  $\varphi(x)$  с нулевой производной в нуле  $\varphi'(0) = 0$  можно записать

$$\int_0^{\infty} dx \varphi''(x) \cdot \ln(1 + e^{\alpha-x}) = \int_0^{\infty} dx \varphi'(x) (1 + e^{x-\alpha})^{-1} =$$

$$= \varphi(\alpha) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n} \varphi^{(2n)}(\alpha), \quad (12.3)$$

где коэффициенты  $C_m$  определяются по формуле

$$C_m = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} k^{-m}. \quad (12.4)$$

Эти коэффициенты выражаются через дзета-функцию Римана, например:  $C_2 = \pi^2 / 12$ ,  $C_4 = 7\pi^4 / 720$ .

**13. Комбинаторика.** При вычислении статистического веса  $\Delta\Gamma$  состояния макроскопической системы полезно применять несколько стандартных комбинаторных результатов. Комбинаторика дает удобные способы пересчитывать дискретно состояния системы с непрерывным спектром состояний.

1. Число способов, которыми из  $N$  различных частиц можно выбрать  $K$  или, что то же самое, из  $N$  пронумерованных шаров выбрать  $K$ . Удобнее всего подсчитать  $\Delta\Gamma$ , расположив шары в ряд, то есть сначала упорядочив их. Всего упорядоченных перестановок будет  $N!$ . Теперь мысленно выделим  $K$  шаров. Чтобы снять лишнюю информацию об упорядоченности, надо поделить на  $K!$  перестановок выделенных шаров и  $(N-K)!$  перестановок оставшихся шаров. Итак,

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{K!(N-K)!} = C_N^K \quad (13.1)$$

– знаменитое «це из эн по ка». Именно таков статистический вес системы  $N$  двухуровневых атомов,  $K$  из которых возбуждены. Важно подчеркнуть, что двухуровневые атомы при этом считаются различными (нетождественными). Это связано с тем, что если они фиксированы в решетке других атомов, то их можно перенумеровать. А если это атомы газа с внутренними степенями свободы, то учет их тождественности делением на  $N!$  уже произведен при подсчете статистического веса поступательного движения.

2. Число способов, которыми  $N$  различных (нетождественных) частиц можно разместить по  $K$  ячейкам так, чтобы в  $i$ -ю ячейку попало ровно  $N_i$  частиц. Тот же прием с расположением частиц в упорядоченный ряд позволяет сразу получить

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!}. \quad (13.2)$$

Такой статистический вес соответствует доквантовым представлениям классической физики. Например, не обеспечивает аддитивности термодинамических потенциалов. Полное же число таких распределений при любом числе попавших в каждую ячейку частиц равно

$$\sum_{N_1+N_2+\dots+N_K=N} \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_K!} = (1_1 + 1_2 + \dots + 1_K)^N = K^N, \quad (13.3)$$

поскольку каждая из  $N$  частиц может независимо попасть в  $K$  ячеек. Формула (13.3) обобщает бином Ньютона.

3. Число способов, которыми  $N$  тождественных (неразличимых) частиц можно разместить по  $K$  ячейкам так, чтобы в  $i$ -ю ячейку попадало произвольное  $(0, 1, 2, \dots)$  число частиц. Все частицы распределяются по ячейкам совершенно независимо. Будем считать сначала для удобства, что они «пронумерованы». Тогда возможно всего  $K^N$  способов. Теперь вспомним, что на самом деле частицы неразличимы и исключим тождественные распределения, отличающиеся лишь перестановкой частиц, делением на  $N!$ . В итоге получаем

$$\Delta\Gamma = \frac{K^N}{N!}. \quad (13.4)$$

Такой статистический вес соответствует статистике Больцмана. Это высокотемпературный предел любой квантовой статистики, когда частиц мало, а ячеек много  $N \ll K$ .

4. Число способов, которыми  $N$  тождественных (неразличимых) частиц можно разместить по  $K$  ячейкам так, чтобы в  $i$ -ю ячейку попадало произвольное число частиц. Помогает сообразить следующий простой прием. Сплющим ячейки и расположим частицы в упорядоченный ряд. В этом ряду всего будет  $N$  частиц и  $K-1$  перегородка между ячейками. Та же логика, что привела нас к успеху в предыдущих примерах, дает

$$\Delta\Gamma = \frac{(N+K-1)!}{N!(K-1)!}. \quad (13.5)$$

Такой статистический вес соответствует статистике Бозе–Эйнштейна.

5. Число способов, которыми  $N$  тождественных (неразличимых) частиц можно разместить по  $K$  ячейкам так, чтобы в каждую ячейку попало не больше одной частицы. В этом случае  $N < K$ , поэтому очевидно, что это число есть просто число способов, которыми из  $K$  ячеек можно выбрать  $N$  штук, то есть

$$\Delta\Gamma = \frac{K!}{N!(K-N)!} = C_K^N. \quad (13.6)$$

Такой статистический вес соответствует статистике Ферми–Дирака. Видно, что в пределе  $N \ll K$ , когда статистика неважна, (13.5) и (13.6) переходят в (13.4).

6. Число способов, которыми  $N$  различных (неотождественных) частиц можно разместить по  $K$  ячейкам так, чтобы в  $i$ -ю ячейку попало произвольное число частиц

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{(N-K)!}. \quad (13.7)$$

Такой статистический вес соответствует статистике Линден–Белла, описывающей распределение звезд по ячейкам фазового пространства.

**14. Двумерное распределение Гаусса.** Одномерное нормированное распределение Гаусса имеет вид:  $dw = (2\pi)^{-1/2} \sigma^{-1} e^{-x^2/2\sigma^2} dx$ , где  $\sigma^2 = \bar{x}^2$  дисперсия, среднеквадратичное отклонение. Ясно, что двумерное распределение Гаусса имеет вид

$$dw = Z^{-1} e^{-(ax^2+2bxy+cy^2)} dx dy, \quad (14.1)$$

где нормировочный фазовый интеграл (статсумма):

$$Z = \iint e^{-(ax^2+2bxy+cy^2)} dx dy = \frac{\pi}{\sqrt{ac-b^2}}. \quad (14.2)$$

Это выражение легко получить, если в (14.2) выделить полные квадраты  $ax^2 + 2bxy + cy^2 = a(x + by/a)^2 + (c - b^2/a)y^2$ , а затем проинтегрировать (14.2) сначала по  $x$ , а затем по  $y$ . С помощью статсуммы легко вычислить все средние (флуктуации):

$$\bar{x}^2 = -\frac{\partial}{\partial a} \ln Z = \frac{c}{2(ac-b^2)}, \quad (14.3)$$

$$\bar{y}^2 = -\frac{\partial}{\partial c} \ln Z = \frac{a}{2(ac-b^2)}, \quad (14.4)$$

$$\bar{xy} = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z = -\frac{b}{2(ac-b^2)}. \quad (14.5)$$

Из (14.5) видно, что величины  $x$  и  $y$  статистически независимы ( $\bar{xy} = 0$ ) только в том случае, если  $b = 0$ .

**15. Теорема Эйлера об однородных функциях.** Функция  $f(x_1 x_2 \dots x_n)$  называется однородной порядка  $s$ , если она для любого масштабного фактора  $\lambda$  удовлетворяет условию растяжения:

$$f(\lambda x_1 \lambda x_2 \dots \lambda x_n) = \lambda^s f(x_1 x_2 \dots x_n). \quad (15.1)$$

Дифференцируя (15.1) по  $\lambda$ , получаем

$$\frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)} x_1 + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)} x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_n)} x_n = s \lambda^{s-1} f(x_1 x_2 \dots x_n). \quad (15.2)$$

Полагая здесь  $\lambda = 1$ , мы приходим к формуле Эйлера для однородной функции:

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = s \cdot f. \quad (15.3)$$

Важно не то, что строго, а то, что верно  
*А. Н. Колмогоров*

**16. «Сверхпроводящий» интеграл.** При вычислении температурной зависимости величины энергетической щели в модели БКШ возникает следующий интеграл:

$$I(u) = \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x^2 + u^2} (e^{\sqrt{x^2 + u^2}} + 1)}. \quad (16.1)$$

Необходимо найти его асимптотики при низких температурах ( $u \gg 1$ ) и при температурах вблизи точки перехода ( $u \ll 1$ ). При больших  $u \gg 1$  раскладываем (16.1) по степеням  $u^{-1}$ . Первый член разложения дает искомую асимптотику:

$$I(u) \approx \int_0^\infty \frac{dx}{u} e^{-u \left(1 + \frac{x^2}{2u^2}\right)} = \left(\frac{\pi}{2u}\right)^{1/2} e^{-u}. \quad (16.2)$$

При малых  $u \ll 1$  интеграл (1) удобно представить в виде суммы  $I(u) = I_1(u) + I_2(u)$ . В первом слагаемом

$$I_1(u) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left( \frac{1}{\sqrt{x^2 + u^2}} - \frac{1}{x} \operatorname{th} \frac{x}{2} \right) dx \quad (16.3)$$

первый член подынтегрального выражения интегрируется элементарно, а второй интегрируется по частям. Это дает

$$I_1(u) = \frac{1}{2} \ln \frac{u}{2} + \frac{1}{4} \int_0^\infty \frac{\ln x dx}{\operatorname{ch}^2(x/2)}. \quad (16.4)$$

Стоящая в (16.4) константа равна  $(1/2) \ln(\pi/2\gamma)$ , где  $\ln \gamma = C = 0,577$  постоянная Эйлера. Второе слагаемое

$$I_2(u) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left( \frac{1}{x} \operatorname{th} \frac{x}{2} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + u^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{x^2 + u^2}}{2} \right) dx \quad (16.5)$$

при  $u = 0$  обращается в ноль  $I_2(0) = 0$ . Первый член разложения (16.5) по  $u^2$  имеет вид

$$I_2(u) = \frac{u^2}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \left( \frac{1}{x} \operatorname{th} \frac{x}{2} \right)'. \quad (16.6)$$

Интеграл в (16.6) равен  $7\zeta(3)/4\pi^2$ . Таким образом, для обоих предельных случаев имеем

$$I(u) = \begin{cases} \left( \frac{\pi}{2u} \right)^{1/2} e^{-u} & \text{при } u \gg 1, \\ \ln \frac{\pi}{\gamma u} + \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} u^2 & \text{при } u \ll 1. \end{cases} \quad (16.7)$$

**17. Теорема Лиувилля.** Возможность введения функции распределения как плотности вероятности основана на теореме Лиувилля. Это чисто механический факт, не содержащий каких-либо статистических соображений. Для гамильтоновой системы

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \quad (17.1)$$

фазовый объем остается постоянным в процессе ее движения. Если в начальный момент времени фазовые точки  $(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)$ , составляющие ансамбль Гиббса, непрерывно заполняли область  $G_0$  в фазовом пространстве, а в момент  $t$  они заполняют область  $G$ , то соответствующие фазовые объемы равны между собой:

$$\int_{G_0} d\mathbf{r}^0 d\mathbf{p}^0 = \int_G d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (17.2)$$

или для бесконечно малых элементов фазового объема:

$$d\mathbf{r}^0 d\mathbf{p}^0 = d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (17.3)$$

Это значит, что движение фазовых точек системы в фазовом пространстве подобно движению несжимаемой жидкости. «Капля», образованная фазовыми точками, представляющими системы из ансамбля, может как угодно деформироваться в процессе движения и принимать самые причудливые формы, но ее объем сохраняется.

Чтобы доказать это утверждение, преобразуем интеграл в правой части (17.2) с помощью замены переменных интегрирования  $\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0$  на  $\mathbf{r}, \mathbf{p}$ :

$$\int_G d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \int_{G_0} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} d\mathbf{r}^0 d\mathbf{p}^0, \quad (17.4)$$

где  $\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p}) / \partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)$  якобиан преобразования. Покажем, что в силу уравнений Гамильтона этот якобиан

$$\frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = 1. \quad (17.5)$$

Для этого достаточно доказать, что полная производная этого якобиана по времени равна нулю:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = 0. \quad (17.6)$$

Отсюда будет следовать, что якобиан равен постоянной, а именно единице, т. к. он был равен единице в начальный момент времени. Согласно свойствам якобианов можно записать

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = \frac{\partial(\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} + \frac{\partial(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{p}})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)}, \quad (17.7)$$

$$\frac{\partial(\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = \frac{\partial(\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)}, \quad (17.8)$$

$$\frac{\partial(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{p}})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = \frac{\partial(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{p}})}{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = \frac{\partial \dot{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)}. \quad (17.9)$$

Таким образом,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)} = \left( \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \dot{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} \right) \frac{\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial(\mathbf{r}^0, \mathbf{p}^0)}. \quad (17.10)$$

Сумма в скобках в правой части (17.10) равна нулю в силу уравнений движения (17.1), что и доказывает теорему Лиувилля. Это чисто механическая теорема, и статистическая функция распределения в ней не фигурирует. Однако с помощью функции распределения ей можно дать другую формулировку. При движении в фазовом пространстве «капли», представляющей ансамбль Гиббса, число фазовых точек в ней (число систем в ансамбле) не изменяется. Все фазовые точки, находящиеся в момент  $t$  в элементе объема  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ , перейдут в момент  $t'$  в элемент  $d\mathbf{r}'d\mathbf{p}'$ :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \rho(\mathbf{r}', \mathbf{p}', t') d\mathbf{r}'d\mathbf{p}', \quad (17.11)$$

а поскольку в силу теоремы Лиувилля  $d\mathbf{r}d\mathbf{p} = d\mathbf{r}'d\mathbf{p}'$ , получаем

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \rho(\mathbf{r}', \mathbf{p}', t'). \quad (17.12)$$

Функция распределения  $\rho$  постоянна вдоль фазовых траекторий – это и есть альтернативный вариант формулировки теоремы Лиувилля, использующий понятие функции распределения, но по-прежнему являющийся чисто механическим утверждением.

Используя доказанные положения, можно вывести уравнение Лиувилля, фактически являющееся уравнением движения для функции распределения. Дифференциальное уравнение для функции распределения

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{p}} \dot{\mathbf{p}} + \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} \right) = 0 \quad (17.13)$$

с учетом уравнений Гамильтона (17.1) сводится к

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial\mathbf{r}} \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{p}} - \frac{\partial H}{\partial\mathbf{p}} \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{r}}. \quad (17.14)$$

Сумма в правой части (17.14) представляет собой скобку Пуассона для  $H$  и  $\rho$ :

$$\{H, \rho\} = \frac{\partial H}{\partial\mathbf{r}} \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{p}} - \frac{\partial H}{\partial\mathbf{p}} \frac{\partial\rho}{\partial\mathbf{r}}, \quad (17.15)$$

так что уравнение Лиувилля можно записать в виде:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (17.16)$$

Это уравнение является уравнением движения для функции распределения, остающимся справедливым как в равновесном, так и в неравновесном случаях. В принципе, оно дает возможность вычислить  $\rho$  в любой момент времени  $t$ , если она известна в момент времени  $t = t_0$ . Уравнение Лиувилля имеет вид уравнения непрерывности для движения фазовых точек в фазовом пространстве. В самом деле, рассмотрим движение точек в  $6N$ -мерном фазовом пространстве как движение «жидкости» с плотностью  $\rho$ . Скорость течения в этом пространстве представится вектором  $(\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{p}})$ . Следовательно, соответствующее уравнение непрерывности имеет вид

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}}(\rho\dot{\mathbf{p}}) + \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}(\rho\dot{\mathbf{r}}) = 0. \quad (17.17)$$

Раскрывая производные и используя уравнения движения Гамильтона (17.1), получаем, что (17.17) совпадает с (17.16). Отсюда, в частности, следует, что движение «жидкости» фазовых точек несжимаемо. Для случая систем, находящихся в статистическом (термодинамическом) равновесии,  $\rho$

и  $H$  не зависят явно от времени. В этом случае нет явной зависимости от времени и у соответствующих средних значений любых физических величин, рассматриваемых как функции координат и импульсов частиц, составляющих систему, что является очевидным свойством равновесного состояния. Таким образом, (17.16) превращается в

$$\{H, \rho\} = 0, \quad (17.18)$$

а функция распределения  $\rho$  представляет собой интеграл движения. Это обстоятельство радикально упрощает рассмотрение равновесных статистических ансамблей.

Человек, который знает квантовую механику,  
отличается от того, кто ее не знает, сильнее,  
чем последний от человекообразной обезьяны.

*Марри Гелл-Манн*

**18. Матрица плотности.** Зачем нужна матрица плотности, ведь квантовые системы прекрасно описываются уравнением Шредингера? Существует еще один подход к описанию квантовых систем, отличающийся от уравнений Шредингера, а именно метод матрицы плотности. Для системы, которая описывается волновой функцией  $|\psi\rangle$ , матрица плотности определяется как  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ . Используя уравнение Шредингера:  $i\hbar\partial|\psi\rangle/\partial t = \hat{H}|\psi\rangle$ , легко получить управляющее уравнение для матрицы плотности:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (18.1)$$

которое называется *уравнением фон Неймана*. Обратим внимание на обратный по сравнению с уравнением Гейзенберга порядок операторов в коммутаторе (18.1).

На первый взгляд, уравнение (18.1) не несет новой информации, а только усложняет задачу, поскольку мы переходим от вектора состояния к матрице плотности. И это действительно так, если мы рассматриваем замкнутую систему, имеющую волновую функцию. Однако во многих физических задачах замкнутая система состоит из открытой системы, динамику которой мы хотим изучать, и резервуара, динамика которого нас не интересует. Для такой открытой системы именно формализм матрицы плотности, а не волновой функции, оказывается наиболее эффективным. Именно он позволяет вычислять средние физических величин открытой системы.

Рассмотрим сначала замкнутую систему, находящуюся в квантово-механическом состоянии  $|\psi\rangle$ . Тогда среднее значение физической величины, описываемой оператором  $\hat{A}$ , равно  $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ . Это выражение удобно выразить через матрицу плотности  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ . Так как  $\langle v | u \rangle = \text{tr} |u\rangle\langle v|$ , то  $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \text{tr} \{ |\psi\rangle\langle\psi| \hat{A} \} = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A})$ .

Теперь рассмотрим составную замкнутую систему, состоящую из двух подсистем: интересующей нас открытой системы и резервуара. В силу взаимодействия между системой и резервуаром волновая функция полной системы не факторизуется, т. е. не может быть представлена в виде произведения волновой функции открытой системы на волновую функцию резервуара. Однако мы можем представить волновую функцию всей замкнутой системы  $|\Psi\rangle$  как суперпозицию всех возможных произведений:  $|\Psi\rangle = \sum_{\varphi\psi} c_{\varphi\psi} |\varphi\rangle|\psi\rangle$ , где  $\{|\psi\rangle\}$ ,  $\{|\varphi\rangle\}$  – любые полные базисы состояний открытой системы и резервуара.

Среднее значение оператора открытой системы  $\hat{A}$  необходимо искать как усреднение по всем состояниям и системы, и резервуара вместе:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &\equiv \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_{\psi\varphi} c_{\varphi\psi}^* \langle \psi | \langle \varphi | \hat{A} \sum_{\psi'\varphi'} c_{\varphi'\psi'} |\varphi'\rangle |\psi'\rangle = \\
 &= \sum_{\psi\psi'} \langle \psi | \sum_{\varphi\varphi'} c_{\varphi\psi}^* c_{\varphi'\psi'} \langle \varphi | \hat{A} | \varphi' \rangle | \psi' \rangle = \sum_{\psi\psi'} \langle \psi | \hat{A} \sum_{\varphi\varphi'} c_{\varphi\psi}^* c_{\varphi'\psi'} \langle \varphi | \varphi' \rangle | \psi' \rangle = \\
 &= \sum_{\psi\psi'} \langle \psi | \hat{A} \sum_{\varphi\varphi'} c_{\varphi\psi}^* c_{\varphi'\psi'} \delta_{\varphi\varphi'} | \psi' \rangle = \sum_{\psi\psi'} \langle \psi | \hat{A} \sum_{\varphi} c_{\varphi\psi}^* c_{\varphi\psi'} | \psi' \rangle = \\
 &= \sum_{\psi,\psi'} \rho_{\psi\psi'} \langle \psi | \hat{A} | \psi' \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}).
 \end{aligned} \tag{18.2}$$

Здесь мы снова воспользовались тем, что  $\langle v | u \rangle = \text{tr} |u\rangle\langle v|$ . Оператор  $\hat{\rho} = \sum_{\psi\psi'} \rho_{\psi\psi'} |\psi\rangle\langle\psi'|$ , где  $\rho_{\psi\psi'} = \sum_{\varphi} c_{\varphi\psi}^* c_{\varphi\psi'}$ , называется *матрицей плотности открытой системы* и явно не зависит от степеней свободы резервуара. То же выражение для  $\hat{\rho}$  можно получить, взяв след по переменным резервуара от матрицы плотности всей замкнутой системы  $\hat{\rho} = \text{tr}_R |\Psi\rangle\langle\Psi|$ .

Введение матрицы плотности  $\hat{\rho}$  делает описание открытой системы самосогласованным. Теперь среднее значение любой физической величины  $\hat{A}$ , относящейся к открытой системе, можно вычислить, используя

только матрицу плотности  $\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A})$ . Такой вид записи среднего удобен потому, что след оператора инвариантен относительно унитарных преобразований. Поэтому формула для среднего справедлива в любом представлении.

Отметим следующие важные свойства матрицы плотности:

1. В любом базисе диагональные элементы матрицы плотности действительны и неотрицательны:  $\rho_{\psi\psi} = \sum_{\varphi} |c_{\varphi\psi}|^2 \geq 0$ , а недиагональные ком-

плексны.

2. Матрица плотности эрмитова:  $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ , поскольку  $\rho_{\psi\psi'} = \sum_{\varphi} c_{\varphi\psi}^* c_{\varphi\psi'} = \sum_{\varphi} (c_{\varphi\psi} c_{\varphi\psi'}^*)^* = \rho_{\psi'\psi}^*$ .

3. След матрицы плотности равен единице:  $\text{tr}\hat{\rho} = 1$ . Действительно,

$$\text{tr}\hat{\rho} = \sum_{\psi} \sum_{\varphi} c_{\varphi\psi} c_{\varphi\psi}^* = 1. \quad (18.3)$$

Последнее равенство следует из того, что исходная волновая функция всей системы  $|\Psi\rangle$  нормирована.

4. Матрица плотности положительна определена, т. е. для любого состояния системы  $|\psi\rangle$  выполняется условие  $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0$ . Действительно, в качестве базиса для матрицы плотности мы можем выбрать такой, в котором одним из базисных векторов будет  $|\psi\rangle$ . Тогда  $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle$  будет диагональным матричным элементом, а они все неотрицательны.

5. Если матрицу плотности можно представить в виде  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ , то такое состояние системы называют чистым, в противном случае состояние называют смешанным. В чистом состоянии  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ . В общем случае  $\text{tr}\hat{\rho}^2 \leq \text{tr}\hat{\rho}$ , причем равенство достигается только для чистого состояния.

Отметим, что в общем случае матрицу плотности системы  $\hat{\rho} = \sum_{\psi\psi'} \rho_{\psi\psi'} |\psi\rangle\langle\psi'|$  нельзя представить в виде  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ . В этом легко

убедиться, рассмотрев матрицу плотности вида  $\hat{\rho} = (|\psi_1\rangle\langle\psi_1| + |\psi_2\rangle\langle\psi_2|) / 2$ , где  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$  – два некоторых ортогональных состояния системы. Очевидно, не существует такого состояния  $|\psi\rangle$ , что  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ . Действительно, если выбрать базис, в котором  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$  являются двумя базисными векторами, и разложить по ним  $|\psi\rangle$ , то получим, что в

выражении  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  должны появиться недиагональные члены типа  $|\psi_1\rangle\langle\psi_2|$ , которых быть не должно. Это же можно доказать иначе: для чистого соотношения должно выполняться  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ , чему явно не удовлетворяет выбранная нами матрица плотности.

Из данного примера видно, что состояние системы не является чистым и не может быть описано волновой функцией по крайней мере тогда, когда у матрицы плотности отсутствуют недиагональные элементы и хотя бы два диагональных отличны от нуля. Но именно этот случай и интересен с точки зрения статистической физики. Действительно, в статистической физике система в термодинамическом равновесии описывается распределением Гиббса:  $\hat{\rho} = \exp(-\hat{H}/T) / \text{tr} \exp(-\hat{H}/T)$ . В базисе собственных состояний гамильтониана такая матрица плотности имеет ненулевыми только диагональные элементы, т. е. не описывается волновой функцией. Поэтому для описания равновесной квантовой системы совершенно необходима матрица плотности. Матрица плотности как статистический оператор смешанного состояния в диагональном представлении есть суперпозиция статистических операторов чистых состояний  $|n\rangle\langle n|$  с весовыми множителями  $\rho_n$ . Ясна разница между смесью и суперпозицией чистых состояний. В суперпозиции складываются волновые функции чистых состояний, и в результате снова получается чистое состояние. Распределения вероятностей и средние значения в такой суперпозиции из-за интерференции не сводятся к суперпозиции распределений вероятностей и средних значений в чистых состояниях. В смеси же складываются статистические операторы, а с ними и распределения вероятностей, и средние значения. Матрица плотности позволяет единым образом описать как смешанные, так и чистые состояния. Иными словами, уравнение фон Неймана описывает динамику как открытых, так и замкнутых систем.

**19. Связь классической и квантовой статистики.** Переход от классической к квантовой статистике осуществляется по следующим простым правилам. Формулы статистической физики переводятся с классического языка на квантовый и наоборот в соответствии со следующим словарем.

1. Физическим величинам системы  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  и функции распределения системы  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  соответствуют операторы наблюдаемых  $\hat{A}$  и матрица плотности  $\hat{\rho}$ .

2. Скобке Пуассона  $\{A, B\}_{PB}$  соответствует коммутатор  $[\hat{A}, \hat{B}] / i\hbar$ .

3. Интегрированию по фазовому пространству  $\int d\Gamma'$  соответствует взятие следа, то есть применение операции  $\text{tr}$ .

4. В диагональном представлении величинам  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  и  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  соответствуют квантово-механические средние  $A_{nn}$  и вероятности  $\rho_n$ . Интегрированию по фазовому пространству  $\int d\Gamma' \dots$  соответствует суммирование по квантовым состояниям  $\sum_n \dots$ .

Все формулы классической статистики Гиббса справедливы и в квантовой статистике с учетом сформулированного выше соответствия.

Многие вещи нам непонятны не потому, что наши понятия слабы, но потому, что сии вещи не входят в круг наших понятий.

*Козьма Прутков. Плоды раздумий*

**20. Уравнение Линдблада.** В приложении 18 мы сформулировали рецепт вычисления средних от наблюдаемых при помощи матрицы плотности  $\hat{\rho}$ , но не дали никакого динамического уравнения для  $\hat{\rho}$ , обобщающего уравнение фон Неймана на случай открытых систем. Таким уравнением является уравнение Линдблада. Мы не будем останавливаться на строгом выводе этого уравнения, а дадим лишь качественные соображения, на основе которых оно может быть получено. Для того чтобы описать релаксацию открытой квантовой системы, воспользуемся *золотым правилом Ферми*. Оно позволяет вычислить вероятность перехода из состояния дискретного спектра в состояние непрерывного спектра.

Пусть в начальный момент времени открытая система  $S$  находилась в одном из возбужденных состояний  $|S_i\rangle$ , а резервуар  $R$  находился в равновесном состоянии. Резервуар так велик, что содержит континуум мод и его спектр непрерывен. Взаимодействие между системой и резервуаром имеет вид:  $\hat{H}_{SR} = \lambda \hat{S} \hat{R}$ , где  $\lambda$  размерный параметр, а операторы  $\hat{S}$  и  $\hat{R}$  описывают систему и резервуар соответственно. Тогда вероятность перехода из начального состояния системы и резервуара  $|S_i, R_i\rangle$  с энергией системы  $E_i$  в конечное состояние  $|S_f, R_f\rangle$  с энергией системы  $E_f$  и числом конечных состояний резервуара в интервале от  $\nu_f$  до  $\nu_f + d\nu_f$  дается выражением

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle S_f, R_f | \hat{H}_{SR} | S_i, R_i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega_f) d\nu_f. \quad (20.1)$$

Мы считаем, что квант возбуждения системы  $\hbar\omega_{if} = E_i - E_f$  перешел в резервуар. Если теперь просуммировать (20.1) по всем возможным конечным состояниям резервуара, которые имеют энергию  $\hbar\omega_{if}$ , то мы получим полную вероятность перехода в единицу времени системы из состояния  $|S_i\rangle$  в состояние  $|S_f\rangle$  вне зависимости от конечного состояния резервуара. Без ограничения общности эта полная скорость перехода  $w_{fi}$  может быть представлена в виде  $w_{fi} = \gamma_{fi} |\langle f | \hat{S} | i \rangle|^2 \equiv \gamma_{fi} |S_{fi}|^2$ , где мы в явном виде выделили матричный элемент перехода одной только системы из состояния  $|S_i\rangle$  в состояние  $|S_f\rangle$ . Вся информация о резервуаре после усреднения по его степеням свободы содержится в  $\gamma_{fi}$ .

По самому определению величина вероятности перехода в единицу времени означает, что диагональный элемент матрицы плотности  $\rho_i$  заселения состояния  $|S_i\rangle$  меняется по закону  $\dot{\rho}_i = -\gamma_{fi} |\langle f | \hat{S} | i \rangle|^2 \rho_i$ . В то же время, вероятность заселенности  $p_f$  состояния  $|S_f\rangle$  будет меняться как  $\dot{\rho}_f = \gamma_{fi} |\langle f | \hat{S} | i \rangle|^2 \rho_i$ , поскольку суммарная вероятность должна сохраняться.

Полученный результат очевидным образом обобщается на динамику вероятностей заселенностей всех собственных состояний системы  $|k\rangle$ , когда их больше двух. Собственные состояния определяются из  $\hat{H}_S |k\rangle = E_k |k\rangle$ . Результирующая система уравнений имеет вид

$$\dot{\rho}_{k_1 k_1} = -\rho_{k_1 k_1} \sum_{k_2=1}^N \gamma_{k_1 k_2} |S_{k_1 k_2}|^2 + \sum_{k_2=1}^N \rho_{k_2 k_2} \gamma_{k_2 k_1} |S_{k_2 k_1}|^2, \quad (20.2)$$

где учтены переходы между всеми собственными состояниями. Полученная система уравнений называется *уравнениями Паули*. Они описывают динамику диагональных элементов матрицы плотности.

Какова будет динамика недиагональных элементов матрицы плотности? Строгое рассмотрение показывает, что любой процесс перехода из одного собственного состояния в другое сопровождается затуханием недиагональных элементов. При релаксации к равновесию недиагональный элемент эволюционирует как  $\rho_{fi} = -(\gamma_{fi} |\langle S_f | \hat{S} | S_i \rangle|^2 + \gamma_{if} |\langle S_i | \hat{S} | S_f \rangle|^2) \rho_{fi}$ . Если учесть переходы из каждого состояния в каждое, то получаем

$$\dot{\rho}_{k_1 k_2} = -\frac{1}{2} \sum_{k'} (\gamma_{k' k_1} |S_{k' k_1}|^2 + \gamma_{k' k_2} |S_{k' k_2}|^2) \rho_{k_1 k_2}. \quad (20.3)$$

Уравнения (20.2) и (20.3) можно переписать в виде одного уравнения на матрицу плотности открытой системы:

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] + \sum_k \frac{\gamma_k}{2} (2\hat{S}_k \hat{\rho} \hat{S}_k^\dagger - \hat{S}_k^\dagger S_k \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{S}_k^\dagger S_k), \quad (20.4)$$

где суммирование ведется по всевозможным парам собственных состояний  $k = \{k_1, k_2\}$ .

Уравнение (20.4) называется *уравнением Линдблада*. Его более строгий вывод показывает, что оно справедливо только при выполнении двух приближений: *борновского* и *марковского*. Борновское приближение означает, что система не меняет состояние резервуара. Марковское приближение означает, что мы можем описывать динамику системы локальным по времени уравнением. Уравнение Линдблада является модельным и приближенным. Его достоинством является то, что оно позволяет описать релаксацию открытой системы к равновесию и совместимо с началами термодинамики.

**21. Неполное описание статистического ансамбля.** Даже когда макроскопическая система находится в термодинамическом равновесии и ее макроскопические характеристики (температура, объем, давление и т. п.) постоянны, ее микроскопическое состояние все время меняется. Неизвестно, в каком конкретно микросостоянии система находится в данный момент. Например, для классической системы неизвестно, где находится фазовая точка на эргодической поверхности. Статистический подход заключается в том, что мы можем определить вероятность нахождения системы в возможных микросостояниях при заданном ее макросостоянии. Это и есть метод ансамблей Гиббса, когда рассматривают не одну конкретную термодинамическую систему, а бесконечно большое количество ее копий, находящихся в одних и тех же макроскопических условиях. В результате возникает статистический ансамбль, который в классическом случае можно изобразить как «облако» точек в фазовом пространстве.

Статистический ансамбль, в котором известно распределение по всем микросостояниям  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  или  $\hat{\rho}$ , называется *полным*. Он позволяет найти любые статистические средние системы. Однако такое распределение требует задания колоссальной информации о системе. Чаще при описании ансамбля имеются результаты неполного измерения, известны вероятности значений или средние лишь некоторых физических величин. Число их, как правило, невелико; обычно это набор  $p$  аддитивных интегралов

движения системы:  $\hat{I} = \{\hat{I}_q, q = 1, 2, \dots, p\}$ . Их функция распределения вероятностей  $\rho(I)$  является неполной. Она позволяет найти средние тех физических величин, которые могут быть выражены через интегралы движения. По отношению к полному ансамблю такой неполный ансамбль означает сокращенное описание макроскопической системы:

$$\rho(I) = \text{tr} \hat{\rho} \delta(\hat{I} - I) = \int d\Gamma' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta(I(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - I). \quad (21.1)$$

При сокращенном описании задание  $\rho(I)$  или  $\langle I \rangle$  для термодинамической величины  $I$  не имеет принципиальной разницы. Согласно (21.1)  $\rho(I)$  можно рассматривать как среднее значение  $\langle \delta(I(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - I) \rangle$  микроскопического распределения.

**22. Принцип экстремальности энтропии.** Он заключается в том, что равновесное распределение  $\hat{\rho}$  доставляет условный максимум энтропии Гиббса:

$$S = -\text{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \quad (22.1)$$

при дополнительных условиях. Этими условиями являются нормировка матрицы плотности и «заданность» средних значений параметров сокращенного описания (см. приложение 21),  $p$  интегралов движения  $\hat{I}_q$ ,  $q = 1, 2, \dots, p$ , характеризующих макроскопическое состояние системы. Таким образом, дополнительными условиями являются

$$\text{tr} \hat{\rho} = 1, \quad (22.2)$$

$$\text{tr} \hat{\rho} \hat{I}_q = \langle \hat{I}_q \rangle. \quad (22.3)$$

Используя метод множителей Лагранжа для условного экстремума получаем

$$\text{tr} \delta \hat{\rho} (\ln \hat{\rho} + \nu + \sum_q \lambda_q \hat{I}_q) = 0, \quad (22.4)$$

где  $\delta \hat{\rho}$  – произвольное малое приращение матрицы плотности,  $\nu$  и  $\lambda_q$  – множители Лагранжа. Отсюда в качестве равновесного экстремального распределения получаем распределение Гиббса:

$$\hat{\rho} = \exp(-\nu - \sum_q \lambda_q \hat{I}_q). \quad (22.5)$$

Множители Лагранжа  $\nu$  и  $\lambda_q$  самосогласованно определяются через термодинамические средние сокращенного описания (22.2), (22.3). При этом даваемое (22.1), (22.5) значение энтропии

$$S = \nu + \sum_q \lambda_q \langle \hat{I}_q \rangle \quad (22.6)$$

является максимальным (см. лекцию 2). В этом проявляется экстремальность распределения Гиббса.

Будучи экстремальным при заданном сокращенном описании ансамбля (22.2), (22.3), распределение Гиббса (22.5) соответствует наиболее вероятному состоянию системы при заданных макроскопических параметрах. Это и есть равновесное состояние. Экстремальность распределения Гиббса (22.5) проявляется в том, что соответствующий данному ансамблю термодинамический потенциал экстремален. При этом, будучи максимально возможной при заданном сокращенном описании, энтропия (22.6) приобретает особое значение. Это равновесная энтропия данного ансамбля. Используя (22.5) при рассмотрении заданных наборов интегралов движения, можно получить распределения Гиббса для конкретных ансамблей (см. лекцию 2).

**23. Теорема Гельманна–Фейнмана.** Очень полезный факт, имеющий множество применений: если оператор эрмитов, то матричный элемент его производной по параметру равен производной его собственного значения по тому же параметру. Например, для гамильтониана

$$\langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | n \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}. \quad (23.1)$$

Действительно, дифференцируя определение  $\hat{H} | n, \lambda \rangle = E_n | n, \lambda \rangle$  по параметру  $\lambda$ , получаем

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | n, \lambda \rangle + \hat{H} \frac{\partial}{\partial \lambda} | n, \lambda \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} | n, \lambda \rangle + E_n \frac{\partial}{\partial \lambda} | n, \lambda \rangle. \quad (23.2)$$

Осталось только домножить (23.2) слева на  $\langle n, \lambda |$  и воспользоваться эрмитовостью оператора  $\langle n, \lambda | \hat{H} = E_n \langle n, \lambda |$ .

**24. Шпур логарифма равен логарифму детерминанта.** Полезное свойство квадратной матрицы или оператора  $\hat{A}$ , которое часто используется:  $\text{tr} \ln \hat{A} = \ln \det \hat{A}$ . В качестве доказательства рассмотрим детерминант квадратной матрицы  $\hat{B}$ :

$$\begin{aligned} \det e^{\hat{B}} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \det e^{\frac{\hat{B}}{N}} \right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \det \left( 1 + \frac{\hat{B}}{N} \right) \right]^N = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{\text{tr} \hat{B}}{N} \right)^N = e^{\text{tr} \hat{B}} \end{aligned} \quad (24.1)$$

Итак, детерминант экспоненты оператора равен экспоненте следа оператора  $\det(\exp \hat{B}) = \exp(\text{tr} \hat{B})$ . Положив в этой формуле  $\hat{B} = \ln \hat{A}$ , получаем искомого равенство  $\text{tr} \ln \hat{A} = \ln \det \hat{A}$ .

**25. Изменение фазы вдоль контура.** Во многих квантово-механических задачах (квантование потока в полости сверхпроводника, эффект Ааронова–Бома, монополю Дирака) возникает необходимость вычислить изменение фазы  $\phi$  волновой функции  $\exp(i\phi)$  вдоль некоторого контура. По определению для контура, связывающего начальную 1 и конечную 2 точки имеем

$$\int_1^2 \nabla \phi(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \phi_2 - \phi_1. \quad (25.1)$$

Для замкнутого контура  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  из (25.1) казалось бы получаем ноль. Этот же вывод дает применение теоремы Стокса:

$$\oint \nabla \phi(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int \nabla \times \nabla \phi \cdot d\mathbf{S} = 0. \quad (25.2)$$

Однако это верно не для всех функций  $\phi(\mathbf{r})$ . Если речь идет о фазе волновой функции  $\exp(i\phi(\mathbf{r}))$ , то величина (25.1) определяется топологией области, охватываемой замкнутым контуром. Это связано с требованиями однозначности и гладкости волновой функции  $\exp(i\phi(\mathbf{r}))$ , которые вытекают из экспериментов по интерференции волновой функции.

Если область односвязна, то контур можно стянуть в точку. В процессе такого стягивания волновая функция на контуре должна оставаться однозначной и гладкой. Это можно обеспечить только при обращении интеграла (25.1) в ноль.

Если же контур охватывает не односвязную область, например, в образце имеется полость (дырка), то при обходе такой дырки изменение фазы может быть ненулевым:

$$\oint \nabla \phi(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = 2\pi n, \quad (25.3)$$

где  $n$  – целое число, возможно, и ноль. Конкретное значение  $n$  определяется физическими условиями в полости. Например, в сверхпроводнике величина  $n$  определяется числом квантов магнитного потока, введенного в полость внешним источником.

**26. Энергия диэлектриков и магнетиков.** Первая пара уравнений Максвелла в среде имеет вид

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (26.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (26.2)$$

где  $\mathbf{E}$  – электрическое поле,  $\mathbf{D}$  – электрическое смещение,  $\mathbf{H}$  – магнитное поле,  $\mathbf{B}$  – магнитная индукция. Умножим уравнение (26.1) скалярно на  $\mathbf{H}$  и вычтем из него уравнение (26.2), скалярно умноженное на  $\mathbf{E}$ . В результате получим

$$\mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{H} - \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{E} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{c} \left( \mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right). \quad (26.3)$$

Левая часть (26.3) равна  $-\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ , что позволяет представить (26.3) в виде уравнения непрерывности:

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\mathbf{j} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{4\pi} \left( \mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right), \quad (26.4)$$

представляющее собой теорему Пойнтинга. Второе слагаемое в правой части (26.4) представляет собой работу над единицей объема системы в единицу времени. Это значит, что изменение энергии единицы объема системы, включая энергию поля, равно

$$dw = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{E} d\mathbf{D} + \mathbf{H} d\mathbf{B}). \quad (26.5)$$

Эту величину и следует добавлять к дифференциалам термодинамических потенциалов системы.

Однако, нужно различать условия, в которых происходит поляризация и намагничивание вещества. Они определяют какую часть энергии поля следует рассматривать как составную часть энергии системы. Возможна поляризация при заданных внешних зарядах, а возможна – при заданном внешнем потенциале. Точно также, возможно намагничивание в поле заданного внешнего поля, а возможно намагничивание в поле заданных внешних токов.

*Поляризация.* Диэлектрическую систему можно поляризовать путем внесения ее во внешнее поле фиксированного заряда. Приобретаемую системой энергию удобно вычислить так. Поляризуемое тело из бесконечности вносится область поля  $\mathbf{E}$ , создаваемого фиксированными зарядами. Сила, действующая на дипольный момент единицы объема тела (поляризацию)  $\mathbf{P}$  равна  $(\mathbf{P}\nabla)\mathbf{E}$ . Это значит, что при его перемещении на расстояние  $d\mathbf{r}$  поле совершает над ним работу  $d\mathbf{r}(\mathbf{P}\nabla)\mathbf{E}$ . Поскольку стационарное электрическое поле безвихревое  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ , то эта работа равна  $\mathbf{P}d\mathbf{E}$ , где  $d\mathbf{E} = (d\mathbf{r}\nabla)\mathbf{E}$  изменение поля на расстоянии  $d\mathbf{r}$ . При квазистационарном внесении диэлектрика в поле внешний источник действует на него с силой обратного знака, значит к термодинамическим потенциалам в этом случае следует добавлять величину  $-\mathbf{P}d\mathbf{E}$ .

Если поляризация диэлектрического тела происходит при фиксированном потенциале, то ее удобно представлять как поляризацию в конденсаторе. Приложение постоянного напряжения путем зарядки пластин конденсатора поляризует находящееся внутри тело. По-другому эту ситуацию можно условно назвать поляризацией в нулевом поле, в том смысле, что поле в конце процесса равно нулю. Для этого мы должны перенести тело из бесконечности в область поля  $\mathbf{E}$ . В этой области тело приобретает дипольный момент единицы объема  $\mathbf{P}$ . Затем следует «заморозить» величину  $\mathbf{P}$  и вернуть тело на бесконечность, где электрическое поле равно нулю. Тогда на каждом шаге  $d\mathbf{r}$  этого процесса внешний источник совершает над единицей объема тела работу, равную  $d(\mathbf{E}\mathbf{P}) - \mathbf{P}d\mathbf{E} = \mathbf{E}d\mathbf{P}$ . Именно эту величину следует добавлять к термодинамическим потенциалам.

*Намагничивание.* Совершенно аналогично вычисляются добавки к термодинамическим потенциалам при намагничивании. При намагничивании в заданном внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  возникает добавка  $-\mathbf{M}d\mathbf{H}$ , где  $\mathbf{M}$  дипольный момент единицы объема тела (намагниченность). При намагничивании в поле заданных внешних токов к термодинамическим потенциалам следует добавлять  $\mathbf{H}d\mathbf{M}$ .

**27. Принцип Леонтовича.** Так называется принцип, позволяющий описать энергию неравновесного состояния системы при помощи параметра порядка. Чтобы найти энергию неравновесного состояния с данным значением параметра порядка нужно сделать это состояние равновесным путем включения соответствующего внешнего поля, а затем вычесть из энергии среды в таком поле «лишнюю» работу, затраченную на его включение. Такое вычитание фактически отвечает преобразованию Лежандра.

Принцип Леонтовича позволяет применять формализм равновесной термодинамики к слабым отклонениям от равновесия (термодинамическим флуктуациям).

**28. Вариационный принцип Боголюбова.** Это эффективный метод оценки сверху термодинамического потенциала равновесной системы. Если хорошо исследованная система слабо возмущена и имеет гамильтониан  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ , то ее термодинамический потенциал  $F$  можно оценить сверху

$$F \leq -T \ln \text{tr} e^{-\hat{H}_0/T} + \text{tr} \hat{H}_1 e^{-\hat{H}_0/T} / \text{tr} e^{-\hat{H}_0/T}, \quad (28.1)$$

то есть  $F = F_0 + \langle \hat{H}_1 \rangle_0$ , где усреднение проводится по невозмущенному ансамблю. Вариационный принцип можно весьма ловко использовать для исследования трудной системы  $\hat{H}$  следующим образом. Нужно искусственно разделить ее гамильтониан  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$  на две части так, чтобы было удобно усреднять по невозмущенной его части. То есть, чтобы вспомогательная невозмущенная система была «точно решаемой». Успех вариационной процедуры существенно зависит от этого разделения.

Доказательство вариационного принципа основывается на трех аргументах: выпуклости экспоненты, распределении Гиббса и экстремальности термодинамического потенциала. Частным случаем неравенства Йенсена для экспоненты является соотношение  $\langle e^{\hat{a}} \rangle \geq e^{\langle \hat{a} \rangle}$  в котором оператор должен быть эрмитовым  $\hat{a} = \hat{a}^\dagger$ , поскольку усреднение производится как по квантовомеханическим состояниям, так и по ансамблю.

# Экзаменационные задачи

Работая над решением задачи,  
всегда полезно знать ответ.  
Законы Мёрфи

1. Вычислите величину магнитокалорического эффекта  $(\partial T / \partial \mathcal{H})_S$  при адиабатическом размагничивании парамагнетика с магнитной восприимчивостью  $\chi = A/T$  и теплоемкостью  $C_{\mathcal{H}} = BT^3$ . Каков знак эффекта? Чему равно изменение температуры парамагнетика  $\Delta T$  при уменьшении поля  $\mathcal{H}$  до нуля? Как ведет себя  $\Delta T$  при малых температурах, сравнимых с  $T \approx (A\mathcal{H}^2 / B)^{1/5}$ ? Прокомментируйте условие на температуру.
2. Запишите «первое начало» для дифференциалов энергии  $E$ , энтропии  $S$  и объема  $V$  и разделите эти величины под дифференциалами на полное число частиц  $N$ . Считая число частиц также переменным, получите выражения для потенциала Гиббса  $\Phi$  и химического потенциала  $\mu$ .
3. Изобарический коэффициент объемного расширения резины отрицателен  $(\partial V / \partial T)_p < 0$ . Определите знак ее адиабатического коэффициента объемного расширения  $(\partial V / \partial T)_S$ . Быстро растянутый и приложенный к губам резиновый жгут покажется теплым или прохладным (эффект П.Н. Лебедева)?
4. Теплоемкость газа двухуровневых атомов имеет резкий максимум. Найдите его характерные температуру и ширину, если верхний уровень атомов с энергией  $\varepsilon$  сильно вырожден  $\ln g \gg 1$ , а нижний уровень с энергией 0 невырожден.
5. Запишите выражения для свободной энергии  $F$  системы с энергетическими уровнями  $E_n$  в каноническом ансамбле. Прямым дифференцированием по  $T$  покажите, что  $(\partial F / \partial T)_V = -S$ , то есть  $dF = -SdT + \dots$ . Воспользуйтесь распределением Гиббса и тем, что  $\langle E_n \rangle = E$ .
6. Запишите выражения для свободной энергии  $F(\lambda)$  системы с энергетическими уровнями  $E_n(\lambda)$  в каноническом ансамбле. Прямым дифференцированием по  $\lambda$  покажите, что обобщенная сила  $(\partial F / \partial \lambda)_T$  равна  $(\partial E / \partial \lambda)_T$ . Воспользуйтесь распределением Гиббса и тем, что  $\langle E_n \rangle = E$ . Выберите в качестве параметра объем  $\lambda = V$ . Покажите,

что обобщенной силой в этом случае будет  $(\partial F / \partial V)_T = -P$ , то есть  $dF = -PdV + \dots$ .

7. Вычислите теплоемкость системы невзаимодействующих осцилляторов при  $T \ll \hbar\omega$ . Воспользуйтесь распределением Гиббса.
8.  $N$  атомов идеального бозьмановского газа находится в гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$  при температуре  $T$ . Найдите концентрацию  $n(0)$  в центре ловушки и оцените температуру  $T_B$ , ниже которой начнется бозе-конденсация, если атомы – бозоны.
9. Найдите теплоемкость  $C(T)$  бозьмановского газа, состоящего из  $n$ -атомных молекул. Как с ростом температуры изменяется  $C(T)$  по мере возбуждения поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул? Чему равна  $C(\infty)$  без учета ионизации и диссоциации?
10. Найдите степень ионизации  $\alpha(T)$  одноатомного бозьмановского газа с энергией ионизации  $I$ . При какой температуре  $T_i$  начинается существенная ионизация?
11. Вычислите температуру бозе-конденсации  $T_B$  идеального ультрарелятивистского газа. Воспользуйтесь условием на полное число частиц  $N$  в пространстве импульсов.
12. Вычислите температурную зависимость теплоемкости  $C_V$  идеального ультрарелятивистского бозе-газа при  $T < T_B$ .
13. Найдите энергию Ферми  $\varepsilon_F$  идеального ультрарелятивистского ферми-газа. Вычислите его химпотенциал  $\mu$  и энергию  $E$  в вырожденном состоянии ( $T \ll \varepsilon_F$ ) с точность  $\sim (T / \varepsilon_F)^2$  включительно. Воспользуйтесь разложением  $\int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp(\varepsilon - \mu)/T + 1} = \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2 T^2}{6} f'(\mu) + \dots$ . Вычислите теплоемкость газа  $C_V$  и выясните, при какой температуре  $C_V / N \sim 1$ .
14. Найдите энергию Ферми  $\varepsilon_F$  идеального нерелятивистского ферми-газа. Вычислите его химпотенциал  $\mu$  и энергию  $E$  в вырожденном состоянии ( $T \ll \varepsilon_F$ ) с точность  $\sim (T / \varepsilon_F)^2$  включительно. Воспользуйтесь

разложением  $\int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp(\varepsilon - \mu)/T + 1} = \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2 T^2}{6} f'(\mu) + \dots$ . Вычислите теплоемкость газа  $C_V$  и выясните, при какой температуре  $C_V / N \sim 1$ .

15. При какой температуре химпотенциал  $\mu$  идеального нерелятивистского ферми-газа обращается в ноль?
16. При какой температуре химпотенциал  $\mu$  идеального ультрарелятивистского ферми-газа обращается в ноль?
17. Вычислите температуру  $T_B$  конденсации  $N$  атомов идеального бозе-газа, находящегося в трехмерной гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$ . Какова точность Вашего расчета?
18. Вычислите энергию  $\varepsilon_F$  Ферми  $N$  атомов идеального ферми-газа, находящегося в трехмерной гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$ . Какова точность Вашего расчета?
19. При какой размерности задачи  $D = 1, 2, 3$  возможна бозе-конденсация  $N \gg 1$  атомов в гармонической ловушке  $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2 / 2$ ? Кратности вырождения  $n$ -го уровня  $D$ -мерного осциллятора равны  $g_{1D} = 1$ ,  $g_{2D} = n + 1$  и  $g_{3D} = (n + 1)(n + 2) / 2$  соответственно.
20. Нарисуйте изотерму, изобару и изохору идеального бозе-газа. Укажите характерные величины и асимптотики.
21. Нарисуйте изотерму, изобару и изохору идеального ферми-газа. Укажите характерные величины и асимптотики.
22. Вычислите зависимость давления  $P$  от плотности  $\rho = mN / V$  вырожденных ( $T \ll \varepsilon_F$ ) нерелятивистского и ультрарелятивистского ферми-газов. Нарисуйте график  $P(\rho)$ .
23. При какой плотности  $\rho$  идеальный вырожденный ( $T \ll \varepsilon_F$ ) ферми-газ становится ультрарелятивистским?
24. Получите выражение для равновесной плотности фотонов  $N / V$  реликтового излучения ( $T = 3K$ ) и вычислите ее. Воспользуйтесь тем, что сумма обратных кубов  $\zeta(3) = 1.2$ , а постоянная Планка  $\hbar \approx 10^{-27}$  эрг·с, постоянная Больцмана  $k_B \approx 1,4 \cdot 10^{-16}$  эрг / град.
25. Получите выражение для постоянной Стефана-Больцмана  $\sigma$  и вычислите ее значение, учитывая, что температура измеряется в градусах  $K$ . Воспользуйтесь тем, что сумма обратных четвертых степеней  $\zeta(4) = \pi^4 / 90$ , а  $\hbar \approx 10^{-27}$  эрг·с,  $k_B \approx 1,4 \cdot 10^{-16}$  эрг / град.

26. Вычислите парамагнитную  $\chi_{\text{пара}}(T)$  и диамагнитную  $\chi_{\text{диа}}(T)$  восприимчивость невыврожденного ( $T \gg \varepsilon_F$ ) электронного газа (закон Кюри).
27. Вычислите магнитную восприимчивость  $\chi_{\text{ферро}}(T)$  ферромагнетика с температурой Кюри  $T_c$  в теории «среднего поля» (закон Кюри-Вейсса).
28. Вычислите температуру Кюри  $T_c$  ферромагнетика в модели Гейзенберга в приближении «среднего поля». Считайте, что обменное взаимодействие  $J$  существенно только с  $z$  ближайшими соседями.
29. Вычислите теплоемкость  $C_V(T)$  и намагниченность  $M(T)$  магновов при низких температурах  $T \ll T_c$ . Используйте спектр магновов  $\omega_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k}^2 / 2m_*$ .
30. Запишите выражение для распределения  $n_B(\mathbf{p})$  газа бозе-квазичастиц со спектром  $\varepsilon(\mathbf{p})$  в системе отсчета, в которой газ квазичастиц движется «как целое» со скоростью  $\mathbf{v}$ . Исходя из требования конечности и положительности  $n_B(\mathbf{p})$ , сформулируйте критерий «способности» движущегося газа квазичастиц находиться в равновесии с термостатом. Что произойдет, если это условие нарушится? Как это условие связано с критериями Маха и Вавилова-Черенкова?
31. Вычислите гидродинамическую скорость звука  $c = \sqrt{\partial P / \partial \rho}$  в слабонеидеальном вырожденном бозе-газе. Сравните ее с фазовой скоростью элементарных возбуждений конденсата  $c = \sqrt{U_0 N / mV}$ . Считайте, что при  $T = 0$  в нулевом приближении по константе взаимодействия  $U_0 \ll T_B V / N$  все частицы  $N = N_0$  находятся в конденсате.
32. Элементарные возбуждения системы являются бозонами и имеют «спектр со щелью»  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \Delta + (p - p_0)^2 / 2m$ ,  $\Delta \ll p_0^2 / 2m$ . Оцените низкотемпературный  $T \ll \Delta$  вклад этих квазичастиц в теплоемкость  $C(T)$  и их равновесное число  $N(T)$ .
33. Элементарные возбуждения системы являются фермионами и имеют «спектр со щелью»  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 (p - p_F)^2}$ ,  $\Delta \ll p_F^2 / 2m$ . Оцените низкотемпературный  $T \ll \Delta$  вклад этих квазичастиц в теплоемкость  $C(T)$  и их равновесное число  $N(T)$ .
34. Найдите зависимость критического тока сверхпроводника (тока распаривания)  $j_c(T)$  от температуры  $T$  вблизи точки перехода  $T_c$ . Воспользуйтесь критерием сверхтекучести куперовских пар.

35. Вычислите температуру сверхпроводящего перехода  $T_c$  в модели БКШ. Константа связи  $\lambda$ , частота Дебая  $\omega_D$ , плотность состояний на уровне Ферми  $g_F$ .
36. Вычислите величину энергетической щели сверхпроводника  $\Delta(0)$  при нулевой температуре  $T = 0$  в модели БКШ. Константа связи  $\lambda$ , частота Дебая  $\omega_D$ , плотность состояний на уровне Ферми  $g_F$ .
37. Оцените теплоемкость сверхпроводника  $C(T)$  при низких температурах  $T \ll \Delta(0)$  в модели БКШ.
38. Вычислите величину магнитного поля  $\mathcal{B}(0)$  в центре абрикосовского вихря. Воспользуйтесь выражением для плотности сверхпроводящего тока  $j_s$ .
39. Вычислите теплоемкость слабонеидеального  $U_0 \ll T_B V / N$  бозе-газа  $C(T)$  при низких температурах  $T \ll U_0 N / V \ll T_B$ . Прокомментируйте условия на температуру и константу взаимодействия.
40. Вычислите величину магнитного потока  $\Phi$  через абрикосовский вихрь. Получите выражение для кванта магнитного потока  $\Phi_0$  и вычислите его значение. Воспользуйтесь выражением для плотности сверхпроводящего тока  $j_s$ .
41. Получите критерий применимости теории Гинзбурга-Ландау. Выразите число  $G_i$  для сверхпроводника через температуру перехода  $T_c$  и энергию Ферми  $\varepsilon_F$ .

Решил задачу – прочитай условие.  
*Физтеховский фолклер*

## Экзаменационные вопросы

Есть три способа отвечать на вопросы:  
сказать необходимое, отвечать с  
приветливостью и наговорить лишнего.  
*Плутарх*

1. Принцип энтропии и основной термодинамический якобиан.
2. Принцип возрастания энтропии и минимальности термодинамических потенциалов  $F$  и  $\Omega$ .
3. Принцип возрастания энтропии и условия термодинамического равновесия. Равновесие во внешнем поле.
4. Принцип возрастания энтропии и термодинамическая устойчивость вещества. Термодинамические неравенства.
5. Термодинамические потенциалы в магнитном поле. «Теорема о малых добавках».
6. Термодинамические потенциалы при переменном числе частиц. Химический потенциал  $\mu$ , потенциал Гиббса  $\Phi$ .
7. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы первого и второго рода.
8. Метод ансамблей Гиббса. Эргодическая гипотеза.
9. Теорема Лиувилля. Микроканоническое распределение.
10. Число состояний, статистический вес и статистическая энтропия Больцмана.
11. Статистическая энтропия Гиббса. Ее экстремальность для распределения Гиббса.
12. Каноническое распределение Гиббса. Статистическая сумма  $Z$  и свободная энергия  $F$ . Распределение макроскопической системы по состояниям  $\rho(E)$  и по энергии  $w(E)$ .
13. Большое каноническое распределение. Омега-потенциал. Флуктуация числа частиц  $\overline{\Delta N^2}$  и энергии  $\overline{\Delta E^2}$ .
14. Равнораспределение энергии по степеням свободы больцмановского газа.
15. Химический потенциал больцмановского газа  $\mu(T)$ . Больцмановский газ во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$ .
16. Условие равновесия химической реакции.
17. Ионизация. Формула Саха.
18. Неравновесная энтропия и  $\Omega$ -потенциал идеальных бозе- и ферми-газа. Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.
19. Зависимость химического потенциала идеального ферми- и бозе-газа от температуры.

20. Идеальный ферми-газ. Уравнение состояния и основные термодинамические величины.
21. Идеальный бозе-газ. Уравнение состояния и основные термодинамические величины.
22. Теплоемкость фононов и фотонов при низких температурах.
23. Теплоемкость электронов металла при низких температурах  $T \ll \varepsilon_F$ .
24. Теорема Бора – ван Леевен и ее физический смысл.
25. Парамагнетизм Паули.
26. Диамагнетизм Ландау.
27. Эффект де Гааза – ван Альфена (на примере двумерного электронного газа).
28. Спиновые волны в модели Гейзенберга. Теплоемкость  $C(T)$  и намагниченность  $M(T)$  магнонов.
29. Теория фазовых переходов II рода (теория «среднего поля») в применении к ферромагнетикам. Намагниченность  $M(T)$ , восприимчивость  $\chi(T)$  и скачок теплоемкости  $\Delta C(T_c)$ .
30. Ферромагнитный переход в модели Гейзенберга в приближении «среднего поля». Температура Кюри  $T_c$ .
31. Принцип Больцмана для вероятности термодинамической флуктуации макроскопической системы. Флуктуации основных термодинамических величин.
32. Флуктуации параметра порядка. Критерий применимости теории «среднего поля». Число Леванюка  $G_i$ .
33. Гамильтониан взаимодействующих бозе- и ферми- частиц в представлении вторичного квантования.
34. Скорость боголюбовского звука в слабонеидеальном  $U_0 \ll T_B V / N$  бозе-газе при нулевой температуре  $T = 0$ .
35. Критерий Ландау сверхтекучести. Устойчивость газа квазичастиц, движущегося как целое, по отношению к рождению новых квазичастиц. Связь с критериями Маха и Вавилова-Черенкова.
36. Микроскопическая теория сверхтекучести Боголюбова. Преобразование Боголюбова. Спектр возбуждений  $\varepsilon(p)$ .
37. Неустойчивость Купера в сверхпроводниках (уравнение Шредингера для куперовской пары). Энергия куперовской пары  $-2\Delta$ .
38. Микроскопическая теория сверхпроводимости БКШ. Преобразования Боголюбова. Спектр возбуждений  $\varepsilon(p)$ .
39. Микроскопическая теория сверхпроводимости. Уравнение для щели  $\Delta(T)$  в модели БКШ.

40. Функционал Гинзбурга – Ландау. Уравнение для комплексного параметра порядка  $\psi(\mathbf{r})$ . Размер куперовской пары.
41. Функционал Гинзбурга – Ландау. Уравнение для векторного потенциала  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ .
42. Уравнение Гинзбурга – Ландау для векторного потенциала  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ . Эффект Мейсснера. Спонтанное нарушение симметрии.
43. Длина когерентности  $\xi(T)$  и лондоновская глубина проникновения магнитного поля  $\lambda(T)$ . Спонтанное нарушение симметрии.
44. Плотность сверхпроводящего тока  $j_s$ . Квантование магнитного потока  $\Phi$ .
45. Вихрь Абрикосова. Верхнее  $\mathcal{H}_{c2}$  и нижнее  $\mathcal{H}_{c1}$  критические магнитные поля в сверхпроводниках II рода.

### «Принцип простоты»

По Лейбницу наш мир является наилучшим из возможных миров, поэтому законы природы можно описать экстремальными принципами.

*Карл Л. Зигель*

Поскольку кафедра теоретической физики Физтеха является лучшей из кафедр теоретической физики, экзаменационная оценка описывается вариационным принципом.

0. Допущенные к экзамену лектором ( $\geq 3$  баллов «за семестр»), семинаристом (ДЗ 1 и 2) и деканатом получают билеты. Оценка выставляется исходя из «принципа простоты», а именно, по максимуму можно получить:

1. – Практически ничего - «неудовлетворительно» 0-2 проставляется в ведомость.

2. Экзаменационная задача - «удовлетворительно» 3-4.

3. + Экзаменационный вопрос - «хорошо» 5-7.

4. + Экзаменационный вопрос - «отлично» 8-10.

5. Затем усредненная мнением экзаменатора оценка проставляется в ведомость. Она не может быть больше оценки «за семестр» + 2. А меньше – может, хоть до нуля.

# Литература

Сколько ни читай – умней не станешь.

*Мао Цзэдун*

## Задачники

1. *Белоусов Ю.М., Бурмистров С.Н., Тернов А.И.* Задачи по теоретической физике. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2013. 584 с.
2. *Левитов Л.С., Шитов А.В.* Функции Грина. Задачи и решения. М.: Физматлит, 2003. 392 с.
3. *Базаров И.Т., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Высшая школа, 1996. 328 с.
4. *Кондратьев А.С., Романов В.П.* Задачи по статистической физике. М.: Наука, 1992. 152 с.
5. *Кондратьев А.С., Райгородский П.А.* Задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории. М.: Физматлит, 2007. 256 с.
6. *Коткин Г.Л., Образовский Е.Г.* Задачи по статистической физике. Новосибирск.: НГУ, 2007, 148 с.
7. Задачи по термодинамике и статистической физике / под ред. Г.С. Ландсберга. М.: Мир, 1974. 640 с.
8. *Серова Ф.Г., Янкина А.А.* Сборник задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории. М.: Физматлит, 2007. 256 с.
9. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с.
10. *Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В.* Сборник задач по физике с решениями. – М.: Атомиздат, 1971. 336 с.
11. *Мин Чен.* Задачи по физике с решениями – М.: Мир, 1978. – 296 с.
12. *Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.* Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2005. 320 с.

## Статистическая физика

13. *Максимов Л.А. Михеенков А.В., Полищук И.Я.* Лекции по статистической физике. М.: МФТИ, 2011. 316 с.
14. *Горелкин В.Н.* Статистическая физика и физическая кинетика. М.: МФТИ, 2010. 152 с.
15. *Зайцев Р.О.* Введение в современную статистическую физику. М.: КД «Либроком», 2013. 504 с.
16. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2003. 416 с.
17. *Коткин Г.Л.* Лекции по статистической физике. М.–Ижевск: НИЦ «РХД», 2006. 190 с.
18. *Белоусов Ю.М.* Метод матрицы плотности. Применение для спиновых систем. М., 2017. 137 с.

19. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика, Теория равновесных систем. М.: МГУ, 1991. 800 с.
20. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика, Теория неравновесных систем. М.: МГУ, 1987. 560 с.
21. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1. Термодинамика. М.: УРСС, 2002. 240 с.
22. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 2. Статистическая физика. М.: УРСС, 2002. 429 с.
23. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем. М.: УРСС, 2002. 447 с.
24. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 4. Квантовая статистика. М.: УРСС, 2011. 576 с.
25. *Квасников И.А.* Введение в теорию электропроводности и сверхпроводимости. М.: Либроком, 2010. 216 с.
26. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. М.: МГУ, 1989. 447 с.
27. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: МГУ, 1989. 576 с.
28. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Теория систем многих частиц. М.: МГУ, 1984. 429 с.
29. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981. 351 с.
30. *Садовский М.В.* Лекции по статистической физике. М.–Ижевск: ИКИ, 2003. 336 с.
31. *Зайцев Р.О., Михайлова Ю.В.* Метод вторичного квантования для систем многих частиц. М. МФТИ, 2008. 164 с.
32. *Борисенок С.В., Кондратьев А.С.* Квантовая статистическая механика. М.: Физматлит, 2011. 136 с.
33. *Ансельм А.И.* Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 424 с.
34. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Физматлит, 1982. 608 с.
35. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. 544 с.
36. *Кириченко П.А.* Термодинамика, молекулярная и статистическая физика. М.: Физматкнига, 2005. 176 с.
37. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
38. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. В 2-х томах. М.: Мир, 1978.
39. *Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёнке Г.* Неравновесная статистическая термодинамика. В 2-х томах. М.: Физматлит, 2002.
40. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: ИЛ, 1955. 479 с.
41. *Исихара А.* Статистическая физика. М.: Мир, 1973. 471 с.
42. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 112 с.
43. *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды по статистической физике. М.: МГУ, 1979. 342 с.
44. *Рюэль Д.* Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971. 367 с.

45. *Рюэль Д.* Термодинамический формализм. М.–Ижевск: ИКИ, 2002. 281 с.
46. *Гленсдорф П., Пригожин И.Р.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
47. *Крылов Н.С.* Работы по обоснованию статистической физики. М.–Л., АН СССР, 1950. 207 с.
48. *А.Я. Хинчин.* Математические основания статистической механики. М, 1943. 115 с.
49. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 337 с.
50. *Ахиезер А.И., Пелетминский С.В.* Методы статистической физики. М.: Наука, 1977. 367 с.
51. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 520 с.
52. *Фейнман Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1978. 407 с.
53. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
54. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960. 485 с.
55. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965. 307 с.
56. *Кубо Р.* Статистическая механика М.: Мир, 1967. 452 с.
57. *Козлов В.В.* Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. М.–Ижевск: ИКИ, 2002. 320 с.
58. *Козлов В.В.* Ансамбли Гиббса и неравновесная статистическая механика. М.–Ижевск: ИКИ, 2008. 204 с.
59. *Маслов В.П.* Квантование термодинамики и ультратворичное квантование. М.: ИКИ, 2001. 384 с.
60. *Браттели У., Робинсон Д.* Операторные алгебры и квантовая статистическая механика. М.: Мир, 1982. 512 с.
61. *Глимм Дж., Джаффе А.* Математические методы квантовой физики. М.: Мир, 1984. 445 с.
62. *Эмх Ж.* Алгебраические методы в статистической механике. М.: Мир, 1976. 423 с.
63. *Минлос Р.А.* Введение в математическую статистическую физику. М.: МЦНМО, 2002. 112 с.
64. Гиббсовские состояния в статистической физике: сб. статей / пер. с англ. под ред. Р.А. Минлоса. М.: Мир, 1978. 256 с.
65. *Березин Ф.А.* Лекции по статистической физике. М.: МЦНМО, 2008. 198 с.
66. *Березин Ф.А.* Метод вторичного квантования. М.: Наука, 1986. 320 с.
67. *Пуанкаре А.* Термодинамика. М.: ИКИ, 2005. 332 с.
68. *Лоренц Г.А.* Лекции по термодинамике. Ижевск: РХД, 2001. 176 с.
69. *Лоренц Г.А.* Статистические теории в термодинамике. Ижевск: РХД, 2001. 192 с.
70. *Шредингер Э.* Статистическая термодинамика. Ижевск: РХД, 1999. 96 с.
71. *Синай Я.Г.* Теория фазовых переходов. М.: Наука, 1980. 208 с.
72. *Толмачев В.В.* Теория ферми-газа. М.: Изд. МГУ, 1973. 354 с.
73. *Толмачев В.В.* Теория бозе-газа. М.: Изд. МГУ, 1969. 412 с.
74. *Толмачев В.В., Головин А.М., Потапов В.С.* Термодинамика и электродинамика сплошной среды. М.: Изд. МГУ, 1988. 232 с.

75. *Щеголев И.Ф.* Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. М.: Янус, 1996. 248 с.
76. *Петрина Д.Я., Герасименко В.И., Малышев П.В.* Математические основы классической статистической механики. Киев: Наукова думка, 1985. 264 с.
77. *Боголюбов Н.Н. (мл.), Ермилов А.Н., Курбатов А.М.* Введение в аналитический аппарат статистической механики. Киев: Наукова думка, 1988. 176 с.
78. *Коренблит С.Э., Синеговский С.И.* Конспект лекций по статистической физике. Иркутск: ИГУ, 2005. 180 с.
79. *Коренблит С.Э.* Конспект лекций по термодинамике. Иркутск: ИГУ, 2007. 66 с.
80. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960.
81. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика. М.: ИЛ, 1949. 612 с.
82. *Френкель Я.И.* Статистическая физика. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1948. 760 с.
83. *Шамбадаль П.* Развитие и приложение понятия энтропии. М.: Наука, 1967. 280 с.

### **Термодинамика**

84. *Базаров И.П.* Заблуждения и ошибки в термодинамике. М.: УРСС, 2003. 120 с.
85. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая Школа, 1991. 376 с.
86. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
87. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968. 220 с.
88. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 440 с.
89. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
90. *Новиков И.И.* Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984. 592 с.
91. *Гухман А.А.* Об обоснованиях термодинамики. М.: Изд. ЛКИ, 2010. 384 с.
92. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. М.: Мир, 2002. 461 с.
93. *Петров Н. Бранков Й.* Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986. 288 с.
94. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978.
95. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1976.
96. *Рудой Ю.Г., Суханов А.Д.* Термодинамические флуктуации в подходах Гиббса и Эйнштейна // УФН. 2000. Т. 170, №. 12. С. 1265.
97. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. М.: Наука, 1984. 384 с.
98. *Ван-дер-Ваальс Й., Костамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОТНИ, 1936. 281 с.

### **Теория конденсированного состояния**

99. *Ливищ Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика. Ч. II. М.: Физматлит, 2001. 448 с.
100. *Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А.* Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2005. 632 с.
101. *Беляев С.Т., Бычков Ю.А., Гордюнин С.А. и др.* Теория конденсированного состояния. М.: МФТИ, 1982. 128 с.
102. *Вонсовский В.С.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 927 с.
103. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.

104. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 2002. 382 с.
105. *Халатников И.М.* Теория сверхтекучести. М.: Наука, 1971. 320 с.
106. *Тилли Д.Р., Тилли Дж.* Сверхтекучесть и сверхпроводимость. М.: Мир, 1977. 304 с.
107. *Де Жен П.* Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 280 с.
108. *Пайнс Д., Нозьер Ф.* Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1977. 383 с.
109. *Гинзбург И.Ф.* Введение в физику твердого тела. СПб.: Лань, 2007. 544 с.
110. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. 398 с.
111. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
112. *Ципенюк Ю.М.* Квантовая микро- и макрофизика. М.: Физматкнига, 2006. 640 с.
113. *Ципенюк Ю.М.* Физические основы сверхпроводимости. М.: Изд. МФТИ, 2002. 160 с.
114. *Ковалевский М.Ю., Пелетминский С.В.* Статистическая механика квантовых жидкостей и кристаллов. М.: Физматлит, 2006. 368 с.

### **Методы квантовой теории поля**

115. *Маттук Р.* Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. М.: Мир, 1969. 366 с.
116. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 2001. 704 с.
117. *Киржниц Д.А.* Полевые методы теории многих частиц. М.: Гостехиздат, 1963. 344 с.
118. *Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В.* Квантовые поля. М.: Наука, 1980. 550 с.
119. *Ициксон К., Зюбер Ж.-Б.* Квантовая теория поля. В 2-х томах. М.: Мир, 1984.
120. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: ГИФМЛ, 1962. 443 с.

### **Математика**

121. *Белоусов В.И., Кузнецов В.П., Смилга В.П.* Практическая математика. Руководство по математике для начинающих изучать теоретическую физику. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2009. 128 с.
122. *Белоусов В.И., Кузнецов В.П., Смилга В.П.* Катехизис. Руководство по математике для начинающих изучать теоретическую физику. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2005. 168 с.
123. *Босс В.* Лекции по математике. Т.4. Вероятность, информация, статистика. М.: Едиториал УРСС, 2009. 214 с.
124. *Агекян Т.А.* Теория вероятностей для астрономов и физиков. М.: Наука, 1974. 264 с.
125. *Агекян Т.А.* Основы теории ошибок для астрономов и физиков. М.: Наука, 1972. 171 с.
126. *Кац М.* Статистическая независимость в теории вероятностей, анализе и теории чисел. М.: Мир, 1962. 156 с.
127. *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965. 407 с.
128. *Кац М.* Несколько вероятностных задач физики и математики. М.: Наука, 1967. 176 с.

129. *Арнольд В.И.* Гюйгенс и Барроу, Ньютон и Гук первые шаги математического анализа и теории катастроф, от эвольвент до квазикристаллов. М., 1989. 96 с.
130. *Арнольд В.И.* Лекции по дифференциальным уравнениям в частных производных. М.: Фазис, 1997. 128 с.
131. *Шварц Л.* Математические методы для физических наук. М.: Мир, 1965. 328 с.

### **Механика**

132. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М.: Физматлит, 2003. 416 с.
133. *Арнольд В.И.* Математические методы классической механики. М.: УРСС, 2003. 416 с.
134. *Арнольд В.И., Козлов В.В., Нейштадт А.И.* Математические аспекты классической и небесной механики. М.: УРСС, 2002. 416 с.
135. *Арнольд В.И.* Теория катастроф. М.: УРСС, 2004. 128 с.
136. *Терлецкий Я.П.* Механика. М.: УРСС, 2003. 416 с.
137. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М.: Наука, 1973. 208 с.
138. *Галуллин А.С.* Аналитическая динамика. М.: Высшая школа, 1989. 246 с.
139. *Татаринов Я.В.* Лекции по классической динамике. М.: Изд. МГУ, 1984. 296 с.
140. *Голубев Ю.Ф.* Основы теоретической механики. М.: Изд. МГУ, 1992. 525 с.
141. *Вильке В.Г.* Теоретическая механика. М.: Изд. МГУ, 1998. 272 с.
142. *Четаев Н.Г.* Теоретическая механика. М.: Наука, 1987. 368 с.
143. *Павленко Ю.Г.* Лекции по теоретической механике. М.: Изд. МГУ, 1991. 336 с.
144. *Павленко Ю.Г.* Задачи по теоретической механике. М.: Изд. МГУ, 1988. 344 с.
145. *Лидов М.Л.* Курс лекций по теоретической механике. М.: Физматлит. 2001. 478 с.

### **Квантовая механика**

146. *Мигдал А.Б., Крайнов В.П.* Приближенные методы квантовой механики. М.: Наука, 1966. 152 с.
147. *Будкер Д.* Атомная физика. Освоение через задачи. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
148. *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.* Рассеяние, реакции и распады нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971. 544 с.
149. *Carmichael H.J.* An open systems approach to quantum optics. Berlin: Springer, 1993. 179 с.
150. *Barnett S.M., Radmore P.M.* Methods in theoretical quantum optics. Oxford: Clarendon Press, 1997. 292 с.
151. *Breuer H.-P., Petruccione F.* The Theory of Open Quantum Systems. Oxford: Oxford University Press, 2002. 613 с.
152. *Бройер Х.-П., Петруccione Ф.* Теория открытых квантовых систем. М.–Ижевск: «РХД», ИКИ, 2010. 824 с.
153. *Дирак П.А.М.* Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960, 434 с.
154. *Ферми Э.* Квантовая механика (конспект лекций). М.: Мир, 1968, 368 с.
155. *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. 656 с.
156. *Мандельштам Л.И.* Лекции по оптике, теории относительности и квантовой механике. М.: Наука, 1972. 439 с.

157. *Кадомцев Б.Б.* Динамика и информация. – М.: Изд-во УФН, 1999. 400с.

### **Электродинамика**

158. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 1982. 624 с.
159. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1976. 616 с.
160. *Джексон Дж.* Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965. 654 с.
161. *Топтыгин И.Н.* Современная электродинамика. Ч. 2. Теория электромагнитных явлений в веществе. М.–Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. 848 с.

### **Стохастичность динамических систем. Хаос**

162. *Данилов Ю.А.* Лекции по нелинейной динамике. Элементарное введение. М.: УРСС, 2006. 208 с.
163. *Заславский Г.М.* Статистическая необратимость в нелинейных системах. М.: Наука, 1970. 143 с.
164. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических системсистемах. М.: Наука, 1984. 272 с.
165. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Нелинейная физика. М.: Наука, 1988. 372 с.
166. *Заславский Г.М.* Физика хаоса в гамильтоновых системах. М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004. 296 с.
167. *Заславский Г.М.* Гамильтонов хаос и фрактальная динамика. М. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010. 472 с.
168. *Лихтенберг А., Либерман М.* Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир, 1984. 528 с.
169. Квантовый хаос. М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. 384 с.
170. *Райхл Л.Е.* Переход к хаосу в консервативных классических и квантовых системах. М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. 756 с.
171. *Штокман Х.-Ю.* Квантовый хаос: введение. М.: Физматлит, 2004. 376 с.
172. *Рюэль Д.* Случайность и хаос. Ижевск: РХД, 2001. 192 с.

### **Эргодическая теория**

173. *Арнольд В.И., Авец А.* Эргодические проблемы классической механики. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 1999. 281 с.
174. *Корнфельд И.П., Синай Я.Г., Фомин С.В.* Эргодическая теория. М.: Наука, 1980. 383 с.
175. *Синай Я.Г.* Современные проблемы эргодической теории. М.: Физматлит, 1985. 208 с.
176. *Биллингсли П.* Эргодическая теория и информация. М.: Мир, 1969. 238 с.
177. *Орнштейн Д.* Эргодическая теория, случайность и динамические системы. М.: Мир, 1978. 168 с.
178. *Халмош. П.* Лекции по эргодической теории. М.: ИЛ, 1959. 147 с.

179. *Крылов Н.С.* Работы по обоснованию статистической физики. М.: УРСС, 2003. 200 с.
180. *Хинчин А.Я.* Математические основания статистической механики. М.–Л.: Гостехтеориздат, 1943. 128 с.
181. *Хинчин А.Я.* Математические основания квантовой статистической механики. М.–Л.: Гостехтеориздат, 1950. 212 с.
182. *Пуанкаре А., Эренфесты Т. и П., фон Нейман Дж.* Работы по статистической механике: М.–Ижевск: ИКИ, 2011. 280 с.
183. *Хайтун С.Д.* От эргодической гипотезы к фрактальной картине мира. М.: КомКнига, 2014. 256 с.
184. *Хайтун С.Д.* От эргодической гипотезы к фрактальной картине мира. М.: КомКнига, 1994. 256 с.

### **История. Рефлексии.**

185. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая Школа, 1981. 536 с.
186. *Вдовиченко Н.В.* Развитие фундаментальных принципов статистической физики в первой половине XX века. М.: Наука, 1986. 160 с.
187. *Кузнецова О.В.* История обоснования статистической механики. М.: Наука, 1988. 184 с.
188. *Гейзенберг В.* Физика и философия. Часть и целое. М.: Наука, 1989. 400 с.
189. *Львоци М.* История физики. М.: Мир, 1970. 464 с.
190. *М.Джуа.* История химии. М.: Мир, 1975. 450 с.
191. *Б.И.Спаский.* История физики. т.1,2. М.: Высшая Школа, 1977. 320 с., 309 с.
192. *П.С.Кудрявцев.* История физики. т.1, М.: Учпедгиз, 1948. 564 с.
193. *Ф.Розенбергер.* История физики, т.1-4. М.–Л., ОНТИ, 1937. 127 с., 312 с., 302 с., 448 с.
194. *Ю.И. Соловьев.* Эволюция основных теоретических проблем химии. М.: Наука, 1971. 379 с.
195. *Н.А. Фигуровский.* История химии. М.: Просвещение, 1979. 311 с.
196. *Ю.А. Храмов.* Физики. Биографический справочник. М.: Наука, 1983. 400 с.
197. *А.С. Ястржембский.* Термодинамика и история ее развития. – М.–Л.: Энергия, 1966. 668 с.
198. Физический энциклопедический словарь. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. 928 с.
199. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.

### **Классики. Прологомены.**

200. *Г.М.Голин, С.Р.Филонович.* Классики физической науки (с древнейших времен до начала XX века). М.: Высшая Школа, 1989. 576 с.
201. *Гиббс Дж.У.* Термодинамика. Статистическая механика. Сб.статей. М.: Наука, 1982. 384 с.
202. *Л.Больцман.* Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики. М.: Наука, 1984. 590 с.

203. *Л.Больцман*. Лекции по теории газов. М.: Гостехиздат, 1956. 554 с.
204. *Н.Бор*. Избранные научные труды, т.1. М.: 1970. 583 с.
205. *Я.Вант-Гофф*. Избранные труды по химии. Физическая химия. Стереохимия и органическая химия. Выступления и статьи. М.: Наука, 1984. 542 с.
206. Второе начало термодинамики. Сб. статей. М.: Гостехтеориздат, 1934. 311 с.
207. Основатели кинетической теории материи. Сб. статей. М.-Л.: ОНТИ, Главная редакция технико-теоретической литературы, 1937. 220 с.
208. *Т.А.Афанасьева–Эренфест* Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики // Журнал прикладной физики, 1928, т.5, вып.3-4, с.29.
209. *В.Гейзенберг*. Избранные труды. М.: УРСС, 2001. 614 с.
210. *Р.Бойль* (1660). Новые физико-химические эксперименты, касающиеся упругости воздуха, с.98-105. [200],
211. *.М.В.Ломоносов* (1745). Размышления о причине тепла и холода, с.190-196. [200],
212. *Дж.Блэк* (1802). О теплоте, с.221-230. [200]
213. *Г.Гельмгольц* (1847). О сохранении силы, с.394-404. [200]
214. *Г.Кирхгоф* (1860). Об отношении между испускательной и поглощательной способностью тел для тепла и света, с.460-467. [200]
215. *П.Дебай*. Избранные труды. Статьи 1909-1965. М.:Наука, 1987. 560 с.
216. *П.Ланжевен*. Избранные труды. М.: 1960. 755 с.
217. *Л.Д.Ландау*. Собрание научных трудов, том 1,2. М.:Наука, 1969. 510 с., 450 с.
218. *Р.Майер*. Закон сохранения и превращения энергии. М.-Л., 1933.
219. *В.Нернст*. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. Гиз, М.-Л.: 1929. 287 с.
220. *В.Паули*. Труды по квантовой теории, том 1. М.:Наука, 1975. 690 с.
221. *Ж.Перрен*. Атомы. М.: Госиздат, 1924. 119 с.
222. *М. Планк*. Термодинамика. М.-Л.: 1925. 312 с.
223. *М. Планк*. Теория теплового излучения. М.-Л.: ОНТИ. 1935. 204 с.
224. *М. Планк*. Избранные труды. Термодинамика. Теория излучения и квантовая теория. Теория относительности. Статьи и речи. М.: Наука, 1975. 788 с.
225. *К. Каратеодори* Об основах термодинамики, 1909, в Сб. статей «Развитие современной физики». М.: Наука, 1964. с.188.
226. *М. Борн*. Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики, 1921, в Сб. статей «Развитие современной физики». М.: Наука, 1964. с.223.
227. *Г.В. Рихман*. Труды по физике. М.: АН СССР, 1956. 339 с.
228. *Э. Ферми*. Научные труды, т.1, 1921-1938. – М.:Наука, 1971. 827 с.
229. *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов. III. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики. М.: Наука, 1966. 632 с.
230. *А. Эйнштейн, М. Смолуховский*. Брауновское движение. М– Л., 1936. 607 с.
231. *П. Эренфест*. Относительность. Кванты. Статистика. М.:Наука, 1972. 359 с.

Учебное издание

**Пухов Александр Александрович**

**ЛЕКЦИИ  
ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКЕ**

Редакторы: *О. П. Котова, Н. Е. Кобзева*. Корректор *И. А. Волкова*  
Компьютерная верстка *Н. Е. Кобзева*  
Дизайн обложки *Е. А. Казённова*

Подписано в печать 25.03.2019. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 15,00.  
Уч.-изд. л. 13,5. Тираж 150 экз. Заказ № .

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»  
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9  
Тел. (495) 408-58-22, e-mail: [rio@mipt.ru](mailto:rio@mipt.ru)

---

Отпечатано в полном соответствии с представленным оригинал-макетом  
ООО «Печатный салон ШАНС»  
127412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2  
Тел. (495) 484-26-55



**Пухов Александр Александрович,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры теоретической физики  
Московского физико-технического института  
(национального исследовательского  
университета). Главный научный сотрудник  
Института теоретической и прикладной  
электродинамики РАН. Родился в Москве  
в 1959 году. Окончил Московский физико-  
технический институт в 1982 году. Автор  
(соавтор) более 100 научных статей,  
трех монографий и двух учебных пособий.

А. А. Пухов

ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

ISBN 978-5-7417-0699-2



9 785741 706992