Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
"ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

Физический факультет

С. Э. КОРЕНБЛИТ, С. И. СИНЕГОВСКИЙ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Учебное пособие
(2-е издание, исправленое и дополненое)

ИРКУТСК 2023

УДК 531.19+536.75

Печатается по решению редакционно–издательского совета
Иркутского государственного университета

Рецензенты: д–р физ.-мат. наук, проф. В. А. Мазур (ИСЗФ СО РАН),
д–р физ.-мат. наук, проф. В. Л. Черняк (ИЯФ СО РАН).

Коренблит С.Э., Синеговский С.И. Конспект лекций по статистической физике: Учеб. пособие.– Иркутск: Иркут. ун–т, 2005, 2023. – 202 с. Издание 2-е, исправленное и дополненное.

В учебном пособии излагаются основные идеи и методы классического и квантового описания свойств макроскопических систем в состоянии термодинамического равновесия и примеры применения этих методов к описанию конкретных физических систем, соответственно, при высоких и низких температурах. В основе построения курса лежит концепция статистического ансамбля Гиббса. Прослежено, как квантование энергетического спектра и свойства симметрии волновых функций идеальных систем позволяют: разрешить классическую "загадку" потерянных степеней свободы при вычислении теплоемкости газа многоатомных молекул, описать равновесное состояние электромагнитного поля, явление бозе-конденсации, поведение теплоемкости твердого тела, термодинамические и магнитные свойства электронного газа и возникновение спонтанной намагниченности. На примере задачи о колебаниях кристаллической решетки рассмотрено важное для физики конденсированного состояния представление о квазичастицах. В заключительных лекциях рассмотрены классические и квантовые системы с взаимодействием и соответствующие им методы частичных функций распределения и самосогласованного поля в приближениях Хартри – Фока и Томаса – Ферми.

Предлагается в качестве учебного пособия студентам физических специальностей университетов по второй части курса “Термодинамика и статистическая физика”.

Табл. 1. Ил. 17. Библиогр. 61 назв.

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 28.08.19. Формат 60x94 1/8
Печать трафаретная. Усл. печ. л. 11
Тираж 100 экз. План 2023 г. Поз. 70

Редакционно издательский отдел
Иркутского государственного университета
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36

“В эпохах, в умах, в коридорах,
где разум, канон, габарит –
есть области, скрывшись в которых,
разнузданный хаос царит.”

Игорь Губерман

Предисловие

Целью данного **Конспекта лекций по статистической физике** является изложение основных идей и методов теории равновесных классических и квантовых статистических ансамблей Гиббса и примеров их применения к конкретным физическим системам при высоких и низких температурах. Поскольку в действующем учебном плане физическая кинетика выделена в самостоятельную дисциплину, завершающую курс теоретической физики, здесь отсутствуют ссылки на кинетический подход.

Рассмотрены три важнейших ансамбля Гиббса: микроканонический, канонический и большой канонический. Эквивалентность равновесных ансамблей обсуждается как с точки зрения связи между энтропией и вероятностью и принципа Нернста, так и в рамках термодинамической теории флуктуаций. Подробно прослежены переходы от квантовых статистических ансамблей к классическому (больцмановское приближение) и связанные с ними различия в способах учета квантовомеханической тождественности частиц в идеальных квазиклассических и квантовых бозе- и ферми- системах (нерелятивистский бозе-газ, равновесное излучение, фононы в кристалле, электроны в металле и полупроводнике), а также на примерах пара- и диамагнетизма электронного газа, обменного взаимодействия локализованных спинов гейзенберговского ферромагнетика и электронного газа с кулоновским взаимодействием в методах Хартри, Хартри – Фока.

Мотивами написания данного пособия послужили, во-первых, интенсификация учебного процесса, необходимость подчеркнуть идейное единство различных на первый взгляд подходов и методов и пояснить детали используемых приближений и вычислений, а во-вторых, снижение общего уровня подготовленности нынешних студентов, в том числе, к самостоятельной работе с литературой.

Данный текст, хотя и является вполне замкнутым изложением основ равновесной статистической физики, не претендует на замену собой стандартных учебников, и может служить скорее справочным путеводителем по предмету и соответствующей литературе, списки которой приведены в конце каждой лекции[1].

Часть материала вынесена в задачи, которые являются неотъемлемой частью курса. Задачи также снабжены подробными литературными ссылками и составляют основу обязательных заданий и экзаменационных вопросов.

Авторы благодарны И.А. Переваловой, В.П. Ломову, А.А. Семенюк за тщательное выполнение рисунков.

С.Э. Коренблит, С.И. Синеговский

[1]Лекции, отмеченные звездочкой предназначены прежде всего для студентов-теоретиков

Некоторые обозначения:

c, $\overline{c}$ - скорость света и средняя (обратно кубическая) скорость звука;
$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}\,(1/\text{моль})$ - число Авогадро;
$k_B \equiv k = 1,38 \cdot 10^{-23}$Дж/К - постоянная Больцмана;
$R = k_B N_A = 8,31441\,\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\,K}$ - газовая постоянная;
$h = 2\pi\hbar$ - постоянные Планка;
$\mu_B = \dfrac{|e|\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора;
Жирные символы: $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{x}, \mathbf{k}, \mathbf{r}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{X}$, и т.д. – 3-х или -$2s$ -мерные вектора;
$\widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t(X^0), \widehat{\varrho}(t), \widehat{H}, \widehat{u}$, и т.д. – отображения; операторы; условные, промежуточные, разрывные функции или операции;
$\ll E \gg$, $\overline{E}$ – средние по ансамблю, или времени, или наиболее вероятное значения E;
$D_2(E)$ – абсолютная дисперсия E (9.2) ;
$\sigma_2(E)$ – относительная дисперсия E (9.4);
Символы $\Rightarrow, \Longrightarrow, \Longleftarrow, \Longleftrightarrow$ – означают: “сводится к; преобразуется в; принимает вид”.
Символы $\longmapsto, \mapsto$ – означают: “заменяется на...; стремится к...”.
Символы $,\longmapsto, ,\mapsto$ – означают: “приводит к...; дает...”.
Символ $\forall$ – означает “для любых...; для всех...; для каждого...”.
Символ $\exists$ – означает “существует...; для некоторого...”.
Символы $\hookrightarrow, \hookleftarrow$ – означают “принимается; приближенно полагается или заменяется”.

Единицы измерения:

г - грамм;
кг - килограмм;
м - метр;
см - сантиметр;
mm - миллиметр;
сек - секунда;
мин - минута;
mm рт. ст - миллиметр ртутного столба;
атм - атмосфера;
аем - атомная единица массы;
моль - количество вещества в N_A его молекулах;
н - Ньютон;
K - Кельвин;
Дж - Джоуль;
Вт - Ватт;
эВ - электронвольт; 1 эВ $= 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж $= k_B \cdot 1,16 \cdot 10^4\,K$;
МэВ - мегаэлектронвольт $= 10^6$ эВ;
ГэВ - гигаэлектронвольт $= 10^9$ эВ.

Сокращения:

ЭМП - электромагнитное поле;

ЭГ - эргодическая гипотеза;

СНГ - соотношение неопределенностей Гейзенберга.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие 3

Лекция 1 Метод ансамблей в статистической механике **8**

1 Цели статистического описания в термодинамике 8

2 Понятие статистического ансамбля 9

2.1 Фазовое пространство статистической системы 11

2.2 Теорема и уравнение Лиувилля 12

3 Равновесная фазовая плотность 14

3.1 Основной постулат статистической физики 15

3.2 Обоснование основного постулата: Эргодичность? Перемешивание. Необратимость? Неустойчивость. 16

Лекция 2 Матрица плотности квантового ансамбля **21**

1 Статистический оператор или **Матрица плотности** 21

2 Уравнение фон Неймана 24

3 Основной постулат квантовой статфизики 25

4 Примеры матрицы плотности 26

Лекция 3 Микроканоническое распределение **28**

1 Принцип равных априорных вероятностей 28

2 Вычисление термодинамических величин 30

3 Квазиклассическое приближение 31

4 Энтропия и вероятность 35

5 Энтропия и информация 37

6 Идеальный газ в микроканоническом ансамбле. 38

7 Примеры из теории информации и кодирования. 41

Лекция 4 Каноническое распределение Гиббса **43**

1 Тепловое равновесие и микроканоническое распределение . 43

2 Квантовые системы 44

3 Квазиклассический предел 48

4 Определение термодинамических величин 49

Лекция 5 Большой канонический ансамбль **52**

1 Большое каноническое распределение Гиббса 52

2 Метод наиболее вероятного распределения 55

3 Энтропия и Теорема Нернста 57

4 Вычисление термодинамических величин 57

5 Фазы в большом ансамбле 59

Лекция 6 Распределение Больцмана для идеальных систем 61

1 Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы 61
2 Статистическая сумма идеальной системы 63
3 Квазиклассическое приближение для поступательных степеней свободы 66
4 Распределение Максвелла – Больцмана 67
5 Уравнения состояния больцмановского газа 69

Лекция 7 Поступательные и внутренние степени свободы 71

1 Спин. Плотность состояний микроканонического ансамбля для идеальной системы. 71
2 Степень ионизации газа. Формула Саха 72
3 Теплоемкость газа многоатомных молекул 75
3.1 Вращательные степени свободы 76
3.2 Колебания молекул 78

Лекция 8 Статистика квантовых систем 81

1 Симметрии волновых функций 81
2 Представление чисел заполнения 84
3 Большая статсумма квантовой системы 89
4 Статистика Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака 91
5 Гармонический осциллятор в представлении чисел заполнения 93

Лекция 9 Флуктуации термодинамических величин 97

1 Эквивалентность равновесных ансамблей 97
2 Флуктуации энергии 98
3 Флуктуации полного числа частиц 98
4 Флуктуации ферми- и бозе- чисел заполнения 100
5 Термодинамическая теория флуктуаций 101

Лекция 10 Идеальный квантовый газ 107

1 Связь давления с внутренней энергией газа 108
2 Параметрическая запись уравнения состояния 109
3 Больцмановский предел уравнения состояния квантового газа 110
4 Вырождение бозе – газа массивных частиц и конденсация Бозе – Эйнштейна при $T \to 0$ 112

Лекция 11 Равновесное излучение **117**
1 Волновые и квантовые свойства ЭМП. Фотоны 117
2 Идеальный газ фотонов и формула Планка 120
3 Уравнения состояния фотонного газа 122
4 Закон Кирхгофа 124
5 “Молекулярно-кинетическое” дополнение. 126

Лекция 12 Теплоемкость кристаллов **133**
1 Фононы 133
2 Модель Эйнштейна 137
3 Модель Дебая 138
4 Концепция квазичастиц 141

Лекция 13 Теплоемкость электронного газа **146**
1 Приближение свободных электронов 146
2 Идеальный ферми–газ при $T = 0$ 147
3 Термодинамические свойства сильно, но не абсолютно вырожденного ферми–газа 149
4 Электроны в чистом полупроводнике 152

Лекция 14 Магнетизм **158**
1 Магнетизм – макроскопическое квантовое явление 158
2 Магнетизм электронного газа 159
2.1 Парамагнетизм Паули 159
2.2 Диамагнетизм Ландау 163
2.3 Плотность числа уровней Ландау 167
3 Магнетизм локализованных спинов и среднее “молекулярное” поле Вейсса 169

Лекция 15 Классический неидеальный газ **177**
1 Газ Ван-дер-Ваальса: сильное взаимодействие 178
2 Классический газ с парным взаимодействием 180

Лекция 16 Квантовые системы с взаимодействием* **188**
1 Приближение Хартри-Фока 188
2 Статистическая модель Томаса-Ферми 194
Литература 201
Дополнительная литература 203

Лекция 1

Метод ансамблей в статистической механике

1 Цели статистического описания в термодинамике

Итак, поведение термодинамической системы при произвольных процессах управляется законом сохранения энергии в виде I-го начала термодинамики, при условии, что ее внутренняя энергия является функцией только ее состояния, неизменной для любых замкнутых процессов ω:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad \text{т.е.} \quad \oint_\omega dU = 0, \quad \text{при:} \quad \oint_\omega \delta Q = \oint_\omega \delta A = W_\omega \neq 0.$$

Выражение для элементарной работы термодинамической системы над внешними телами в квазистатических – равновесных процессах интегрируется с помощью известных из механики выражений: $\delta A = PdV \Longrightarrow \sum_m Y_m dy_m$, где обобщенные силы P, Y_m и обобщенные координаты V, y_m тоже уже есть функции (параметры) только состояния системы.

Основной термодинамический Закон природы – II-е Начало термодинамики – состоит в том, что выражение для элементарного количества подведенного к системе тепла для квазистатических – обратимых процессов в любой системе также интегрируется путем введения еще двух функций (параметров) состояния: температуры T и энтропи́и S:

$$\delta Q = TdS, \qquad \text{т.е.:} \quad dU = TdS - PdV, \tag{1.1}$$

а для неравновесных процессов: $\delta Q \le TdS$. Чтобы проинтегрировать дифференциальное уравнение (1.1) даже для заданного квазистатического процесса $\varphi(\cdot,\cdot) = \text{const}$, связывающего любые два независимых параметра из их полного набора $\{T, S, P, V, [Y_m, y_m]\} \to (\cdot,\cdot)$, необходимо точно знать в (1.1) хотя бы два слагаемых из трех. Например, термическое и/или калорические уравнения состояния, соответственно, вида:

$$P = P(T,V), \text{ и/или: } U = U(T,V), \text{ или: } S = S(T,V), \text{ или:} \quad (1.2)$$

$$C_\varphi = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\varphi, \text{ при: } \frac{\delta Q}{T} = dS(T,\varphi) = dT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\varphi + d\varphi\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_T, \quad (1.3)$$

$$\text{то есть: } TdS \Rightarrow (\delta Q)_\varphi = C_\varphi dT \equiv C_\varphi(T,\varphi)dT, \quad (1.4)$$

где C_φ является теплоемкостью данного процесса $\varphi(\cdot,\cdot) = \mathrm{const}$.

Методы статистической физики призваны решать двуединую задачу:
- вычислять термодинамические уравнения состояния (1.2) исходя из представлений о мИкроскопическом устройстве системы: из чего она состоит и как взаимодействуют между собой ее мИкросоставляющие;
- исследовать взаимодействие этих мИкросоставляющих, исходя из результатов измерения мАкроскопических величин, входящих в (1.2)–(1.4).

В основе представлений статистической механики лежит

2 Понятие статистического ансамбля

Классическая механическая система, имея в отсутствие диссипативных и нестационарных сил s степеней свободы обобщенных координат и импульсов, задающих ее фазовую точку $(q_i^t, p_i^t)_{i=1}^s = \{x_j^t\}_{j=1}^{2s} \equiv X^t$ в $2s$ - мерном фазовом пространстве, описывается системой $2s$ гамильтоновых уравнений,

$$\text{с функцией Гамильтона: } H\left(\{q_i\}_1^s; \{p_i\}_1^s; t\right) \equiv H(X;t) \Rightarrow H(X): \quad (1.5)$$

$$\dot{\boldsymbol{X}}^t \equiv \{\dot{x}_j^t\} = \begin{pmatrix} \dot{q}_i \\ \\ \dot{p}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial H(X)}{\partial p_i} \\ \\ -\dfrac{\partial H(X)}{\partial q_i} \end{pmatrix} \equiv \boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t) \Longleftarrow \begin{cases} \left(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)\cdot\boldsymbol{\nabla}_{X^t}\right)\boldsymbol{X}^t = \\ \Rightarrow \left\{H(X^t), \boldsymbol{X}^t\right\}, \end{cases} \quad (1.6)$$

$$\text{чьи решения: } q_i \Rightarrow q_i^t = \tilde{q}_i(X^0,t), \; p_i \Rightarrow p_i^t = \tilde{p}_i(X^0,t), \; X^t = \widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t(X^0), \quad (1.7)$$

$$\text{зависят от начальных данных: } X^0 = (q_i^0, p_i^0)_{i=1}^s, \text{ при } t = t_0 \mapsto 0. \quad (1.8)$$

Используя явные выражения (1.6) для $2s$ компонент векторного поля *скоростей* фазовой точки $\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)$, легко найти уравнение Гамильтона для любой *независящей явно* от t динамической величины $b(X) \Rightarrow b(X^t)$:

$$\dot{b} \equiv \frac{db(X^t)}{dt} = \sum_{j=1}^{2s} \dot{x}_j^t \frac{\partial b(X^t)}{\partial x_j^t} \equiv \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i^t}\frac{\partial b}{\partial q_i^t} - \frac{\partial H}{\partial q_i^t}\frac{\partial b}{\partial p_i^t}\right) \Longrightarrow \quad (1.9)$$

$$\Longrightarrow \left(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)\cdot\boldsymbol{\nabla}_{X^t} b(X^t)\right) \equiv \left\{H(X^t), b(X^t)\right\}, \text{ - скобка Пуассона.} \quad (1.10)$$

Казалось бы, решив эту задачу Коши (1.6)–(1.8), можно получить из (1.9), (1.10) описание всех свойств мАкроскопического объекта. Однако, две принципиальные проблемы встают на этом пути, делая его бесперспективным. И дело не в вычислительных трудностях, поскольку современные ЭВМ "позволяют детально" проследить молекулярную динамику систем, состоящих из 100 и более частиц. Дело в том, что:

• *Физический смысл* величин на мИкроуровне **отличен** от их смысла на мАкроуровне. Например, как динамическая функция $b(X, \mathbf{r})$ координат *отдельных* частиц системы, мИкроплотность вещества в точке $\mathbf{r}$ (15.20) представляется сингулярной функцией: $\widehat{n}_1\bigl(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}; \mathbf{r}\bigr) = \sum\limits_{j=1}^{N} \delta_3(\boldsymbol{q}_j - \mathbf{r})$, т.е. сильно флуктуирующей в пространстве величиной, тогда как на мАкроскопическом уровне это гладкая непрерывная функция, значения которой $\overline{n}_1(\mathbf{r}) \Rightarrow \overline{n}$ *в равновесных состояниях* задаются лишь небольшим числом мАкропараметров $\overline{n} = \overline{n}(T, P) = N/V$, но никак не безумным числом мИкропараметров $(q_i^0, p_i^0)_1^s$, задающих исходную мИкроконфигурацию. Чтобы связать эти два понятия плотности, необходимо сформулировать общее правило соответствия $\overline{n}_1(\mathbf{r}) \Longleftrightarrow \ll\widehat{n}_1\bigl(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}; \mathbf{r}\bigr)\gg$, установив однозначную взаимосвязь мАкроскопических величин и отвечающих им динамических функций от мИкроскопических переменных $(q_i,\, p_i)_1^s$.

• Другое проявление этого различия состоит в том, что задание *мАкроскопических начальных* условий (E, V, N) вовсе **не** определяет однозначно *мИкроскопические* механические начальные условия X^0 (1.8). С заданными мАкроусловиями совместимо необозримо большое число мИкроконфигураций $X^0(\alpha)$, $\alpha \in \mathcal{A}$. Так что механическое мИкроописание мАкросистемы и ее свойств на основе уравнений движения (1.6)–(1.8) для отдельных степеней свободы составляющих эту систему частиц является избыточно информативным. *Все механические начальные мИкроусловия $X^0(\alpha)$, совместимые при $\alpha \in \mathcal{A}$ с данными мАкроскопическими условиями (E, V, N), следует рассматривать как более или менее равноправные.*

Один из возможных способов реализации такого равноправия состоит в том, что всем мИкросостояниям, доступным рассматриваемой системе в начальный момент времени, приписывается определенный вес. Например, можно задать *одинаковый* ненулевой вес всем мИкросостояниям $X^0(\alpha)$, совместимым при $\alpha \in \mathcal{A}$ с данными мАкроусловиями (E, V, N), а всем несовместимым, при $\alpha \notin \mathcal{A}$, приписать нулевой вес. Ниже это дает *мИкроканоническое распределение* для изолированной системы.

2.1 Фазовое пространство статистической системы

Т.о., в то время как при детальном динамическом описании, мИкросостояние системы представляется *одной точкой* X^t, движущейся в $2s$-мерном фазовом пространстве, где s- число степеней свободы системы, с фазовой скоростью $\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)$ (1.6), в статистическом подходе мАкросостояние системы задается *совокупностью точек* $X^t(\alpha)$ в этом пространстве, где каждая из них характеризуется определенным *весом.* Такую совокупность точек с весом называют **статистическим ансамблем** $\mathcal{A} \ni \alpha$.

Т.е. статистический ансамбль, это множество $\mathcal{A}$ копий "α" рассматриваемой системы, представляющих все ее различные возможные мИкроскопические состояния $X^t(\alpha)$, $\alpha \in \mathcal{A}$, в данный момент времени t.

Или, вместо того чтобы следить за N точками системы в фазовом пространстве одной частицы размерности $2\mathrm{d} = \mathrm{d}_q + \mathrm{d}_p$, мы, во-первых, предпочли следить за одной изображающей точкой всей системы в ее фазовом пространстве $\{X\}$ размерности $2s = N\,2\mathrm{d}$. Однако, осознав избыточность поточечного описания, мы, во-вторых, ограничились лишь указанием области $O^t_{\mathcal{A}} = \cup_{\alpha\in\mathcal{A}} \{X^t(\alpha)\}$ фазового пространства, где с той или иной вероятностью можно найти эту точку в момент t. Эта *область* и задается только значениями уже небольшого числа мАкропараметров типа E, V, N и *конечной точностью их измерения* $\Delta E, \Delta V, \Delta N$. В итоге приходим к понятию ансамбля как континуального множества копий системы, распределенных *во всем* фазовом пространстве с некоторой плотностью $\varrho_H(X^t;t)$, и к понятию *смешанного мИкросостояния* этого ансамбля, заданного *вероятностью* $d\widehat{W}(X^t,t)$: при данных мАкропараметрах обнаружить систему в момент времени t в элементе объема $d^{2s}X^t$ фазового пространства $\{X\}$ *вблизи чистого мИкросостояния в точке* X^t. Вероятность определяется этой фазовой плотностью весов ансамбля как:

$$d\widehat{W}(X^t,t) = d^{2s}X^t \varrho_H(X^t;t), \quad \varrho_H(X^t;t) \equiv \varrho_H\left(\{q_i^t\}_1^s;\{p_i^t\}_1^s;t\right) > 0, \quad (1.11)$$

$$\int_{\{X\}} d\widehat{W}(X^t;t) = \int_{\{X\}} d^{2s}X^t\, \varrho_H(X^t;t) = \int_{\{X\}} d^{2s}X^0\, \varrho_H(X^0;0) = 1. \qquad (1.12)$$

Различным копиям системы, составляющим ансамбль, отвечают разные начальные условия $X^0(\alpha)$. Возврат к полностью детерминированному $(\mathcal{A}\Rightarrow 1)$ чистому классическому мИкросостоянию $\widetilde{X}^t$ означает, что фазовая плотность отлична от нуля только в этой точке фазового пространства:

$$\varrho_H(X^t;t) \underset{determ}{\Longrightarrow} \delta_{2s}(X^t - \widetilde{X}^t) \equiv \delta_{2\mathrm{a}}(X_1^t - \widetilde{X}_1^t)\delta_{2\mathrm{b}}(X_2^t - \widetilde{X}_2^t), \quad \mathrm{a}+\mathrm{b} = s, \quad (1.13)$$

и это чистое состояние системы означает чистые состояния любых ее подсистем.

2.2 Теорема и уравнение Лиувилля

Для классических систем, подчиняющихся гамильтоновой динамике (1.6), имеет место теорема Лиувилля о сохранении величины "занимаемого системой фазового объема". Пусть в момент времени $t = 0$ фазовые точки с координатами $X^0 = (q_i^0, p_i^0)_1^s$, $i = 1 \div s$, где s – число степеней свободы, *непрерывно заполняют всё* фазовое пространство с плотностью $\varrho_H(X^0; 0)$. В силу уравнений Гамильтона, q_i^t и p_i^t являются функциями t и начальных данных q_i^0, p_i^0, поэтому, изменение во времени меры интегрирования, в соответствии с (1.6)–(1.7), определяется якобианом $D^t = \det ||\widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t||$ преобразования $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t$ (1.7) от $X^0 \overset{\text{К}}{\to} X^t$, т.е., от $x_j^0 \overset{\text{К}}{\to} x_j^t$, для $j = 1 \div 2s$:

$$d^{2s}X = \prod_{j=1}^{2s} dx_j, \quad D^t = \frac{d^{2s}X^t}{d^{2s}X^0} = \left|\frac{\partial x_k^t}{\partial x_j^0}\right| = \epsilon_{j_1 \dots j_{2s}} \frac{\partial x_1^t}{\partial x_{j_1}^0} \dots \frac{\partial x_{2s}^t}{\partial x_{j_{2s}}^0} = \frac{\partial(x_1^t, ..., x_{2s}^t)}{\partial(x_1^0, ..., x_{2s}^0)}, \tag{1.14}$$

где $\epsilon_{j_1 \dots j_{2s}}$ определено в (8.22). Дифференцируя независящее от времени условие нормировки (1.12), имеем, что $\forall\, t$:

$$0 = \frac{d}{dt} \int\limits_{\{X\}} d^{2s}X^0 D^t \varrho_H(X^t; t) = \int\limits_{\{X\}} d^{2s}X^0 \left[D^t \frac{d}{dt}\varrho_H(X^t; t) + \varrho_H(X^t; t)\frac{d}{dt}D^t\right],$$

$$\text{откуда:} \quad \left(\frac{d}{dt}D^t = 0\right) \Longleftrightarrow \left(\frac{d}{dt}\varrho_H(X^t; t) = 0\right), \quad \text{при:} \quad D^t \neq 0. \tag{1.15}$$

Т.е. инвариантность (неизменность) меры интегрирования оказывается естественным образом эквивалентна несжимаемости "фазовой жидкости":

$$\frac{d}{dt}\varrho_H(X^t; t) \equiv \frac{\partial \varrho_H(X^t; t)}{\partial t} + \sum_{j=1}^{2s} \dot{x}_j^t \frac{\partial \varrho_H(X^t; t)}{\partial x_j^t} \Longrightarrow 0. \tag{1.16}$$

Докажем, например, первое из равенств (1.15). Поскольку дифференцирование определителя (1.14) сводится к сумме определителей с производными от каждого столбца (или строки), соответствующих дифференцированию отдельных x_j^t, то для производной от его логарифма имеем:

$$\frac{d \ln D^t}{dt} = \frac{1}{D^t}\frac{dD^t}{dt} = \frac{\partial(x_1^0, ..., x_{2s}^0)}{\partial(x_1^t, ..., x_{2s}^t)} \sum_{j=1}^{2s} \frac{\partial(x_1^t, ..., \dot{x}_j^t, ..., x_{2s}^t)}{\partial(x_1^0, ..., x_{2s}^0)} =$$

$$= \sum_{j=1}^{2s} \frac{\partial(x_1^t, ..., \dot{x}_j^t, ..., x_{2s}^t)}{\partial(x_1^t, ..., x_j^t, ..., x_{2s}^t)} = \sum_{j=1}^{2s} \frac{\partial \dot{x}_j^t}{\partial x_j^t} \equiv \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial \dot{q}_i^t}{\partial q_i^t} + \frac{\partial \dot{p}_i^t}{\partial p_i^t}\right) \Longrightarrow \tag{1.17}$$

$$\Longrightarrow \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i^t \partial p_i^t} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i^t \partial q_i^t}\right) \Longrightarrow 0, \quad \text{для непрерывных} \quad \frac{\partial \dot{q}_i^t}{\partial q_i^t}, \ \frac{\partial \dot{p}_i^t}{\partial p_i^t}, \tag{1.18}$$

где использованы гамильтоновы уравнения (1.6) и тот факт, что приращение функции Гамильтона *консервативной системы* (1.5) является полным дифференциалом, т.е. имеется равенство вторых смешанных производных (хотя второй дифференциал $d^2H(X)$ может не существовать):

$$H(X^t;t) \Rightarrow H(X^t) = H(X^0) \Rightarrow H(X), \quad \delta H(X) \Longrightarrow dH(X). \tag{1.19}$$

То есть теорема Лиувилля (1.15) справедлива лишь для промежутков времени τ, в течение которых систему можно считать консервативной или квазизамкнутой, а отвечающие им преобразования $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t$ – каноническими. Из (1.18) получаем $\ln D^t = \mathrm{const}$, а, с учетом начальных данных $D^t|_{t=0} = 1$, находим, что $D^t \equiv 1$. Вытекающее отсюда уравнение (1.16) эквивалентно тогда утверждению о сохранении плотности фазовых точек как неизменности статистической функции распределения на фазовых траекториях X^t (1.7), допускаемых уравнениями Гамильтона (1.6):

$$\varrho_H(X^0;0) = \varrho_H(X^t;t) = \varrho_H(X^\tau;\tau), \quad 0 < t < \tau\ . \tag{1.20}$$

Если же, наоборот, пользуясь сперва лишь сохранением (непрерывностью) потока фазовой плотности вероятности, как для потока "жидкости" копий ансамбля, рассмотреть произвольный фиксированный конечный объем O фазового пространства, ограниченный поверхностью Σ_O, то убыль вероятности за счет вытекания из него наружу потока $\boldsymbol{j}(X,t)$ этой "фазовой жидкости", с учетом $2s$- мерной теоремы Гаусса, равна:

$$-\frac{d}{dt}\int\limits_O d^{2s}X\,\varrho_H(X;t) = \oint\limits_{\Sigma_O}(d\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{j}(X,t)) \Longrightarrow$$
$$\Longrightarrow -\int\limits_O d^{2s}X\frac{\partial\varrho_H(X;t)}{\partial t} = \int\limits_O d^{2s}X\,(\boldsymbol{\nabla}_X\cdot\boldsymbol{j}(X,t))\,. \tag{1.21}$$

$\forall\, O$ это позволяет записать уже для любых X уравнение непрерывности:

$$0 \equiv \frac{\partial\varrho_H(X,t)}{\partial t} + (\boldsymbol{\nabla}_X\cdot\boldsymbol{j}(X,t)) \Longrightarrow \frac{\partial\varrho}{\partial t} + \sum_{l=1}^{2s}\frac{\partial(\dot{x}_l^t\varrho)}{\partial x_l^t} \overset{??}{\Longrightarrow} \frac{d\varrho}{dt}, \tag{1.22}$$

в $2s$-мерном пространстве, где второе слагаемое[1] есть дивергенция вектора плотности потока фазовой жидкости, чьи компоненты и на *произвольных* траекториях $X \Longrightarrow X^t$, очевидно, равны $\boldsymbol{j}(X,t) \Longrightarrow \dot{\boldsymbol{X}}^t\varrho_H(X^t,t)$. Преобразуя далее при $\varrho \equiv \varrho_H(X^t;t)$ эту дивергенцию, для *Гамильтоновых траекторий* (1.7), подстановкой уравнений (1.6) в тождество:

[1] Зависимость от t области $O \mapsto O^t$ в (1.21) приводит сразу ко второму уравнению (1.22)

$$\sum_{j=1}^{2s} \frac{\partial(\dot{x}_j^t \varrho)}{\partial x_j^t} = \sum_{j=1}^{2s} \left(\varrho \frac{\partial \dot{x}_j^t}{\partial x_j^t} + \dot{x}_j^t \frac{\partial \varrho}{\partial x_j^t} \right) \Longrightarrow \left(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t) \cdot \boldsymbol{\nabla}_{X^t} \varrho_H(X^t, t) \right),$$

по (1.17), (1.18), приводим (1.22) к полной производной по времени (1.16), суть несжимаемости (1.20), а в силу (1.9), (1.10), к уравнению Лиувилля:

$$\frac{\partial \varrho_H(X;t)}{\partial t} = - \left(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X) \cdot \boldsymbol{\nabla}_X \varrho_H(X;t) \right) \equiv - \{H(X), \varrho_H(X;t)\}, \qquad (1.23)$$

уже *для любых* X, т.к. согласно (1.6), (1.19), $\boldsymbol{\mathcal{V}}(X)$ зависит явно только от X и слева стоит частная производная по t, что приводит к отличию в знаке от уравнения Гамильтона (1.9). Уравнение (1.23) (дано Гиббсом) описывает эволюцию статистического ансамбля классических систем.

3 Равновесная фазовая плотность

В статистической физике, в отличие от кинетики, ограничиваются рассмотрением только равновесных ансамблей. Поскольку, в равновесном состоянии система, по определению, остается сколь угодно долго, ему отвечают только *стационарные* решения уравнения Лиувилля (1.23):

$$\frac{\partial \varrho_H(X;t)}{\partial t} = 0, \quad \{H, \varrho\} = 0 = \{H, \ln(\varrho)\}, \text{ т.е. } \varrho_H(X;t) \Longrightarrow \varrho(X), \ (1.24)$$

– не зависящий от t интеграл движения, т.е. зависящий, вообще говоря от *всех* $2s-1$ *интегралов* системы (1.6). Однако в равновесии число *таких независимых переменных* у $\varrho(X)$ можно существенно сократить!

Для этого отметим важное и часто используемое ниже свойство "самоподобия" равновесных систем. *Любая мАкроподсистема 1 равновесной системы 1+2 также находится в равновесии* и потому оказывается по сути статистически независимой от остальной части 2 полной системы 1+2, поскольку *внутренние энергии* подсистем E_1 и E_2 пропорциональны их объемам, а энергия их *взаимодействия* $\boldsymbol{\varepsilon}$ пропорциональна лишь площади разделяющей их поверхности и пренебрежимо мала[2] для мАкроподсистем, т.е. $E \cong E_1 + E_2$. Это означает факторизацию вероятности состояния системы в произведение вероятностей <u>*независимых*</u> состояний подсистем, и, в силу факторизации элемента фазового объема приводит к факторизации фазовой плотности, т.е. к *аддитивности* ее логарифма:

$$\varrho(X)\, d^{2s}X = d\widehat{W}(X) \Longrightarrow d\widehat{W}_1(X_1) d\widehat{W}_2(X_2) = \varrho_1(X_1)\, dX_1 \varrho_2(X_2)\, dX_2, \ (1.25)$$

[2] $E_{1,2} \sim \overline{u}R^3$, $\varepsilon \sim \overline{\sigma}R^2$, но $\overline{\sigma} = \overline{u}\ell$, где ℓ- толщина поверхности раздела, т.е.: $\varepsilon/E_{1,2} \sim \ell/R$.

$$\text{где, т.к.: } d^{2s}X = dX_1 dX_2, \quad \text{то: } \varrho(X) \Longrightarrow \varrho_1(X_1)\varrho_2(X_2), \quad \text{т.е.:} \tag{1.26}$$

$$\ln\varrho \Longrightarrow \ln\varrho_1 + \ln\varrho_2, \ \text{ что вместе с: } E \Longrightarrow E_1 + E_2, \ \mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2, \tag{1.27}$$

$$\text{и т.д. подсказывает, что: } \ln\varrho(X) \Longrightarrow -\lambda - \beta E - (\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{P}) - (\mathbf{h}\cdot\mathbf{L}), \tag{1.28}$$

– если считать $\varrho(X)$ обычной (не обобщенной) функцией. Т.е. в равновесии, в силу этого свойства (1.26), остается ее зависимость лишь от **7-ми** известных в механике *аддитивных* интегралов движения уравнений (1.6): $H(X) = E$, $\mathbf{P}$, и $\mathbf{L}$. Для неподвижной системы можно исключить из рассмотрения полный импульс $\mathbf{P}$ и полный момент импульса $\mathbf{L}$. Тогда, в отсутствие иных аддитивных интегралов, решение уравнения (1.24) для любого равновесного ансамбля есть функция *только* от гамильтониана:

$$\varrho(X) \Longrightarrow w\left(H(X)\right), \ \text{ т.е. лишь от энергии системы } H(X) = E \ ! \tag{1.29}$$

В дальнейшем мы конкретизируем условия для систем, которым отвечают различные выражения фазовой плотности вида (1.28), (1.29).

3.1 Основной постулат статистической физики

Установим теперь соответствие между динамическими функциями $b(X, \mathbf{r})$ и мАкроскопическими наблюдаемыми $B(\mathbf{r}, t)$. На мИкроуровне имеются вообще говоря сингулярные динамические функции $b(X, \mathbf{r})$ на фазовом пространстве от $X = (\{q_i\}_1^s, \{p_i\}_1^s)$ и $\mathbf{r}$, тогда как на мАкроуровне возможны лишь гладкие функции координат точки $\mathbf{r}$ и времени t, – физические поля $B(\mathbf{r}, t)$ в пространстве-времени. Необходимо определить отображение функций на фазовом пространстве в множество физических полей на пространстве-времени, т.е. построить функционал, ставящий в соответствие каждой функции $b(X, \mathbf{r})$ при фиксированных $\mathbf{r}, t$ некоторое число: $b(X, \mathbf{r}) \longmapsto B(\mathbf{r}, t)$. Естественно потребовать линейности этого соответствия и неизменности постоянных C: $B(\mathbf{r}, t) \Longrightarrow \ll b(X^t, \mathbf{r}) \gg$,

$$\ll b_1(X^t) + C\, b_2(X^t) \gg = \ll b_1(X^t) \gg + C \ll b_2(X^t) \gg, \quad \ll C \gg = C. \tag{1.30}$$

Тогда, по теореме Рисса-Фреше [42] всякий такой линейный непрерывный функционал на фазовом пространстве можно представить в виде интеграла по некоторой нормированной положительной мере $d\widehat{W}(X, t)$ вида (1.11), (1.12), определяемой некоторой [фазовой] плотностью $\varrho(X, t)$:

$$B(\mathbf{r}, t) = \ll b(X^t, \mathbf{r}) \gg = \int\limits_{\{X\}} d\widehat{W}(X, t)\, b(X, \mathbf{r}) \equiv \tag{1.31}$$

$$\equiv \int\limits_{\{X\}} d^{2s}X\ \varrho(X,t)\, b(X,\mathbf{r}) = \int\limits_{\{X\}} d^{2s}X^0\ \varrho(X^0,0)\, b(X^t,\mathbf{r}), \quad \text{где:} \tag{1.32}$$

$$X \Rightarrow X^t \Rightarrow X^t(X^0) = \widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t(X^0), \qquad \int\limits_{\{X\}} d\widehat{W}(X,t) = \int\limits_{\{X\}} d^{2s}X\ \varrho(X,t) = 1. \tag{1.33}$$

Согласно (1.11), (1.12), функцию $\varrho(X^t,t)$ можно интерпретировать как плотность вероятности найти систему в момент времени t в смешанном мИкросостоянии вблизи точки X^t фазового пространства $\{X\}$, т.е. как фазовую плотность вероятности некоторого статистического ансамбля.

Формулы (1.31), (1.32), (1.33) выражают **основной постулат** статистической механики: левая часть формулы (1.32) – в картине Лиувилля (1.23), а ее правая часть – в картине Гамильтона (1.9). Обе картины связаны между собой заменой переменных (1.33), с учетом инвариантности (1.15) относительно этих канонических преобразований локальной меры интегрирования $d^{2s}X$ (1.14) и фазовой плотности (1.20) (теорема Лиувилля), а также полного фазового пространства $\{X\}$. Так что: **мАкросостояние равновесной системы полностью определяется заданием фазовой плотности**[3] **ее мИкросостояний** $\varrho(X,t)$ **в данный момент времени** t**, а наблюдаемые мАкровеличины** $B(\mathbf{r},t)$ **есть фазовые средние (1.32) от соответствующих динамических функций** $b(X,\mathbf{r})$. И хотя в таком подходе *невозможно* дать детальное предсказание результатов каждого отдельного эксперимента, *однако*, результат, **усредненный** по большому числу экспериментов, выполненных при одинаковых мАкроусловиях, оказывается предсказан верно.

3.2 Обоснование основного постулата: Эргодичность? Перемешивание. Необратимость? Неустойчивость.

Попытки обоснования основного постулата (1.31)–(1.33), исходя из предложенного Л. Больцманом классического определения мАкроскопической величины, как среднего *от той же* динамической функции $b(X^t,\mathbf{r})$ для финитного движения $|x_j^t| < \infty$ по бесконечному интервалу времени $\tau \to \infty$:

$$\overline{B}(\mathbf{r}) = \overline{b(X^t,\mathbf{r})} = \lim_{\tau\to\infty} B^\tau(\mathbf{r}) \equiv \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int\limits_0^\tau dt\, b\big(X^t(X^0),\mathbf{r}\big)\,, \quad X^t(X^0) = \widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t(X^0), \tag{1.34}$$

(X^0- начальные данные (1.8) с $t_0 = 0$), **привели** к так называемой *эргодической гипотезе*, согласно которой, для любой допустимой фиксированной

[3]“размазывания” **в момент времени** t ее мАкросостояния по мИкросостояниям

энергии E фазовая точка X^t *эргодической системы* в (1.34), при $t \to \infty$ заметает (пробегает) *почти все* точки подпространства[4] заданной энергии $H(X) = E$, а точнее (квазиэргодическая гипотеза), проходит сколь угодно близко к любой из них. Из нее, в свою очередь, была выведена эргодическая теорема Биркгофа и фон Неймана, которая гласит, что:
1) среднее по времени $\overline{b(X^t, \mathbf{r})}$ (1.34) имеет одно и то же значение *почти всюду* в фазовом пространстве, т.е. с точностью до множества меры нуль оно *не зависит* от t_0 и $X^0 = \{x_j^0\}_{j=1}^{2s}$, т.е. и от $2s-1$ интегралов движения системы (1.6) $\{x_j^0\}_{j=1}^{2s-1} \ni E$, фиксирующих 1-мерную кривую $X^t(X^0)$ ее Гамильтоновой траектории (1.7) в $2s$-мерном фазовом пространстве $\{X\}$;
2) оно <u>*совпадает*</u> со средним (1.32) по <u>*равновесному*</u> ансамблю[5] почти $\forall\, t$:

$$B(\mathbf{r}, t) = \ll b(X^t, \mathbf{r}) \gg \underset{\varrho(X)}{\Longrightarrow} \ll b(X^0, \mathbf{r}) \gg \equiv B(\mathbf{r}) \Longleftrightarrow \overline{b(X^t, \mathbf{r})} = \overline{B}(\mathbf{r}). \quad (1.35)$$

Эргодическая гипотеза, помимо (1.24), (1.29), предполагает также метрическую неразложимость доступного системе фазового объема на две или более инвариантные области ненулевой меры. Это уже практически не оставляет шансов другим, кроме энергии, *независимым* интегралам движения $\{x_j^0\}_{j=1}^{2s-8}$: имейся такой независимый интеграл, он обязан принимать хотя бы два *разных значения в разных частях* фазового объема, но это означало бы разложимость последнего на две инвариантные части. Отсюда по сути непосредственно [2] следует утверждение 1). Для доказательства 2) достаточно тогда взять фазовое среднее от среднего по времени $B^\tau(\mathbf{r})$ (1.34), меняя порядок этих операций, с учетом определений $\overline{b(X^t, \mathbf{r})}$ и $\ll b(X^t, \mathbf{r}) \gg$ (1.31)–(1.33), (1.12) и теоремы Лиувилля:

$$1 \cdot \overline{B}(\mathbf{r}) \underset{\tau\to\infty}{\Longleftarrow} \int\limits_{\{X\}} d^{2s} X^0 \varrho(X^0, 0)\, B^\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{\tau} \int\limits_0^\tau dt \int\limits_{\{X\}} d^{2s} X^t \varrho(X^t, t)\, b(X^t, \mathbf{r}) = \frac{1}{\tau} \int\limits_0^\tau dt\, B(\mathbf{r}, t) \underset{\varrho(X)}{\Longrightarrow} B(\mathbf{r}).$$

Однако для системы связанных линейных осцилляторов и других физических систем эргодическая гипотеза оказадась не верна. Тогда как доказана теорема об эргодичности (Синай, 1970) уже для систем с $N \geq 2$ частиц, когда **ни о каких статистических свойствах** говорить еще не приходится: **они проявляются** лишь при $N \gg 1$ (см. (3.34), (4.44)).

Так что эргодическая гипотеза сама по себе не является ни необходимой, ни достаточной для обоснования статистических свойств системы, поскольку она не дает ответа на главный вопрос: как и на какой стадии эволюции системы возникают эти свойства и связанная с ними мАкроскопическая необратимость ее равновесного мАкросостояния?

---

[4] т.е. $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t(X^0)$ (1.33) отображает $\forall\, t$ все $\{X\}$ почти на все $\{X\}$, т.к. $X^t(X^0)$ имеет меру нуль!

[5] т.е. при $\varrho(X, t) \mapsto \varrho(X)$ (1.29) оба способа усреднения (1.32) и (1.34) динамических функций почти всюду эквивалентны. Но: $\ll E \gg \not\equiv E \in X^0$ из ЭГ, а $X^t(X^0)$ **не** есть кривая Пеано.

Для абсолютно точно заданых начальных условий X^0 при $t = t_0$ уравнения Гамильтона (1.6) однозначно предсказывают мИкросостояние X^t. Однако при задании начальных мИкроусловий со сколь угодно малой, но конечной неопределенностью ΔX^0 имеются две возможности: 1) расхождение траекторий ΔX^t с течением времени t остается столь же малым; 2) расхождение траекторий со временем оказывается сколь угодно большим. В последнем случае говорят о неустойчивости механического движения и о *перемешивании* в системе. При очень большом, экспоненциальном расхождении траекторий имеет место стохастизация: система быстро – за *время релаксации* τ_0, "забывает" свои начальные условия X^0, что означает непредсказуемость ее поведения на основе динамической теории и сильное искажение начальной формы элементов ее фазового объема в фазовом пространстве. Точность задания мАкропараметров ΔE при этом вовсе ни как не зависит от t. Тогда единственно возможным оказывается *статистическое описание лишь наиболее вероятного поведения системы, т.е. только ее средних характеристик.* Именно явления неустойчивости и перемешивания, а не эргодичность сама по себе, лежат в основе возникновения статистических закономерностей[6].

Но в самих уравнениях динамики не содержится никакого механизма огрубления начальных мИкроусловий ΔX^0, даже если это динамика квантовая! Т.е. по отношению к уравнениям (1.6) такая процедура огрубления оказывается неким *дополнительно* привнесенным "принципом".

Драматизм этого шага в классической механике вскрывается *возвратной теоремой* Пуанкаре и Цермело, которая демонстрирует относительный смысл самого понятия мАкроскопической необратимости. Ибо с точки зрения даже Единственного, но живущего вечно Наблюдателя никакой необратимости вовсе не существует, поскольку, согласно этой теореме, для совершающей финитное движение N- частичной системы, практически любая фазовая точка $X^t(X^0)$ по истечении достаточно большого промежутка времени $t = \tau_N(X^0, \epsilon)$ возвращается сколь угодно близко к своему исходному значению: $\left|X^{\tau_N} - X^0\right| < \epsilon$, причем: $\tau_N(X^0, \epsilon) \to \infty$, при $\epsilon \to 0$. Т.е. движение такой системы на самом деле квазипериодично, что означает, что сама подынтегральная функция $b\left(X^t(X^0), \mathbf{r}\right)$ в (1.34) заведомо *уже не имеет предела* при $t \to \infty$, как в (1.38).

Точная формулировка этой теоремы такова: *число фазовых точек изолированной системы, в единицу времени безвозвратно покидающих при своем движении фиксиро-*

[6]Можно показать [1], что перемешивание уже предполагает метрическую неразложимость.

ванный фазовый объем[7] $g = g(\epsilon)$ *"радиуса"* ϵ, *в равновесии с течением времени будет меньше любой сколь нибудь заметной доли полного числа ее фазовых точек.*

Для доказательства рассмотрим фазовый ансамбль, все точки которого не выходят за пределы гиперповерхности постоянной энергии $H(X) = E$, охватывающей *конечный* фазовый объем $O(E)$. Выделим в этом объеме некоторый малый объем $g(\epsilon)$, ограниченный *фиксированной* поверхностью σ. Проследим за фазовыми точками, втекающими и вытекающими из g через σ. Скорость $\boldsymbol{\mathcal{V}}(X)$ (1.6) перемещения фазовой точки по фазовой траектории зависит явно только от фазовых координат X: $|\boldsymbol{\mathcal{V}}(X)| \equiv |\boldsymbol{\nabla}_X H(X)|$, точнее: $(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X))_j \equiv \eta_j(\boldsymbol{\nabla}_X H(X))_{\ell(j)}$, для $\ell(j) = j + \eta_j s$, $\eta_j = \pm 1$, (3.63), (3.64), и согласно (1.21), при $\boldsymbol{j}(X) = \boldsymbol{\mathcal{V}}(X)\varrho(X)$, число точек $\int \left(d\boldsymbol{\sigma}_{(+)}(X) \cdot \boldsymbol{\mathcal{V}}(X)\right) \varrho(X)$, *вытекающих* $(+)$ в единицу времени через фиксированную поверхность σ, не зависит тогда от времени. Пусть *безвозвратно* вытекающие из g в единицу времени точки занимают лишь (постоянный!) объем v. Тогда, безвозвратно вытекший за время τ их объем τv должен постепенно заполнять остальную часть полного фазового объема $O(E)$ системы. Но по теореме Лиувилля "фазовая жидкость" несжимаема, поэтому уже вытекший из g объем не может превышать тот объем, в который он втекает: $\tau v < O(E) - g < O(E)$, т.е. $v < O(E)/\tau$. Так как полный объем $O(E)$ конечен, то, при $\tau \to \infty$, это неравенство требует, чтобы $v \to 0$. Для произвольно малого $g(\epsilon)$ это то, что и требовалось доказать.

Таким образом, для любых изолированных систем с конечной энергией E и конечным числом частиц N мАкроскопическая необратимость может иметь место лишь для *ограниченных* **интервалов времени. Однако сколь бы велики они ни были, для** *еще бо́льших* **промежутков времени должны происходить возвраты к исходному состоянию и восстановление мИкроскопической обратимости, которая заложена в имеющейся симметрии уравнений движения (1.6) относительно обращения времени:** поскольку $X^t = \widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_t(X^0)$ (1.7) влечет $X^0 = \widehat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_{-t}(X^t)$, $q^0 = \tilde{q}(X^t, -t)$, и т.д.

Кажущееся противоречие между мИкроскопической обратимостью и мАкроскопической необратимостью снимается **подразумеваемым всегда** в статистической физике формальным переходом к **термодинамическому пределу (трд. прд.)**: $N \to \infty$, $V \to \infty$, $\overline{n} = N/V = \mathrm{const}$. При этом соответствующий квазипериод $\tau_N(X^0, \epsilon)$ экспоненциально стремится к бесконечности также и с ростом числа частиц в системе и превышает любое мыслимое время наступления мАкроскопической необратимости (релаксации) $\tau_0 \ll \tau_N(X^0, \epsilon) \to \infty$, при $N \to \infty$, включая и время жизни Вселенной: $\tau_U \ll \tau_N(X^0, \epsilon) \to \infty$, при $N \to \infty$.

([2], [4] §§4–9, [5] §60, [6] §§3,4, [7], [20], [36], ([32], [38].)

Задачи

[7] т.е. никогда более не возвращающихся в него в последующие моменты времени.

7.1. Исходя из уравнений (1.6) с учетом диссипативных сил $\mathcal{F}_i^d$ показать,

$$\text{что:}\qquad \frac{dH(X^t;t)}{dt}=\frac{\partial H(X^t;t)}{\partial t}+\sum_{i=1}^{s}\mathcal{F}_i^d\dot{q}_i,\qquad ([32]\ \S42).$$

7.2. Доказать второе из уравнений (1.22) (непрерывности), считая в (1.21) $O\longmapsto O^t$, зависящим от t ([4] §8).

7.3. Проверить теорему Лиувилля для упругого соударения двух частиц, движущихся по одной прямой; для абсолютно неупругого удара двух шаров ([4] §8). Показать, что в (1.6): $\left(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)\cdot\boldsymbol{\nabla}_{X^t}\right)\boldsymbol{X}^t=\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)$.

7.4. Каково состояние подсистем у системы в чистом состоянии (1.13)?

7.5. Для произвольной функции $\mathcal{F}(\varrho)$ и произвольной фазовой плотности $\varrho_H(X,t)$, удовлетворяющей уравнению Лиувилля (1.23), при условиях, $\mathcal{F}(0)=0$, $H(X)=\mathcal{K}(\{p\})+\Pi(\{q\})$ и $H(X)\to+\infty$, при $|x_i|\to\infty$ ([4] §8),

$$\text{доказать, что:}\ \frac{d}{dt}\int\limits_{\{X\}}d^{2s}X^0\,\mathcal{F}\left(\varrho_H(X^0,t)\right)=0,$$

$$\text{и сравнить с:}\ \frac{d}{dt}\int\limits_{\{X\}}d^{2s}X^t\,\mathcal{F}\left(\varrho_H(X^t,t)\right)=?,\quad \text{для любой } \mathcal{F}.$$

7.6. Доказать неравенство Гиббса для функционалов $\mathcal{Y}$ и $\widetilde{\mathcal{Y}}$ от функций $\varrho(X)$ и $\tilde{\varrho}(X)$, удовлетворяющих условиям:

$$\int\limits_{\{X\}}d^{2s}X\,\varrho(X)=\int\limits_{\{X\}}d^{2s}X\,\tilde{\varrho}(X),\quad \varrho(X),\,\tilde{\varrho}(X)\geq 0:\ \ \mathcal{Y}\geq\widetilde{\mathcal{Y}},\tag{1.36}$$

$$\text{где:}\ \mathcal{Y}=\int\limits_{\{X\}}d^{2s}X\,\varrho(X)\ln\varrho(X),\quad \widetilde{\mathcal{Y}}=\int\limits_{\{X\}}d^{2s}X\,\varrho(X)\ln\tilde{\varrho}(X),$$

вводя функцию $g(X)>0$ так, что $\varrho(X)=\tilde{\varrho}(X)g(X)$, и учитывая, что $\forall\,g>0$ имеем: $g\ln g-g+1=\int\limits_1^g\ln f\,df\geq 0$ [2].

7.7. Определить явный вид и характерные свойства функции $a_E(H)$:

$$a_E(H)=\int\limits_{E}^{E+\Delta E}d\mathcal{E}\,\delta(H-\mathcal{E}),\quad \text{и найти:}\ \lim_{\Delta E\to 0}\frac{a_E(H)}{\Delta E}.\tag{1.37}$$

7.8. В чам отличие квазиэргодической гипотезы от теоремы Пуанкаре-Цермело?

7.9. Найти среднее (1.34) от динамической функции

$$b\left(X^t(X^0),\mathbf{r}\right)=\sum_n A_n(\mathbf{r})\sin^2\left[\omega_n\left(X^0,\mathbf{r}\right)t\right].\tag{1.38}$$

Лекция 2

Матрица плотности квантового ансамбля

В предыдущей лекции был введен ансамбль классических систем, задаваемый своей функцией фазовой плотности $\varrho(X;t)$ в фазовом пространстве $\{X\}$. В квантовой механике отдельное чистое мИкросостояние системы $|\varphi_i\rangle$ задается ее волновой функцией $\varphi_i\left(\{\mathbf{x}_a\}_{a=1}^N\right) = \langle\{\mathbf{x}_a\}_{a=1}^N|\varphi_i\rangle$, удовлетворяющей N- частичному уравнению Шредингера. Однако для $N \gg 1$ - частичной системы задача нахождения этой волновой функции чрезвычайно сложна. Более того, при заданных мАкроскопических начальных условиях **вновь** найдется огромное число таких совместимых с этими мАкроусловиями волновых функций мИкросостояний, каждой из которых будут отвечать свои, отличающиеся друг от друга *квантовомеханические* средние. В итоге, как и в классическом случае, одних только *чистых* квантовых мИкросостояний $|\varphi_i\rangle$ оказывается недостаточно для описания квантовой статистической системы. И для нее также необходимо вводить *смешанные* мИкросостояния, чье последовательное описание [41] дает

1 Статистический оператор или **Матрица плотности**

Пусть вектор $|\Psi\rangle$ задает **чистое** состояние изолированной *замкнутой* квантовой системы, состоящей из некоторой подсистемы 1 и ее окружения, – "термостата" 2. Разложим это состояние по *полным* наборам векторов состояний подсистемы $|\varphi_i\rangle$ и векторов состояний "термостата" $|\theta_J\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,J}|\varphi_i\rangle|\theta_J\rangle C_{iJ}, \;\; \sum_i|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \widehat{I}_1, \;\; \sum_J|\theta_J\rangle\langle\theta_J| = \widehat{I}_2, \;\; \langle\theta_L|\theta_J\rangle = \delta_{LJ}. \quad (2.1)$$

C_{iJ} - амплитуда вероятности того, что подсистема 1 окажется в состоянии $|\varphi_i\rangle$, когда ее окружение 2 пребывает в состоянии $|\theta_J\rangle$; $\widehat{I}_1, \widehat{I}_2$ - единичные операторы в подпространствах состояний этих подсистем 1 и 2.

Если подсистема 1 мала, по сравнению с термостатом 2, то его мИкросостояния с энергиями E_J: $\widehat{H}_2|\theta_J\rangle = E_J|\theta_J\rangle$ практически не зависят от энергии состояний подсистемы 1. Однако *разложение* (2.1) предполагает возможным говорить также **и о спектре** собственных мИкросостояний самой **подсистемы 1**: $\widehat{H}_1|\varphi_i\rangle = \mathcal{E}_i|\varphi_i\rangle$, т.е. еще и **о ее** квазизамкнутости, вполне оправданной, лишь если **она** находится в равновесии с термостатом, который тогда также слабо влияет на **ее** состояния, и их взаимодействием $\varepsilon = |H_{int}| \ll |H_1| \ll |H_2|$ вновь можно пренебречь.

При $T \gg 0$ и любой конечной мАкроскопической точности измерения $\Delta E(E)$ значений энергии термостата E в интервале с энергиями $E_J \in (E, E+\Delta E)$ в силу квазинепрерывности его спектра окажется огромное число его возможных мИкросостояний $|\theta_J\rangle$, отвечающих одним и тем же мАкропараметрам равновесного состояния $1 \oplus 2$. Лишь самое нижнее, основное квантовое мИкросостояние термостата, в которое он перейдет при $T \to 0$, имеет строго определенную мАкроэнергию E_0 с $\Delta E(E_0) = 0$.

Найдем теперь обычное квантовомеханическое среднее по состояниям полной системы (2.1) от оператора $\widehat{b}$ некоторой динамической величины B, отвечающего лишь подсистеме 1 и действующего, очевидно, только в подпространстве ее состояний, с матричными элементами $\langle\varphi_l|\widehat{b}|\varphi_i\rangle = b_{li}$:

$$B = \langle\Psi|\widehat{b}|\Psi\rangle = \sum_{i,J}\sum_{l,L} C^*_{lL}\langle\theta_L|\langle\varphi_l|\widehat{b}|\varphi_i\rangle|\theta_J\rangle C_{iJ} \Longrightarrow \tag{2.2}$$

$$\Longrightarrow \sum_{i,J}\sum_{l,L} C^*_{lL}C_{iJ}\langle\varphi_l|\widehat{b}|\varphi_i\rangle\langle\theta_L|\theta_J\rangle = \sum_{i,J}\sum_{l,L} C^*_{lL}C_{iJ}b_{li}\delta_{LJ} = \sum_{i,J}\sum_{l} C^*_{lJ}C_{iJ}b_{li}.$$

Таким образом, для вычисления этого среднего нам не нужно в (2.2) знать *отдельные* состояния $|\theta_J\rangle$ "термостата" 2, а нужны лишь определенные суммы произведений амплитуд этих состояний из разложения (2.1):

$$\varrho_{il} = \sum_J C^*_{lJ}C_{iJ} \equiv \sum_J C_{iJ}C^*_{lJ} \Longrightarrow \langle\varphi_i|\widehat{\varrho}|\varphi_l\rangle, \tag{2.3}$$

которые далее можно считать матричными элементами некоторого оператора $\widehat{\varrho}$, также действующего уже *только* в подпространстве состояний подсистемы 1 (индексы i, l), но учитывающего влияние ее окружения – "термостата" 2, посредством суммирования по J в (2.3). На матричном языке выражение (2.2) для среднего от оператора $\widehat{b}$ приобретает вид:

$$\langle\Psi|\widehat{b}|\Psi\rangle = \sum_{i,l}\varrho_{il}b_{li} \Longrightarrow \sum_i \left(\widehat{\varrho}\widehat{b}\right)_{ii} \equiv Sp\{\widehat{\varrho}\widehat{b}\}\ , \tag{2.4}$$

т.е. с определенным согласно (2.3) оператором $\widehat{\varrho}$ это среднее (2.4) можно представить уже как *статистическое среднее только для подсистемы 1*:

$$\langle\Psi|\widehat{b}|\Psi\rangle=\sum_{i,l}\langle\varphi_i|\widehat{\varrho}|\varphi_l\rangle\langle\varphi_l|\widehat{b}|\varphi_i\rangle=\sum_i\langle\varphi_i|\widehat{\varrho}\widehat{b}|\varphi_i\rangle=Tr(\widehat{\varrho}\widehat{b})=\langle\!\langle\widehat{b}\rangle\!\rangle, \qquad (2.5)$$

где использована полнота (2.1) состояний подсистемы 1 для операторов, действующих только в ее подпространстве, а выражение $Tr(\widehat{\varrho}\widehat{b})$ означает сумму диагональных элементов – след (2.4) матричного представления операторного произведения $\widehat{\varrho}\widehat{b}$. Из определения (2.3) явно видно, что

$$\varrho^*_{ki}\equiv\left(\widehat{\varrho}^{*\top}\right)_{ik}=\varrho_{ik},\quad\text{т.е.:}\quad\widehat{\varrho}^{*\top}\equiv\widehat{\varrho}^{\dagger}=\widehat{\varrho},\quad\text{т.е.:} \qquad (2.6)$$

$\widehat{\varrho}$ – самосопряженный (эрмитов) оператор, а его диагональные матричные элементы вещественны и положительны:

$$\langle\varphi_i|\widehat{\varrho}|\varphi_i\rangle\equiv\varrho_{ii}=\sum_J|C_{iJ}|^2\equiv\overline{w}_i\geq 0,\quad\text{а, так как:} \qquad (2.7)$$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle=1,\quad\text{то:}\quad Tr(\widehat{\varrho})=\sum_i\overline{w}_i=1,\ \text{т.е.:}\quad\underbrace{\langle\!\langle\widehat{I}_1\rangle\!\rangle=1}, \qquad (2.8)$$

Свойства (2.7), (2.8) позволяют интерпретировать диагональный элемент $\overline{w}_i$ оператора $\widehat{\varrho}$ как *вероятность* того, что подсистема 1 находится в i- том состоянии с волновой функцией $\varphi_i(\{x\})=\langle\{x\}_1^s|\varphi_i\rangle$ этого *произвольного полного набора* (2.1) ($s=N$d). Оператор $\widehat{\varrho}$ со свойствами (2.5)–(2.8) называют **статистическим оператором или матрицей плотности**.

В силу эрмитовости оператора $\widehat{\varrho}$ его собственные векторы $|\chi_k\rangle$ также образуют полный ортогональный набор, вообще говоря неединственный[1]:

$$\widehat{\varrho}|\chi_k\rangle=w_k|\chi_k\rangle,\qquad\sum_k|\chi_k\rangle\langle\chi_k|=\widehat{I}_1,\qquad\langle\chi_j|\chi_k\rangle=\delta_{jk}, \qquad (2.9)$$

тогда статистический оператор и его степени можно представить в виде:

$$\widehat{\varrho}=\sum_k|\chi_k\rangle\,w_k\,\langle\chi_k|,\qquad\sum_k w_k=1,\qquad(\widehat{\varrho})^n=\sum_k|\chi_k\rangle\,(w_k)^n\,\langle\chi_k|. \qquad (2.10)$$

Оператор $\widehat{\varrho}$ (2.10) описывает *смешанное* мИкросостояние подсистемы 1, которое, согласно (2.5), отвечает **чистому** мИкросостоянию $|\Psi\rangle$ совокупной квантовой системы $1\oplus 2$, в отличие от классической, чье чистое состояние (1.13) **всегда** подразумевает чистые состояния **ее подсистем**. Лишь при **всех** кроме одного $w_{k>1}=0$, так, что лишь $w_{k=1}=1$, подсистема 1 окажется также в **чистом** мИкросостоянии $|\chi_1\rangle$, проектором на которое является тогда ее матрица плотности $\widehat{\varrho}_1=|\chi_1\rangle\langle\chi_1|$, задавая тогда чисто динамическое, а не вероятностное описание ее эволюции:

[1]В смысле примера (2.25) и кратности спектра $\widehat{I}|\chi_k\rangle=1_{(k)}|\chi_k\rangle$ единичного оператора $\forall\,|\chi_k\rangle$. Согласно теореме Клейна–фон Неймана [39]: $Tr\,(\widehat{\varrho}\ln\widehat{\varrho})\equiv\sum_k w_k\ln w_k\geq\sum_i\overline{w}_i\ln\overline{w}_i$ (ср. (1.36)).

$$|\chi_1\rangle \equiv |\chi\rangle, \quad \widehat{\varrho}_c = |\chi\rangle\langle\chi|, \quad \langle\chi|\chi\rangle = 1, \quad \widehat{\varrho}_c = (\widehat{\varrho}_c)^2 = (\widehat{\varrho}_c)^n\,,\ n > 2. \quad (2.11)$$

Используя независимость следа оператора от выбора представления, сравним выражения для среднего значения оператора $\widehat{b}$ в его собственном базисе $|\varphi_i\rangle$ с учетом (2.7) и в представлении векторов $|\chi_k\rangle$ (2.9). При $\widehat{b}^\dagger = \widehat{b}$,

$$\widehat{b}|\varphi_i\rangle = b_i|\varphi_i\rangle, \text{ т.е. } \widehat{b} = \sum_i |\varphi_i\rangle b_i\langle\varphi_i|, \quad \overline{w}_i = \langle\varphi_i|\widehat{\varrho}|\varphi_i\rangle, \quad \langle\varphi_i|\varphi_k\rangle = \delta_{ik}, \ (2.12)$$

$$\text{имеем: } \ll\widehat{b}\gg = Tr(\widehat{\varrho}\widehat{b}) = \sum_i \overline{w}_i\, b_i = \sum_k w_k\langle\chi_k|\widehat{b}|\chi_k\rangle \equiv \sum_k w_k\, \overline{b^{(k)}}, \qquad (2.13)$$

$$\text{где: } \overline{b^{(k)}} \equiv \langle\chi_k|\widehat{b}|\chi_k\rangle = \sum_i\langle\chi_k|\varphi_i\rangle b_i\langle\varphi_i|\chi_k\rangle \equiv \sum_i b_i\, o_i^{(k)}, \ \text{ дают, при} \qquad (2.14)$$

$$o_i^{(k)} = |\langle\chi_k|\varphi_i\rangle|^2, \quad \overline{w}_i = \sum_k w_k\, o_i^{(k)}, \ \text{– “дважды вероятностное” описание.} \quad (2.15)$$

В (2.13) $\ll\widehat{b}\gg$ дается или как среднее от собственных значений b_i (2.12), реализуемых с вероятностями $\overline{w}_i$, или как *статистическое среднее* от *квантовомеханических средних* $\overline{b^{(k)}}$ (2.14) оператора $\widehat{b}$ *по ансамблю* (2.10) *чистых состояний* $|\chi_k\rangle\langle\chi_k|$ подсистемы 1, реализуемых *в этом ансамбле* с вероятностями w_k. Лишь в случае статистически чистого состояния с $w_1 = 1$, $w_{k\neq 1} = 0$, $\ll\widehat{b}\gg$ сводится к квантовомеханическому среднему, определяемому уже чисто динамическим квантовым описанием:

$$|\chi_1\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\chi_1\rangle, \quad \ll\widehat{b}\gg \Rightarrow \overline{b^{(1)}} = \langle\chi_1|\widehat{b}|\chi_1\rangle = \sum_i b_i\, o_i^{(1)}. \qquad (2.16)$$

Т.е. чистое состояние квантовой *подсистемы* описывается **не вектором**, а *оператором-проектором* $\widehat{\varrho}_{c,k}$ (2.11) на это состояние. Взаимодействие с другой подсистемой (термостатом) “размешивает” эти чистые квантовые мИкросостояния в ее смешанное мИкросостояние $\widehat{\varrho}$ (2.10) ансамбля таких чистых состояний, как ансамбля находящихся в них подсистем (ср. (5.15)).

2 Уравнение фон Неймана

В представлении Шредингера зависимость вектора состояния от времени t задается уравнением Шредингера $i\hbar\partial_t|\chi_k(t)\rangle = \widehat{H}|\chi_k(t)\rangle$, эквивалентным выражению: $|\chi_k(t)\rangle = \exp\left(-i\widehat{H}t/\hbar\right)|\chi_k(0)\rangle$. Используя представление (2.10), найдем матрицу плотности $\widehat{\varrho}(t)$ как функцию t в виде:

$$\widehat{\varrho}(t) = \sum_k |\chi_k(t)\rangle w_k\langle\chi_k(t)| = \exp\left(-i\widehat{H}t/\hbar\right)\widehat{\varrho}(0)\exp\left(i\widehat{H}t/\hbar\right). \qquad (2.17)$$

Дифференцированием по t с учетом перестановочности $\widehat{H}$ и $\exp(i\widehat{H}t/\hbar)$,

$$\text{получим: } \partial\widehat{\varrho}(t)/\partial t = -(i\widehat{H}/\hbar)\exp(-i\widehat{H}t/\hbar)\widehat{\varrho}(0)\exp(i\widehat{H}t/\hbar) +$$
$$+\exp(-i\widehat{H}t/\hbar)\widehat{\varrho}(0)\exp(i\widehat{H}t/\hbar)(i\widehat{H}/\hbar) = -(i/\hbar)[\widehat{H}\widehat{\varrho}(t) - \widehat{\varrho}(t)\widehat{H}], \quad (2.18)$$

– уравнение фон Неймана эволюции статистического оператора, или в терминах его коммутатора с гамильтонианом, $\widehat{H}\,\widehat{\varrho}(t)-\widehat{\varrho}(t)\widehat{H}\equiv[\widehat{H},\widehat{\varrho}(t)]$:

$$\frac{\partial\widehat{\varrho}(t)}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}[\widehat{H},\widehat{\varrho}(t)],\quad \text{в отличие от:}\quad \frac{d\widehat{O}_H(t)}{dt}=\frac{i}{\hbar}[\widehat{H},\widehat{O}_H(t)]. \qquad (2.19)$$

Т.е. аналогично различию классических уравнений Гамильтона (1.9) и Лиувилля (1.23), уравнения движения операторов $\widehat{O}_H(t)$ *изолированной* квантовой системы в гейзенберговском представлении в (2.19) также отличаются характером производной и относительным знаком сторон.

3 Основной постулат квантовой статфизики

Следуя фон Нейману [41], наложим **условия** (1.30), (2.8) на соответствие $\ll\ldots\gg$ между *квантовыми операторами* $\widehat{b}$ и наблюдаемыми B. Вводя в *произвольном* ортонормированном базисе (2.1), (2.12) подсистемы 1 операторнозначную матрицу из операторов $\widehat{\widehat{\Pi}}\Rightarrow\widehat{\Pi}_{li}=|\varphi_l\rangle\langle\varphi_i|$ с равным 1 единственным ненулевым l,i-тым матричным элементом, и $\forall\,\widehat{b}$ записав в нем: $\widehat{b}\equiv\widehat{I}_1\widehat{b}\widehat{I}_1=\sum\limits_{i,l}b_{li}\widehat{\Pi}_{li}$ с $b_{li}=\langle\varphi_l|\widehat{b}|\varphi_i\rangle$, **введем** матрицу $\varrho_{il}(t)=\ll\widehat{\Pi}_{li}\gg$. Тогда: **мАкросостояние подсистемы в момент времени** t **полностью определяется заданием статистического оператора** $\widehat{\varrho}(t)$ – *матрицы плотности ее мИкросостояний*, **а наблюдаемая** B есть **среднее по такому состоянию** от оператора $\widehat{b}$ этой динамической величины B, **которое дается формулой** (2.5), где с учетом полноты (2.1), при

$$Tr(\widehat{\varrho})=\ll Sp\{\widehat{\widehat{\Pi}}\}\gg\overset{!!}{\equiv}\underbrace{\ll\widehat{I}_1\gg=1}:\quad B=\ll\widehat{b}\gg=\sum_{i,l}b_{li}\varrho_{il}\equiv Tr(\widehat{b}\,\widehat{\varrho}). \quad (2.20)$$

Классический предел $\hbar\to0$ уравнения фон Неймана (2.19) дает уравнение Лиувилля, с учетом правила соответствия: $(i/\hbar)[\widehat{H},\widehat{\varrho}]\to\{H,\varrho\}$, между коммутатором и скобкой Пуассона. При этом формулы (2.20) естественно переходят в классические формулы для фазового среднего (1.32) и нормировки фазовой плотности (1.33). Однако введенная выше матрица плотности *не имеет* своим классическим пределом непосредственно фазовую плотность $\varrho\left(\{q^t\}_1^s;\{p^t\}_1^s;t\right)$. Один из многих способов ее получения состоит в переходе к функции Вигнера, определяющей статистический оператор в смешанном $\langle\{q\}_1^s|,|\{p\}_1^s\rangle$ представлении с помощью упорядоченного по Вейлю операторного преобразования Фурье координатной матрицы плотности, $\widehat{q}_i$ слева от $\widehat{p}_i$, при $\widehat{q}_i\to q_i^t$, $\widehat{p}_i\to p_i^t$:

$$R^t\left(\{x\}_1^s;\{y\}_1^s\right)=\langle\{x\}_1^s|\widehat{\varrho}(t)|\{y\}_1^s\rangle=\sum_k\langle\{x\}_1^s|\chi_k(t)\rangle\,w_k\,\langle\chi_k(t)|\{y\}_1^s\rangle,$$

$$\widehat{\mathrm{W}}\left(\{\widehat{q}\}_1^s;\{\widehat{p}\}_1^s;t\right)=\int d^sz\,R^t\left(\{\widehat{q}+z/2\}_1^s;\{\widehat{q}-z/2\}_1^s\right)\,e^{-i(\widehat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{z})/\hbar},$$

$$\varrho\,(X;t)=\varrho\left(\{q\}_1^s;\{p\}_1^s;t\right)=\langle\{q\}_1^s|\widehat{\mathrm{W}}\left(\{\widehat{q}\}_1^s;\{\widehat{p}\}_1^s;t\right)|\{p\}_1^s\rangle. \qquad (2.21)$$

4 Примеры матрицы плотности

Рассмотрим, например, матрицу плотности для поляризованного света. Для пучка, распространяющегося вдоль оси Z, введем векторы состояний: $|\varphi_1\rangle$ с поляризацией вдоль оси X и $|\varphi_2\rangle$ – с ней же вдоль оси Y:

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{2.22}$$

Любое чистое состояние $|\Phi\rangle$ есть *однозначная линейная суперпозиция* этих ортогональных друг другу векторов $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$, $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$:

$$|\Phi\rangle = C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}, \quad \langle\Phi| = (C_1^*,\, C_2^*)\,, \tag{2.23}$$

с амплитудами $C_1 = \langle\varphi_1|\Phi\rangle$, $C_2 = \langle\varphi_2|\Phi\rangle$, при $\langle\Phi\,|\,\Phi\rangle = |C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$.
1. Найдем матричные элементы $\widehat{\varrho}$ в таком чистом состоянии $\widehat{\varrho}_c = |\Phi\rangle\langle\Phi|$: $(\widehat{\varrho}_c)_{il} = \langle\varphi_i|\widehat{\varrho}_c|\varphi_l\rangle \Longrightarrow \langle\varphi_i|\Phi\rangle\langle\Phi|\varphi_l\rangle$, т.е. при: $C_1 = \cos\vartheta$, $C_2 = \sin\vartheta$. Т.к.:

$$\widehat{\varrho}_c = |\Phi\rangle\langle\Phi| \underset{!!!}{\Longrightarrow} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} (C_1^*, C_2^*) = \begin{pmatrix} C_1C_1^* & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & C_2C_2^* \end{pmatrix} = \widehat{\varrho}_{c,\vartheta},$$

то: свету, поляризованному вдоль оси X, при $\vartheta = 0$ ($C_1 = 1$; $C_2 = 0$), отвечает матрица плотности:

$$\widehat{\varrho}_c^X = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \widehat{\varrho}_{c,0} \Rightarrow |\varphi_1\rangle\langle\varphi_1|,$$

состоянию поляризации вдоль оси Y, при $\vartheta = \pi/2$ ($C_1 = 0$; $C_2 = 1$):

$$\widehat{\varrho}_c^Y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \widehat{\varrho}_{c,\pi/2} \Rightarrow |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2|,$$

состоянию поляризации под углом $\vartheta = \pi/4$ к оси X ($C_1 = C_2 = 1/\sqrt{2}$):

$$\widehat{\varrho}_{c,\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \Rightarrow |\Phi_{\pi/4}\rangle\langle\Phi_{\pi/4}|,$$

а поляризации под углом $\vartheta = 3\pi/4$ к оси X ($C_1 = -C_2 = -1/\sqrt{2}$):

$$\widehat{\varrho}_{c,3\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \Rightarrow |\Phi_{3\pi/4}\rangle\langle\Phi_{3\pi/4}|.$$

2. Согласно (2.10), *смешанные* состояния можно приготовить, "смешав" эти чистые состояния с соответствующими весами w_k:

$$\widehat{\varrho} = \sum_k w_k \, \widehat{\varrho}_{c,k}, \quad \sum_k w_k = 1. \tag{2.24}$$

Для пучка, являющегося смесью состояний $0,5\varrho_c^X$ и $0,5\varrho_c^Y$, или для смеси $0,5\widehat{\varrho}_{c,\pi/4}$ с $0,5\widehat{\varrho}_{c,3\pi/4}$, приходим к *одной и той же* матрице плотности $\widehat{\varrho}$:

$$\widehat{\varrho} = 0,5\widehat{\varrho}_c^X + 0,5\widehat{\varrho}_c^Y = 0,5\widehat{\varrho}_{c,\pi/4} + 0,5\widehat{\varrho}_{c,3\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}, \tag{2.25}$$

и эти два *смешанных состояния* оказываются физически неразличимы: $\widehat{\varrho}$ в (2.25) представляет единую смесь чистых состояний с *относительным* углом поляризации $\pi/2$ и весами $w_1 = w_2 = 0,5$. Т.е. в этом едином смешанном состоянии утеряна часть информации о способе приготовления системы, по сравнению с любым из ее чистых состояний (2.23).

Любая эрмитова 2×2 матрица с единичным следом представи́ма комбинацией единичной $\mathbf{1}$ и трех матриц Паули $\boldsymbol{\sigma}^\dagger = \boldsymbol{\sigma} \Rightarrow (\sigma_{1,2,3})$ [30]§50:

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \;\; \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \;\; \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \;\; \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{2.26}$$

$$\sigma_j^2 = \mathbf{1}, \;\; Tr(\sigma_j) = 0, \;\; \widehat{\varrho} = \frac{1}{2}[\mathbf{1} + (\boldsymbol{\xi} \cdot \boldsymbol{\sigma})] \equiv \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+\xi_3 & \xi_1 - i\xi_2 \\ \xi_1 + i\xi_2 & 1-\xi_3 \end{pmatrix}. \tag{2.27}$$

Очевидно, $Tr(\widehat{\varrho}) = 1$. Тогда для любой такой *эрмитовой* матрицы вектор 3-х вещественных параметров Стокса $\boldsymbol{\xi} \to (\xi_{1,2,3})$ (вместо имевшихся 8) полностью характеризует состояние со смешанной поляризацией:

$$\sigma_l \sigma_j = \epsilon_{ljk} \sigma_k \Big|_{l \neq j}, \quad \xi_j = \frac{1}{2} Tr\left(\widehat{\varrho}\sigma_j\right), \quad \det(\widehat{\varrho}) = \frac{1}{4}\left(1 - \boldsymbol{\xi}^2\right). \tag{2.28}$$

В чистом состоянии $\det(\widehat{\varrho}) = 0$, т.е. $\boldsymbol{\xi}^2 = 1$, а степень поляризации смешанного состояния $\boldsymbol{\xi}^2 < 1$. Действительно, т.к. собственные значения этой матрицы $\widehat{\varrho}$: $0 < w_1, w_2 < 1$, $Tr(\widehat{\varrho}) = w_1 + w_2 = 1$, $\det(\widehat{\varrho}) = w_1 w_2$, то:

$$\boldsymbol{\xi}^2 = 1 - 4\det(\widehat{\varrho}) = (w_1 + w_2)^2 - 4w_1 w_2 = (w_1 - w_2)^2 \le 1. \tag{2.29}$$

([6] §5, [7], [9], [39], [41])

Задачи

8.1. Используя (2.10), (2.11), при $n \ge 2$, показать, что $Tr\left(\widehat{\varrho}^n\right) \le 1$, где равенство отвечает только чистому состоянию.

8.2. Найти общий вид $\boldsymbol{\xi}$ и $|\Omega\rangle$, таких, что для матрицы (2.27) $\widehat{\varrho}|\Omega\rangle = 0$.

Лекция 3

Микроканоническое распределение

Перейдем к изучению конкретных *равновесных* статистических систем. Соответствующая классическая статистическая функция распределения $\varrho(X)$ подчиняется *стационарному* уравнению Лиувилля (1.24) и, согласно (1.29), является некоторой функцией, $\varrho(X) = w\,(H(X))$, только от гамильтониана системы. То же относится и к уравнению фон Неймана для матрицы плотности равновесного, суть стационарного мАкросостояния:

$$\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} = 0, \quad \text{т.е.} \ [\widehat{H}, \hat{\varrho}] = 0 \Longleftarrow [\widehat{H}, \ln \hat{\varrho}], \quad \hat{\varrho} = w(\widehat{H}). \tag{3.1}$$

Однако это почти никак не облегчает задачу нахождения $\varrho(X)$ или $\hat{\varrho}$ в классе, вообще говоря, обобщенных функций, так как остается произвол в выборе самой функции $w(E)$. На помощь приходят эвристические соображения, явно сформулированные Р. Толменом, как

1 Принцип равных априорных вероятностей

Рассмотрим вновь *изолированную квантовомеханическую систему*, заключенную в сосуд объемом $V \gg V_{\text{мол}} \sim 10^{-24}\text{см}^3$, с числом частиц $N \gg 1$. *В равновесии* такая система мАкроскопически характеризуется постоянной энергией E. Практически же это означает, что неопределенность $\Delta E(E)$ ее энергии мАкроскопически ненаблюдаема: $\Delta E \ll E$. Но у системы с огромным числом степеней свободы число мИкросостояний на единичном энергетическом интервале настолько велико, что среднее расстояние между ними $\overline{\delta}(E_m) \ll \Delta E$, а потому этот *мАкроскопически малый* интервал энергии ΔE еще содержит огромное множество *различных собственных* квантовых мИкросостояний системы $|m\rangle$ со спектром энергий E_m в интервале $E < E_m < E + \Delta E$ и *полным* набором $\{m\}$ квантовых чисел, характеризующих **каждое** из этих мИкросостояний.

Поскольку ни одно из таких отдельных **невырожденных** мИкросостояний $|m\rangle$ *мАкроскопически ничем не выделено, у нас нет оснований считать, что вклад этих состояний в ансамбль различен.* Поэтому всем **невырожденным** квантовым мИкросостояниям $|m\rangle$, *совместимым* с данными мАкроусловиями, естественно приписать изначально одинаковые единичные веса $a_E(E_m)$, а значит, и равные вероятности, а всем *несовместимым* – нулевые веса и вероятности. Это и есть принцип Толмена равных априорных вероятностей для мИкроканонического квантового ансамбля при $\overline{\delta}(E_m) \ll \Delta E(E) \ll E$ (Рис. 3.1) (ср. с (1.37)):

$$\underbrace{a_E(E_m)} = \left\{\begin{matrix} 1, & E_m \in (E,\, E+\Delta E) \\ 0, & E_m \notin (E,\, E+\Delta E) \end{matrix}\right\} = \underbrace{\theta(E+\Delta E-E_m)\,\theta(E_m-E)}. \quad (3.2)$$

Тогда распределение вероятностей того или иного **невырожденного** мИкросостояния изолированной системы как диагональных элементов матрицы плотности $w_m = \varrho_{mm}$ такого мИкроканонического квантового ансамбля, характеризуемого в (1.37) энергетической шириной ΔE, есть:

$$w_m \Rightarrow w_\Omega(E_m) = \frac{a_E(E_m)}{\Omega(E,\Delta E)} \equiv \frac{1}{\Omega(E,\Delta E)} \underbrace{\int\limits_E^{E+\Delta E} dE'\,\delta(E_m - E')}. \quad (3.3)$$

Постоянную $\Omega(E,\Delta E)$ найдем из условия нормировки, где согласно (3.2), *вырожденные по энергии E_m состояния* системы $\{|m\rangle_i\}_{i=1}^{g}$ вкладывают в сумму столько раз, какова их общая *кратность вырождения* $g(E_m)$:

$$1 = \sum_m w_m = \sum_{E_m}\sum_{i=1}^{g} w_\Omega(E_m) \Longrightarrow \sum_{E_m} g(E_m) w_\Omega(E_m), \quad \text{откуда:} \quad (3.4)$$

$$\Omega(E,\Delta E) = \sum_m \underbrace{a_E(E_m)} = \sum_{E_m} g(E_m)\ \underbrace{a_E(E_m)}. \quad (3.5)$$

Величина Ω называется *статистическим весом мАкросостояния системы и равна числу ее квантовых мИкросостояний, собственные значения энергий которых попадают в интервал* $(E, E+\Delta E)$. Поскольку, при квантовании энергии в ящике объемом $V = L^3$: $E_m \propto q_n^2$, $q_n = 2\pi n/L$, и $E_m = E_m(V)$, то статистический вес зависит от мАкроскопических параметров: $\Omega = \Omega(E, V, N; \Delta E)$. Он является основной характеристикой, определяющей термодинамические свойства *изолированной* системы[1].

[1] и дается числом всех мИкросостояний, представляющих данное равновесное мАкросостояние, а в силу (3.5) при $\Delta E = 0$ может сводиться к кратности вырождения $g(E_m)$ одного (например, основного) мИкросостояния с данной энергией $E_m \Rightarrow E$, т.е. $\Delta E \Rightarrow \Delta E(E)$.

2 Вычисление термодинамических величин

Оставив для простоты лишь независимые параметры E и V равновесного мАкросостояния изолированной системы сравним дифференциал энтропии dS в уравнении II-го Начала термодинамики (1.1) при $U \mapsto E$:

$$dS(E,V) = \frac{1}{T}\,dE + \frac{P}{T}\,dV, \quad \text{с полным дифференциалом:} \tag{3.6}$$

$$d\ln\Omega(E,V) = \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_E dV. \ \textbf{Тогда полагая:} \tag{3.7}$$

$$S = k\ln\Omega \quad \text{и при:} \ \ \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial k\ln\Omega}{\partial E}\right)_V \quad \text{имея:} \tag{3.8}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \left(\frac{\partial k\ln\Omega}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial\,(k\ln\Omega, V)}{\partial\,(V,E)} \cdot \frac{\partial\,(\ln\Omega, E)}{\partial\,(\ln\Omega, V)} = -\,\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\ln\Omega}, \tag{3.9}$$

узнаём в (3.7) **это же** основное уравнение термодинамики (3.6) как

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln\Omega}\right)_V d\ln\Omega = dE - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\ln\Omega \Rightarrow S} dV \Longrightarrow TdS = dE + PdV. \tag{3.10}$$

Формулы (3.8), (3.9) связывают мИкроканонический ансамбль с термодинамикой изолированной системы. Постоянная Больцмана $k \equiv k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$Дж/К обеспечивает <u>*термодинамическую*</u> <u>*размерность*</u> энтропии Дж/К. Для безразмерной величины энтропии температура $\theta = kT$ имеет размерность энергии. Формула Больцмана (3.8) дает *одно из статистических определений энтропи́и* равновесного *мАкросостояния*, как логарифмической меры числа представляющих *его* мИкросостояний:

$$S(E,V,N) = k\ln\Omega(E,V,N;\Delta E), \quad \Omega(E,V,N;\Delta E) = e^{S(E,V,N)/k}. \tag{3.11}$$

Однако функция $\ln\Omega$ пока ничем не оправдана. Ее уместность выявляется рассмотрением *неравновесной* изолированной **системы**, составленной из двух уже *равновесных* подсистем 1 и 2, **чья** релаксация к равновесию сопровождается увеличением **ее** энтропии как меры числа́ всех доступных **ей** *мИкросостояний*, а равновесному мАкросостоянию отвечает *их максимум*, т.е. максимум **ее** статистического веса: $\delta\Omega = 0$. Но спектры $E_{1m,2n} \approx E_{1,2}$ состояний *равновесных* мАкроподсистем и вне их общего равновесия остаются практически независимы, а статистический вес всей *неравновесной изолированной системы* все еще сводится к произведению статвесов **ее** равновесных мАкроподсистем, и то же – для вероятностей (3.3) доступных им мИкросостояний:

$$\Omega \Longrightarrow \Omega_1\,\Omega_2, \ \text{что по (3.3) и означает:} \ \ w_\Omega(\mathcal{E}_{mn}) = w_{\Omega 1}(E_{1m})\,w_{\Omega 2}(E_{2n}), \tag{3.12}$$

как их *статистическую* независимость (1.26) даже в "отклоненных от равновесия" мИкросостояниях всей изолированной системы[2]. Тогда $\ln\Omega$ и энтропия (3.11) есть аддитивные функции от энергий *каждой* из подсистем $S^{ne}(E_1, E_2) \neq S(E)$. Для малых отклонений от равновесия из (3.12):

$$\ln\Omega = \ln\Omega_1 + \ln\Omega_2, \quad \text{т.е.:} \quad S^{ne}(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2), \tag{3.13}$$

$$\text{и:} \quad 0 \Leftarrow \delta\Omega \equiv \Omega\delta\ln\Omega = \delta\left[\Omega_1\left(E_1, V_1\right)\,\Omega_2\left(E_2, V_2\right)\right] \equiv \Omega_1\Omega_2\,\delta\ln\left(\Omega_1\Omega_2\right),$$

$$\text{где (ср. (3.7)), при } i = 1,2: \quad \delta\ln\Omega_i\left(E_i, V_i\right) = \frac{\partial\ln\Omega_i}{\partial E_i}\delta E_i + \frac{\partial\ln\Omega_i}{\partial V_i}\delta V_i.$$

При $\mathcal{E}_{mn} = E_{1m} + E_{2n} \approx E_1 + E_2 = E = \text{const}$ и $V_1 + V_2 = V = \text{const}$, в силу произвольности вариаций $\delta E_1 = -\delta E_2$, $\delta V_1 = -\delta V_2$, это дает:

$$\delta\Omega = \Omega_1\Omega_2\left[\left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial E_1} - \frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial E_2}\right)\delta E_1 + \left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial V_1} - \frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial V_2}\right)\delta V_1\right] \Longrightarrow 0,$$

$$\frac{1}{kT_1} \equiv \frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial E_2} \equiv \frac{1}{kT_2}, \quad \frac{P_1}{kT_1} \equiv \frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial V_1} = \frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial V_2} \equiv \frac{P_2}{kT_2}. \tag{3.14}$$

Мы узнаём в (3.14) условия равновесия двух частей однородной системы:

$$T_1 = T_2, \qquad P_1 = P_2, \tag{3.15}$$

если равенства (3.8), (3.9) имеют место для каждой из подсистем 1 и 2.

3 Квазиклассическое приближение

Энергетический спектр мАкросистемы согласно пункту 1 является квазинепрерывным, и еще больше квантовых мИкросостояний $\Omega(E, dE)$ попадает в *физически* бесконечно малый интервал ее энергий $E \gg dE \gg \Delta E$. Вводя *энергетическую плотность* $D(E, V, N)$ *состояний* как *их* число на единичном интервале энергии, найдем статистический вес системы как число мИкросостояний, "размазанных" в интервале $(E, E + \Delta E)$:

$$D(E, V, N) = \frac{\Omega(E, V, N; dE)}{dE}, \quad \Omega(E, V, N; \Delta E) = D(E, V, N)\Delta E. \tag{3.16}$$

Этому интервалу отвечает согласно (3.37) в квазиклассическом приближении некоторый *тонкий слой* $\propto \Delta E$ толщины в фазовом пространстве, где в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга: $\Delta q\Delta p \geq h$ каждое из *равнодоступных* по (3.2) квантовых мИкросостояний $|m\rangle_i$ с энергией $E_m \approx E$ занимает *одну* ячейку объемом $h^s = (2\pi\hbar)^s$. Тогда *полное число* $\widehat{d\Gamma}$ *всех квантовых мИкросостояний* в мАкроскопически малом элементе

[2] $\varrho(X) \mapsto w_\Omega$; все, в том числе "отклоненные от равновесия" мИкросостояния мИкроканонического ансамбля, имеют одинаковую вероятность (3.3) (см. (9.44) Зад. 15.5., [8] §I.3).

объема $d^{2s}X$ (3.17) классического фазового пространства, и *их* энергетическую плотность (3.16) для энергии E можно с точностью до операции интегрирования $\rightleftharpoons$ по *этому слою* в (3.39), (3.40) найти по формулам:

$$d^{2s}X = \prod_{i=1}^{s} dq_i dp_i, \quad \widehat{d\Gamma} \equiv \frac{d^{2s}X}{h^s} \equiv \frac{\widehat{d\Gamma}}{dE} dE \rightleftharpoons \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = \Omega(E, dE), \text{ в смысле:} \quad (3.17)$$

$$\frac{\widehat{d\Gamma}}{dE} \rightleftharpoons \left(\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} \right)_{V,N} \equiv D(E,V,N), \quad \textbf{где:} \;\; \Gamma(E) = \frac{O(E)}{h^s} = \int\limits_{H(X) \le E} \widehat{d\Gamma}, \quad (3.18)$$

есть полное число квантовых мИкросостояний *в объеме* $O(E)$ (3.38) фазового пространства, *занятом* классическим ансамблем изолированной системы и *ограниченном* поверхностью постоянной энергии $H(X) = E$. Операция интегрирования по слою $\rightleftharpoons$ в фазовом пространстве (3.16) – (3.18) дает связь дискретной вероятности мИкросостояния (3.3) с квазиклассической дифференциальной вероятностью смешанного мИкросостояния (1.11): того что система окажется в элементе объема фазового пространства вблизи точки $X = \{x_j\}_1^{2s}$, отвечающей значению энергии мИкросостояния $E_m \approx E$ на гиперповерхности с данной энергией $H(X) = E$, внутри слоя $E \in (\overline{E}, \overline{E} + \Delta E)$, при $\Omega(E, \Delta E) = D(E, V)\Delta E$, и $\Omega(E, dE) = D(E, V)dE$ (Рис. 3.2); а также с дифференциальной вероятностью мАкросостояния с энергией в этом же интервале (Рис. 3.1):

$$d\widehat{W}(X,t) \Rightarrow d\widehat{W}(X) \equiv \varrho(X) \frac{d^{2s}X}{h^s} = w_\Omega(H(X)) \widehat{d\Gamma} \rightleftharpoons \quad (3.19)$$

$$\rightleftharpoons w_\Omega(E)\Omega(E, dE) = dW(E) \equiv \widetilde{\mathcal{W}}(E) dE = a_{\overline{E}}(E) \frac{dE}{\Delta E}, \quad (3.20)$$

$$\text{где} \;\; \varrho(X) = w_\Omega(H(X)) = w_\Omega(E) \Rightarrow w_\Omega(\overline{E}) \quad (3.21)$$

– *безразмерная* статистическая функция распределения в квазиклассическом приближении, <u>постоянная</u> <u>*по всему слою*</u>. При $\Delta E \to 0$ все состояния сосредоточены на самой этой гиперповерхности[3] с числом измерений $2s - 1$, на единицу меньшим размерности фазового пространства. Для выполнения условия нормировки (1.12) необходимо обращение $\varrho(X)$ в бесконечность на этой гиперповерхности: $\varrho(X) \equiv w(H(X)) \Rightarrow C\delta\left(H(X) - \overline{E}\right)$, что, согласно (3.3), (1.37), (3.16), или, с учетом (3.17) – (3.21), определяет соответствующую константу нормировки C (ср. (3.40)):

[3]Интегрирование по слою вырождается в интегрирование по гиперповерхности $H(X) = \overline{E}$.

$$1=\int\widehat{d\Gamma}\,\varrho(X)\equiv\int dE\,w(E)\int\frac{\widehat{d\Gamma}}{dE}\equiv\int dE\,w(E)\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\Rightarrow C\int dE\delta(E-\overline{E})D(E,V)= \quad (3.22)$$

$$=\int dW(E)\Longleftrightarrow\int dE\,w(E)\int\widehat{d\Gamma}\,\delta\left(E-H(X)\right),\ \text{где:}\ 1\equiv\int dE\,\delta\left(E-H(X)\right), \quad (3.23)$$

$$\text{в виде:}\ C=\frac{1}{D(\overline{E},V)},\ \ \text{т.е.:}\ \varrho(X)=\frac{1}{D(\overline{E},V)}\ \delta\Big(H(X)-\overline{E}\Big),\ \ \text{и, при этом} \quad (3.24)$$

$$\varrho(X)\widehat{d\Gamma}\rightleftharpoons w(E)\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}dE=dW(E)=\widetilde{\mathcal{W}}(E)dE,\ \ \text{т.е.}\ \underline{\widetilde{\mathcal{W}}(E)\Rightarrow\delta(E-\overline{E})}\Leftarrow\frac{a_{\overline{E}}(E)}{\Delta E}. \quad (3.25)$$

(3.19)–(3.25) реализует переход от распределения вероятностей по энергиям отдельных мИкросостояний $\varrho(X)\Rightarrow w(E)$ к <u>очевидному</u> распределению вероятностей по энергии мАкросостояний *изолированной* системы.
Энтропия (3.11) как *логарифмическая мера числа доступных системе мИкросостояний* может быть вычислена по *любой* из следующих формул:

$$S(E)=k\ln\Delta\Gamma(E)\equiv k\ln\Omega(E,\Delta E)\equiv k\ln\left[D(E,V,N)\Delta E\right], \quad (3.26)$$

$$S(E)=k\ln\Gamma(E)\equiv S(E,V,N)=k\ln\Gamma(E,V,N), \quad (3.27)$$

$$S(E,V,N)=k\ln D(E,V,N)\equiv k\ln\left(\frac{\partial\Gamma(E,V,N)}{\partial E}\right)_{V,N},\quad \text{тогда:} \quad (3.28)$$

$$\frac{1}{kT}=\left(\frac{\partial S(E)}{k\,\partial E}\right)_V=\left(\frac{\partial\ln\Omega(E,\Delta E)}{\partial E}\right)_V=\left(\frac{\partial\ln\Gamma(E,V)}{\partial E}\right)_V=\frac{D(E,V)}{\Gamma(E,V)}. \quad (3.29)$$

Различные выражения для энтропии (3.26) – (3.28), как и для температуры (3.29), *мАкроскопически эквивалентны для равновесных систем* с точностью до аддитвных поправок $\sim\ln N$, т.е. относительных поправок $\sim N^{-1}\ln N$, исчезающих **в термодинамическом пределе** $N\to\infty$.
Пример 1. Рассмотрим систему из N спинов 1/2, каждый из которых может независимо от других находиться в двух состояниях с определенной проекцией на произвольно выбранную ось z, равной $s_z=\pm1/2$. Следовательно, каждому спину доступно $\gamma=2$ состояния. Полное число доступных системе мИкросостояний: $\Gamma_N=(\gamma)^N=2^N$. Ее максимальная энтропия (3.27): $S_N=k\ln\Gamma_N=kN\ln 2$.
Найдем теперь *статистический вес* $\Omega_{N,eq}$ *равновесного мАкросостояния*. В отсутсвие внешнего поля в состоянии равновесия половина $N_+=N/2$ спинов имеет проекцию $s_z=+1/2$, а половина $N_-=N/2$ спинов – проекцию $s_z=-1/2$. Тогда перестановки по отдельности как тех, так и других $N_\pm!\Rightarrow(N/2)!$ *уже параллельных* между собой спинов **не дают** *новых мИкросостояний* системы и должны быть исключены из полного числа $N!$ перестановок **всех спинов** при подсчете статистического веса $\Omega_{N,eq}$ как числа неэквивалентных, независимых мИкроконфигураций:

$$\Omega_{N,eq} \equiv \Delta\Gamma_{N,eq} = \frac{N!}{N_+!N_-!} \Rightarrow \frac{N!}{[(N/2)!]^2} = C_N^{N/2}, \tag{3.30}$$

$$\text{тогда приближение:} \quad \ln N! \approx N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N), \quad \text{дает:} \tag{3.31}$$

$$S_{N,eq} = k\ln\Delta\Gamma_{N,eq} \approx k\left[N\ln 2 - \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\pi N}{2}\right)\right] \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} kN\ln 2 = S_N, \tag{3.32}$$

(ср. с (9.44)). То есть у **любой сложной** системы всегда есть энтропия! Если же у нее есть еще и энергия, то можно определить и равновесную температуру (3.29). И хотя в **трд. прд.**: $S \sim N$, $E \sim N$, $\Delta E \sim N$, но при $\Delta E \ll E$ **все** состояния равновесной системы оказываются сосредоточены вблизи поверхности постоянной энергии $H(X) = E$ в тонком слое фазового пространства толщиной $\propto \Delta E$ (**и тем более**, для $\Delta E \mapsto dE$):
Пример 2. Действительно, число этих состояний суть занимаемый системой фазовый объем такого слоя (Рис. 3.2), например, в случае идеального газа (3.52) при $\sum\limits_{i=1}^{s} p_i^2 \leq 2mE$, где $s = 3N$, можно для

$$\Gamma_N(E) = A_N E^{\frac{3}{2}N}, \quad \text{поскольку,} \quad \frac{1}{N} \ll \frac{\Delta E}{E} \ll \frac{dE}{E} \ll 1, \quad \text{оценить как:} \tag{3.33}$$

$$\Omega_N(E,\Delta E) \equiv \Delta\Gamma_N(E) = \Gamma_N(E) - \Gamma_N(E-\Delta E) =$$
$$= \Gamma_N(E)\left[1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{\frac{3}{2}N}\right] = \Gamma_N(E)\left[1 - \exp\left(\frac{3N}{2}\ln\left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)\right)\right] \approx$$
$$\approx \Gamma_N(E)\left[1 - \exp\left(-\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}\right)\right] \approx \Gamma_N(E) \approx \Delta\Gamma_N(E), \quad \text{где:} \tag{3.34}$$
$$\ln\left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right) \simeq -\frac{\Delta E}{E}, \quad \text{но} \quad \exp\left(-\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}\right) \ll 1 \quad \text{при} \quad N \to \infty.$$

Т.е. в $s = 3N \gg 1$- мерном фазовом подпространстве объем *шарового слоя*, по сути, совпадает с объемом *самого шара* и *не зависит* уже от толщины слоя! Если частицы тождественны, то, согласно Примеру 1, все области такого *изоэнергетического фазового подпространства*, отличающиеся лишь перестановкой частиц, должны учитываться как одна область, и константа A_N в (3.33), (3.52) оказывается еще в $N!$ раз меньше. То есть в N- частичном случае при $j = 1 \div N$, $s = N\mathrm{d}$ в (3.17) имеем:

$$\widehat{d\Gamma} \Longrightarrow \frac{1}{N!}\frac{d^{2s}X}{h^s} \equiv \frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{s}\left\{\frac{dq_i dp_i}{h}\right\} \equiv \frac{1}{N!}\prod_{j=1}^{N} d\gamma_j\,, \quad d\gamma_j = \frac{d^{\mathrm{d}}q_j d^{\mathrm{d}}p_j}{h^{\mathrm{d}}}. \tag{3.35}$$

В последовательно классическом описании статистическая функция распределения изолированной системы с функцией Гамильтона $H(X)$, по сути, совпадает с (3.24): $\varrho_{cl}(X) = \delta\left(H(X) - \overline{E}\right)/G(\overline{E})$. Однако величина $G(E)$ связана здесь уже лишь с мерой $d\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{n}_{\boldsymbol{\Sigma}}|\mathbf{d\Sigma}|$ *векторного* элемента площади гиперповерхности постоянной энергии $H(X) = E$, параллельного вектору ее градиента, вдоль которого, для вектора приращения $d\boldsymbol{X}$:

$$(d\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{\nabla}_X H(X)) \equiv dH(X) = dE, \text{ и т.к.: } d\boldsymbol{\Sigma} \equiv \frac{\boldsymbol{\nabla}_X H(X)}{|\boldsymbol{\nabla}_X H(X)|}\,|d\boldsymbol{\Sigma}|\,, \quad (3.36)$$

$$\text{то: } d^{2s}X \Longrightarrow (d\boldsymbol{X}\cdot d\boldsymbol{\Sigma})\Big|_{H(X)=E} = \frac{|d\boldsymbol{\Sigma}|\, dH(X)}{|\boldsymbol{\nabla}_X H(X)|} = \frac{|d\boldsymbol{\Sigma}|\, dE}{|\boldsymbol{\nabla}_X H(X)|}, \quad (3.37)$$

и для полного фазового объема, доступного классическому ансамблю:

$$O(E) \equiv \int\limits_{H(X)\le E} d^{2s}X \equiv \int\limits_{\{X\}} d^{2s}X\,\theta(E - H(X)), \text{ найдем (Рис. 3.2):} \quad (3.38)$$

$$\frac{d^{2s}X}{dE} \rightleftharpoons \frac{\partial\, O(E)}{\partial E} = \oint\limits_{H(X)=E} \frac{d^{2s}X}{dE} = \oint\limits_{H(X)=E} \frac{|d\boldsymbol{\Sigma}|}{|\boldsymbol{\nabla}_X H(X)|} \equiv G(E). \quad (3.39)$$

В этом случае уже нельзя однозначно определить энтропию с помощью формулы вида (3.27): $S \xrightarrow{??} k\ln O(E)$, так как $O(E)$ является размерной величиной. Именно невозможность вычислить энтропийную константу является принципиальным недостатком классического статистического описания и, помимо $N!$ в (3.35), связана с проблемой “обезразмеривания очень большой размерности” h^s для величин в (3.18), (3.24), (3.23):

$$\varrho(X) = h^s\varrho_{cl}(X), \;\; \Gamma(E) = \frac{O(E)}{h^s}, \;\; D(E,V) = \frac{G(E)}{h^s} = \int\limits_{\{X\}} \widehat{d\Gamma}\,\delta(E - H(X)),$$

где $N! \mapsto 1$ и в соответствии с (3.38), (3.39): $\dfrac{\partial}{\partial E}\theta(E - H(X)) = \delta(E - H(X))$. (3.40)

Интеграл (3.40) $\mapsto$ (3.39) и задает переход $\rightleftharpoons$ в (3.17), (3.18), “собирая” смешанные мИкросостояния *по слою* ΔE в одно мАкросостояние на гиперповерхности с энергией E в (3.22) в смысле (3.19) = (3.25) при $E \approx \overline{E}$.

4 Энтропия и вероятность

Очевидно, для мИкроканонического распределения (3.25) среднее значение энергии $\ll E \gg$ равно ее наиболее вероятному значению $\overline{E}$, отвечающему *максимуму функции* $\widetilde{\mathcal{W}}(E)$. Если вновь “размазать” эту дельта-функцию, заменив узким прямоугольником (3.19) высоты $\widetilde{\mathcal{W}}(\overline{E})$, шириной “размазки” $\Delta E(\overline{E}) \ll \overline{E}$, внутри которой все значения $E_m \approx E$ равновероятны, то, согласно (3.2), (3.3), из (3.16), (3.19), (3.25), имеем [20]:

$$\underbrace{1} = \int dW(E) = \int dE\widetilde{\mathcal{W}}(E) \Longrightarrow \underbrace{\Delta E(\overline{E})\widetilde{\mathcal{W}}(\overline{E})} = \Delta\Gamma(\overline{E})w_\Omega(\overline{E}), \quad \text{где:} \quad (3.41)$$

$$\widetilde{\mathcal{W}}(\overline{E}) \equiv w_\Omega(\overline{E})D(\overline{E},V), \quad \Delta\Gamma(\overline{E}) \equiv \Omega(\overline{E},V;\Delta E) = \Delta E(\overline{E})D(\overline{E},V), \quad (3.42)$$

– статистический вес такого распределения, а его энтропия (3.26) равна:

$$S(\overline{E}) = k\ln\Delta\Gamma(\overline{E}) \Longrightarrow -k\ln w_\Omega(\overline{E}) \equiv -k\,\underbrace{\Delta E(\overline{E})\widetilde{\mathcal{W}}(\overline{E})}\ln w_\Omega(\overline{E}). \quad (3.43)$$

Причем, среднее расстояние между его соседними квантовыми уровнями с энергией системы $E_m \approx \overline{E}$ задает его константу нормировки C (3.24):

$$\overline{\delta}(\overline{E}) \equiv \frac{\Delta E(\overline{E})}{\Delta\Gamma(\overline{E})} \equiv \frac{1}{D(\overline{E},V,N)} = C \Longrightarrow \Delta E(\overline{E})\exp\left[-\frac{S(\overline{E})}{k}\right]. \quad (3.44)$$

Точное статистическое определение энтропии лишь более аккуратно учитывает возникающий в (3.43) при "расплывании" этого прямоугольника (3.3), (3.19) **вклад маловероятных состояний** – в виде **среднего** от логарифма вероятности отдельных мИкросостояний:

$$\frac{S(\overline{E})}{k} = -\ll\ln w(E)\gg \equiv -\sum_m w(E_m)\ln w(E_m) = -\sum_{E_m}\underbrace{g(E_m)\,w(E_m)}\ln w(E_m)$$

$$\underset{(4.19)}{\Longrightarrow} -\int\underbrace{\Omega(E,dE)\,w(E)}\ln w(E) = -\int\underbrace{dE\,\widetilde{\mathcal{W}}(E)}\ln w(E)\,, \quad (3.45)$$

при условиях, что: $\overline{\delta}(E_m) \Rightarrow \overline{\delta}(E) \simeq \overline{\delta}(\overline{E}) \ll \Delta E(\overline{E}) \ll dE \ll E \sim \overline{E}$,

где вклад в сумму всех вырожденных по энергии $E_m \Rightarrow E$ мИкросостояний $\{|m\rangle_i\}_{i=1}^g$, согласно (3.3), (3.4), (3.19), определяется их общей кратностью вырождения $g(E_m) \Rightarrow \Omega(E,dE)$. **Это определение** возвращается к (3.43) для вероятности (3.3), где $w\ln w|_{w=0} = 0$, а также, для предсказанной в (1.28), (1.29) *линейной* зависимости ее логарифма от энергии[4] (ср. (4.32)):

$$\ln w(E) \Longrightarrow -\lambda - \beta E, \quad \text{если, по прежнему:} \quad \ll E\gg \Longrightarrow \overline{E}. \quad (3.46)$$

На языке статистического оператора – матрицы плотности (2.3), или фазовой плотности (3.19) определение энтропии (3.45) принимает вид:

$$\frac{S}{k} = -\ll\ln\hat{\varrho}\gg = -Tr\,(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) \Rightarrow -\ll\ln\varrho(X)\gg = -\int\widehat{d\Gamma}\,\varrho(X)\ln\varrho(X), \quad (3.47)$$

а при $\varrho(X) \Rightarrow \varrho_1\varrho_2$: $\quad S = -k\int\widehat{d\Gamma}_1\varrho_1\,\widehat{d\Gamma}_2\varrho_2(\ln\varrho_1 + \ln\varrho_2) \Longrightarrow S_1 + S_2, \quad (3.48)$

ввиду (1.26) и условия нормировки (3.22), при $\widehat{d\Gamma} = \widehat{d\Gamma}_1\widehat{d\Gamma}_2$. Т.е. энтропия статистически независимых подсистем аддитивна, что позволяет

[4] Так как тогда: $\ll\ln w(E)\gg \Longrightarrow \ll-\lambda - \beta E\gg = -\lambda - \beta\ll E\gg = \ln w(\ll E\gg) \Longrightarrow \ln w(\overline{E})$.

определить ее этим средним (3.47) от $\ln\hat{\varrho}$ по $\hat{\varrho}$ и в общем случае для *неравновесных состояний* [2], [36]. Определения энтропии (3.45), (3.47) будут обоснованы ниже в (5.23) с помощью метода ансамблей Гиббса.

Так как всякая система стремится в свое наиболее вероятное мАкросостояние с наиболее вероятной $E \to \overline{E}$, при $w(\overline{E}) \ll 1$, **то**, в силу (3.25), (3.26) **этот максимум** вида (3.25) у $\widetilde{\mathcal{W}}(E) \approx e^{S(E)} w(\overline{E})/\Delta E(\overline{E})$, в переходе (3.45) $\mapsto$ (3.43) **означает** возрастание *неравновесной энтропии* (3.13) *замкнутой системы* как *формальной функции* $S(E)$ (3.26) полной энергии E, в смысле [6] §112 и (Рис. 9.1), и **ее максимум** $S(\overline{E})$ в состоянии термодинамического равновесия, т.е. второе начало термодинамики в виде (9.23) с точки зрения термодинамической теории флуктуаций.

5 Энтропия и информация

Статистическое определение энтропии (3.8), (3.45) имеет глубокий смысл также с информационной точки зрения. Пусть вместо (3.3) *различные мИкросостояния* системы $1, \cdots, i, \cdots$ реализуются с *различными вероятностями* $w_1, \cdots, w_i, \cdots$. Введем *неопределенность* мИкросостояний как функцию от их вероятностей w_i, удовлетворяющую следующим условиям: 1) состояние, вероятность которого равна 1, имеет нулевую *неопределенность*: $\sigma\,(w = 1) = 0$, и $\sigma(w_i) > 0$ при $0 \le w_i < 1$; 2) для $w_k > w_i$ имеем $\sigma\,(w_k) < \sigma\,(w_i)$; 3) *неопределенность* состояния системы, состоящей из двух *независимых* подсистем, есть сумма *неопределенностей* состояний этих подсистем: $\sigma\,(w_k\, w_i') = \sigma\,(w_k) + \sigma\,(w_i')$. Этим условиям 1) – 3) удовлетворяет единственная вещественная функция – логарифм: $\sigma_i = \sigma(w_i) = -c\ln w_i$, с любым числом $c > 0$. Имея неопределенность i-го состояния системы σ_i, *зададим* неопределенность всей системы *средним* от σ_i по распределению вероятностей w_i как функционал:

$$\ll\!\sigma\!\gg \equiv \sum_i w_i \sigma_i = \overline{\sigma}(\{w_i\}) = -c\sum_i w_i \ln w_i. \tag{3.49}$$

При $c = k$ эта формула вновь совпадает с определением (3.45) энтропии системы, в которой допустимы и неравновероятные состояния $w_i \ne w_j$.

В случае равных (априорных) вероятностей вновь легко увидеть, что если

$$w_1 = w_2 = \cdots = w_\Omega = \frac{1}{\Omega}, \ \text{ то: } \ \overline{\sigma} = -c\ln w_\Omega = c\ln\Omega, \ \text{ где } \ \Omega = \sum_i 1_{(i)}, \tag{3.50}$$

что при $c = k$ опять же совпадает с энтропией изолированной системы (3.8), (3.26).

Покажем, пользуясь методом неопределенных множителей Лагранжа, что именно это равновероятное распределение дает максимум функции *неопределенности* системы $\overline{\sigma}(\{w_i\}) = -\sum\limits_i w_i \ln w_i$, при условии $\sum\limits_i w_i = 1$:

$$\Phi(\{w_i\}) = \alpha\left(\sum_i w_i - 1\right) + \overline{\sigma}, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial w_l} = \alpha\sum_i\frac{\partial w_i}{\partial w_l} + \frac{\partial\overline{\sigma}}{\partial w_l} = \alpha - 1 - \ln w_l = 0. \tag{3.51}$$

Откуда $w_l = \exp(\alpha-1)$. Так как $1 = \sum\limits_i w_i = \sum\limits_i \exp(\alpha-1) = \Omega\exp(\alpha-1)$, то $w_i = w_\Omega = 1/\Omega$, – независимо от величины c, что и требовалось. [*Замечание* I. Полагая в (3.49) $c = 1/\ln 2$, получим выражение для информационной энтропии *в битах*: $\ll\sigma\gg = -\sum\limits_i w_i\,(\ln w_i/\ln 2) = -\sum\limits_i w_i \log_2 w_i$. Это значение энтропии дает оценку снизу для среднего числа вопросов, задаваемых для предварительного определения результата испытания в случайной схеме с конечным числом i-ых исходов: $1 \le i \le \Omega$, при условии, что на все эти вопросы есть только **два** ответа: "да" или "нет". Это и есть **теорема о кодировании для канала без шума** в теории информации. При $c = 1$ информационная энтропия измеряется в натах.]

6 Идеальный газ в микроканоническом ансамбле.

В пренебрежении столкновениями и межмолекулярным взаимодействием разреженный и уже отрелаксировавший к равновесию *реальный* газ *выглядит почти как идеальный газ*, для которого, согласно (3.35), имеем[5]:

$$\mathrm{d}=3, \;\; s=3N, \;\; H(X)=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}, \;\; \Gamma(E,V,N)=\frac{1}{N!}\int\limits_{H(X)\le E}\prod_{i=1}^{s}\frac{dq_i dp_i}{h} \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow\frac{V^N}{N!h^{3N}}\int\limits_{\sum p_i^2\le 2mE} dp_1\dots dp_{3N} = \frac{V^N(2mE)^{\frac{3}{2}N}}{N!h^{3N}}B_{3N} \equiv A_N E^{\frac{3}{2}N}, \text{ где:} \tag{3.52}$$

$$p_i = x_i\sqrt{2mE}, \;\; B_n = \int\limits_{\sum_{i=1}^n x_i^2\le 1} dx_1\dots dx_n = B_{n-1}\,B\left(\frac{1}{2},\frac{n+1}{2}\right) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}, \tag{3.53}$$

– объем единичного n-мерного шара, $n! \simeq \left(\dfrac{n}{e}\right)^n$, $\ln n! \simeq n\ln n - n$,

[5]интеграл в (3.53): $B_n = \int\limits_{-1}^{1} dx_1 \int\limits_{\sum_{i=2}^n x_i^2\le 1-x_1^2} dx_2\dots dx_n = B_{n-1}\int\limits_{-1}^{1} dx_1(1-x_1^2)^{(n-1)/2}$.

$$\Gamma(E,V,N)=\frac{V^N(2m\pi E)^{\frac{3}{2}N}}{N!h^{3N}(3N/2)!}\simeq\left(\frac{V}{N}\right)^N\left(\frac{2mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}N}\left(\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right)^N, \tag{3.54}$$

$$S(E,V,N)=k\ln\Gamma=Nk\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2E}{3N}\right)+\ln\left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right)\right]. \tag{3.55}$$

$$\frac{1}{kT}=\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{3N}{2E},\ \text{ т.е. }\ E=\frac{3}{2}NkT=3N\frac{kT}{2}=s\frac{kT}{2}, \tag{3.56}$$

$$\frac{P}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}=\frac{Nk}{V},\quad S(T,V,N)=Nk\ln\left[\frac{Ve^{5/2}}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right], \tag{3.57}$$

$$\frac{\mu}{kT}=-\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}\Rightarrow-\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]\equiv\ln\left[\overline{n}\Lambda^3(T)\right], \tag{3.58}$$

$$\overline{n}=\frac{N}{V},\quad \Lambda^3(T)=\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2},\quad dS=\frac{dE}{T}+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN. \tag{3.59}$$

([4] §10, [5] §61, [6] §§6,7,8, [7], [13], [15], [36])

Задачи

9.1. С учетом (3.35), (3.38), (3.39), выразить полное число состояний N-частиц идеального газа $\Gamma(E,V,N)$ (3.52) через чи́сла состояний каждой из них $\gamma(\varepsilon_j,V)$:

$$\Gamma(E,V,N)=\frac{1}{N!}\prod_{j=1}^{N}\left\{\int_0^\infty d\varepsilon_j\,\mathcal{D}(\varepsilon_j,V)\right\}\theta\left(E-\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_j\right), \tag{3.60}$$

$$\mathcal{D}(\varepsilon_j,V)=\frac{d}{d\varepsilon_j}\int\limits_{p_j^2\le 2m\varepsilon_j}\frac{d^3q_jd^3p_j}{h^3}\equiv\frac{d\gamma(\varepsilon_j,V)}{d\varepsilon_j}=A_{3/2}\sqrt{\varepsilon_j}\,. \tag{3.61}$$

9.2. Проверить (3.45) для (3.3), выведя из (1.37), (3.5), (3.16), что:

$$D(E,V)=\sum_m\delta(E-E_m)=\sum_{E_m}g(E_m)\delta(E-E_m), \tag{3.62}$$

9.3. По какому ансамблю должно выполняться усреднение в эргодической теореме (1.35)? Проверить ее для мИкроканонического ансамбля, используя (3.17), (3.18), (3.39) и вытекающее из (1.6) выражение для скорости перемещения $l(t)$ фазовой точки вдоль фазовой траектории ([20] §II.2):

$$\frac{dl(t)}{dt}\equiv\left|\dot{\boldsymbol{X}}^t\right|=|\boldsymbol{\mathcal{V}}(X^t)|=\left|\boldsymbol{\nabla}_{X^t}H(X^t)\right|,\ \text{ т.к.: }\ \dot{x}_j^t=\eta_j\frac{\partial H(X^t)}{\partial x^t_{\ell(j)}},\ \text{ т.е.: } \tag{3.63}$$

$$(\boldsymbol{\mathcal{V}}(X))_j=\eta_j(\boldsymbol{\nabla}_XH(X))_{\ell(j)},\quad \ell(j)=j+\eta_js,\quad \eta_j=\begin{cases}+1,\ j=1\div s,\\-1,\ j=s+1\div 2s.\end{cases} \tag{3.64}$$

9.4. Найти статистический вес неравновесной идеальной системы, составленной из k-ых подсистем с $N_k \gg 1$ частицами в каждой, находящимися в $G_k \gg 1$ *различных* состояниях с близкими или одинаковыми энергиями ε_k, если: в одном состоянии может находться только одна ферми-частица; число бозе-частиц в одном состоянии ничем не ограничено. Найти *неравновесную* энтропию вида (8.74), как функцию их "средних чисел заполнения" $\langle n_k \rangle = N_k/G_k$ и равновесные распределения (8.51), возникающие из условия ее максимума при условиях (6.16) на полные число частиц и энергию системы. Найти предел $\langle n_k \rangle \ll 1$ ([6] §55,40, [36] §5.3, 3.3).

$$\Omega_k^{\Phi} = C_{G_k}^{N_k} = \frac{G_k!}{N_k!(G_k - N_k)!}, \quad \Omega_k^{\text{Б}} = C_{N_k+G_k-1}^{G_k-1} = \frac{(N_k + G_k - 1)!}{(G_k - 1)!N_k!}, \qquad (3.65)$$

$$\Omega = \prod_k \Omega_k, \quad S = \sum_k G_k \left[\eta(1 + \eta\langle n_k \rangle) \ln(1 + \eta\langle n_k \rangle) - \langle n_k \rangle \ln \langle n_k \rangle\right], \qquad (3.66)$$

$\eta = -1$, для ферми-частиц; $\eta = +1$, для бозе-частиц; $\langle n_k \rangle \ll 1$, **"вместо"** $\eta = 0$.

7 Примеры из теории информации и кодирования.

1. **Пример** случайной схемы с конечным числом исходов N:
Пусть загадано одно число x из $N = 16 = 2^4$ последовательных чисел (например $1 \div 16$). Ясно, что априори, все они могут быть загаданы с равной вероятностью $w_i = 1/N$. Введем границу $n_1 < N$ так чтобы:

$$\sum_{i=1}^{n_1} w_i = \sum_{i=n_1+1}^{N} w_i \Longrightarrow \frac{1}{2}, \text{ при: } \sum_{i=1}^{N} w_i = 1. \tag{3.67}$$

Вопрос: "$x < n_1$?" имеет только два ответа "да" или "нет". В зависимости от ответа, поделим по тому же принципу (3.67) содержащий x интервал новой границей n_2, и снова зададим тот же вопрос, и т.д. Среднее число таких шагов – вопросов, задаваемых для *предварительного* определения исхода испытания и указано как:

$$\ll\sigma\gg = -\sum_{i=1}^{N} w_i \log_2 w_i.$$

2. **Пример** теоремы о кодировании:
Припишем каждой из N букв алфавита свою вероятность w_i в соответствии с частотой ее появления, например, в "Евгении Онегине", и упорядочим эти буквы по убыванию их вероятности, т.е. $i < j \longmapsto w_i > w_j$. Разделим теперь это упорядоченное множество букв на две группы согласно критерию (3.67). Припишем каждой из букв 1, если $i < n_1$, или 0, если $i > n_1$. Каждую из этих двух групп снова разделим на две в соответствии с критерием (3.67) с помощью новых границ n_2, n_2'. Снова припишем "1" буквам в группах с $i < n_2$, $i < n_2'$, и припишем "0" в группах с $i > n_2$, $i > n_2'$, и т.д. В результате каждой букве сопоставится уникальный код в виде последовательности из N нулей и единиц. Отбрасываение всех нулей после крайней правой единицы не нарушит однозначности этого кода. Теорема о кодировании утверждает, что это оптимальный код для канала без шума, в смысле минимума символов для его передачи, и невозможности расшифровки. Однако достаточно одного неверного символа "0" или "1" (шума), чтобы расшифровка всей дальнейшей такой последовательности стала невозможной.

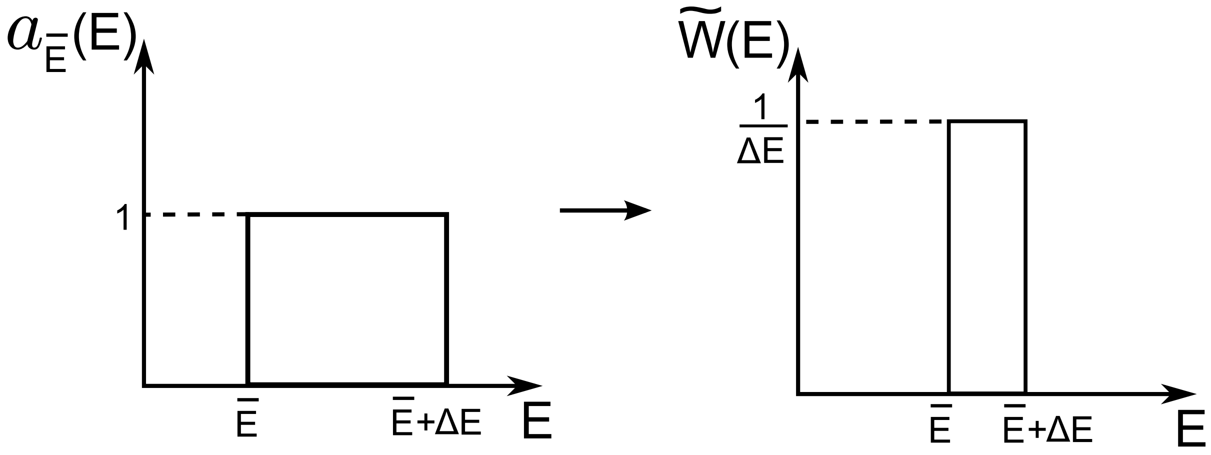

Рис. 3.1. Априорный вес $a_{\overline{E}}(E)$ мИкросостояний с энергией E, и отвечающая ему плотность вероятности мАкросостояния с энергией E: $\widetilde{W}(E) \Rightarrow \dfrac{a_{\overline{E}}(E)}{\Delta E} \longmapsto \delta(E-\overline{E})$ при $\Delta E \to 0$.

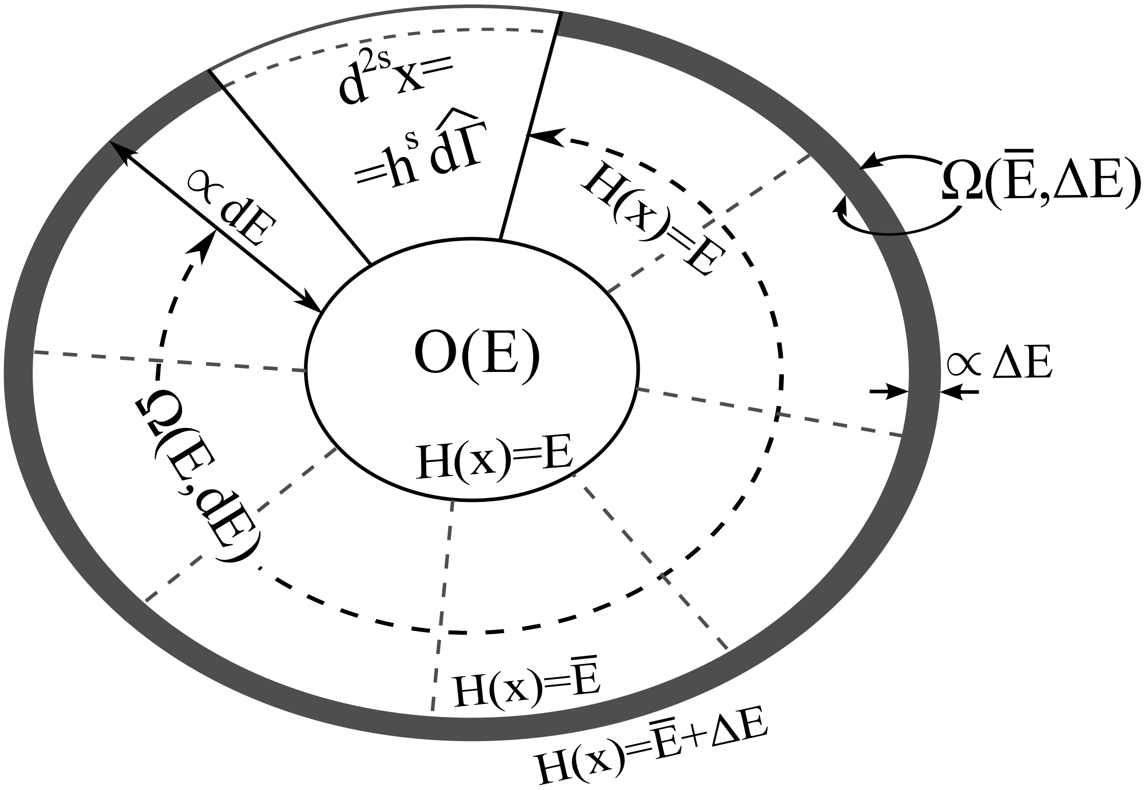

Рис. 3.2. Интегрирование по различным слоям в фазовом пространстве, где почти весь объем $3N$- мерного апельсина (3.52) сосредоточен в его сколь угодно тонкой корке $\sim \Delta E$.

Лекция 4

Каноническое распределение Гиббса

1 Тепловое равновесие и микроканоническое распределение

В предыдущей лекции мы приближенно принимали, что *вблизи равновесия* энергетические спектры мАкроподсистем практически уже не влияют друг на друга и статистический вес мАкросистемы сводится *к произведению* статистических весов ее *равновесных мАкроподсистем*, что является условием их статистической независимости. Уточним теперь наше представление о тепловом контакте и тепловом равновесии [18].

Две подсистемы 1 и 2 находятся в *равновесном* тепловом контакте, если взаимодействие между ними H_{int}, удовлетворяя условиям (ср. (1.26)):

$$H = H_1 + H_2 + H_{int}, \quad \varepsilon = |H_{int}| \ll (|H_1|, |H_2|)\,, \ \text{т.е.} \ \ E \cong E_1 + E_2, \tag{4.1}$$

позволяет, в тоже время, **этим подсистемам** достаточно быстро обмениваться малыми порциями энергии (см. (4.8)), способными поддерживать **их** в этом состоянии *теплового равновесия.* Тогда статистический вес как число мИкросостояний полной системы в интервале $(E,\, E + \Delta E)$ более точно, **с учетом вклада маловероятных состояний** (ср. с (3.43), (3.45)) будет определяться уже интегралом от произведения статистических весов <u>*подсистем*</u> (3.12), при $\underline{dE_{1,2}} \ll \Delta E$:

$$\begin{aligned}
\Omega(E, \Delta E) &\equiv D(E,V)\Delta E = \int\!\!\int \Omega_1(E_1, dE_1)\, \Omega_2(E_2, dE_2) = \qquad (4.2)\\
&= \int\limits_{E \le E_1 + E_2 \le E + \Delta E} \int dE_1 dE_2 D_1(E_1, V_1)\, D_2(E_2, V_2) = \\
&= \int\limits_{E}^{E+\Delta E} d\mathcal{E} \int dE_1 D_1(E_1, V_1)\, D_2(\mathcal{E} - E_1, V_2), \quad \text{где:} \ \ \mathcal{E} = E_1 + E_2.
\end{aligned}$$

При $\Delta E \to 0$ можно по теореме о среднем всюду заменить $\mathcal{E} \mapsto E$. Т.е. в $D_2(E_2, V_2)$: $E_2 = \mathcal{E} - E_1 \mapsto (E - E_1)$ (с $V = V_1 + V_2$ или $V = V_1 = V_2$), и

$$\Omega(E, \Delta E) \Longrightarrow \Delta E \int dE_1 D_1(E_1, V_1)\, D_2(E - E_1, V_2), \quad \text{откуда:} \tag{4.3}$$

$$D(E, V) = \int\limits_0^E dE_1 D_1(E_1, V_1)\, D_2(E - E_1, V_2), \quad \text{если} \;\; E_1 > 0,\, E_2 > 0, \tag{4.4}$$

$$\text{или:} \quad D(E, V) = \int\limits_{E_1^0}^{E - E_2^0} dE_1\, D_1(E_1, V_1)\, D_2(E - E_1, V_2),$$

если $E_1 > E_1^0$, $E_2 > E_2^0$, где E_1^0, E_2^0, – основные состояния подсистем 1,2.

Т.е. энергетическая плотность состояний составной изолированной системы есть свертка плотностей состояний составляющих ее подсистем, находящихся в тепловом контакте (ср. (3.60)).

Если полная энергия всей системы лежит в интервале $(E,\, E + \Delta E)$, то при каждом фиксированном значении E_1 и $E_2 = E - E_1$ подсистема 2 имеет энергию в интервале $(E_2,\, E_2 + \Delta E)$. Тогда соответствующая определениям (3.3), (3.12) *условная вероятность* [3], [19] обнаружить подсистему 1 в мАкросостоянии с энергией в интервале $(E_1,\, E_1 + dE_1)$ при условии, что подсистема 2 имеет энергию в интервале $(E_2,\, E_2 + \Delta E)$, равна:

$$dW_1(E_1) = w_{\Omega 1}(E_1)\, \Omega_1(E_1, dE_1) = \frac{w_\Omega(E, \Delta E)}{w_{\Omega 2}(E_2, \Delta E)}\, \Omega_1(E_1, dE_1) = \tag{4.5}$$

$$= \frac{\Omega_2(E - E_1, \Delta E)\, \Omega_1(E_1, dE_1)}{\Omega(E, \Delta E)} = \frac{D_2(E - E_1, V_2)}{D(E, V)}\, D_1(E_1, V_1)\, dE_1. \tag{4.6}$$

Поскольку, функция $\Omega_1(E_1, dE_1)$ (3.34), (3.33) резко возрастает с ростом E_1, а функция $\Omega_2(E - E_1, \Delta E)$ при этом также резко убывает, их произведение в вероятности (4.6) дает острый максимум при $E_1 = \overline{E}_1$ с $dW_1(\overline{E}_1) \simeq 1$, отвечающий состоянию теплового равновесия в (3.12), которое, согласно (3.13), доставляет максимум энтропии всей системы как $\ln \Omega \Longrightarrow \ln[\Omega_1 \Omega_2]$. Исследуем его подробнее, рассмотрев сперва

2 Квантовые системы

Пусть мАкроподсистема 1 обменивается энергией с термостатом как мАкроподсистемой 2, являясь лишь малой частью единой составной изолированной мАкросистемы $1 \oplus 2$ с полной энергией E, которая описывается уже мИкроканоническим ансамблем. Так что в дополнение к (4.1) будем полагать, что: $V_1 \ll V_2 \le V$, $E_1 \ll E_2 \le E$, и $1 \ll N \equiv N_1 \ll N_2$.

В представлени (4.1) полной энергии всей системы в виде суммы трех слагаемых **в трд. прд.** можно вновь пренебречь вкладом H_{int} при разумных предположениях о потенциале парного межмолекулярного взаимодействия $\varphi(r)$. Его примерная модель как функция расстояния r имеет вид:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_0, \\ -\varphi_0, & 2r_0 < r < R_0, \\ 0, & r > R_0. \end{cases} \tag{4.7}$$

Поскольку взаимодействуют лишь молекулы из тонкого пограничного слоя толщины R_0 между подсистемами 1 и 2, с объемом $V_{int} \sim L_1^2 R_0$, где $L_{1,2}$ – линейные размеры подсистем 1, 2, то, как и при выводе (1.26), для единой постоянной плотности числа частиц $\overline{n}$ имеем оценки[1]: $|H_{int}| \sim V_{int}$, $E_{1,2} \sim V_{1,2} \sim L^3_{1,2}$. В **трд. прд.**: $L_{1,2} \to \infty$, и:

$$\frac{|H_{int}|}{E_{1,2}} \sim \frac{R_0}{L_{1,2}} \longrightarrow 0, \quad \text{точнее:} \quad \frac{|H_{int}|}{E_{1,2}} \sim \frac{1}{2}\left(\frac{R_0}{2r_0}\right)^3 \frac{\varphi_0}{k_B T}\frac{R_0}{L_{1,2}} \ll 1. \tag{4.8}$$

Т.е. для мАкроподсистем $E \cong E_1 + E_2$, в соответствии с (1.28), (4.1).

Найдем вероятность w_{1m} обнаружить подсистему 1 *в отдельном заданном квантовом мИкросостоянии* $|1, m\rangle$, когда полная система $1 \oplus 2$ представлена мИкроканоническим распределением. О таком состоянии подсистемы 1 можно говорить, как о стационарном, лишь в пренебрежении взаимодействием H_{int} между ними. **Т.к. статвес** такого *невырожденного* мИкросостояния с данной энергией подсистемы $E_1 = E_{1m}$ равен **единице**: $\Omega_1 \Rightarrow 1$, **то** для *условной* вероятности обнаружить подсистему 1 в этом дискретном мИкросостоянии, из равенств (4.5), (4.6) при $dW_1(E_1) \mapsto w_{1m}(E_{1m})$, с учетом (3.11), получаем выражение в виде доли состояний термостата в *полном числе* состояний *всей* системы: $(k_B = 1)$

$$w_{1m}(E_{1m}) = \frac{\Omega_2(E - E_{1m}, \Delta E)}{\Omega(E, \Delta E)} = \frac{D_2(E - E_{1m}, V_2)}{D(E, V)}, \tag{4.9}$$

$$\ln\left[w_{1m}(E_{1m})\right] = S_2(E - E_{1m}) - S(E), \qquad E - E_{1m} \equiv E_2, \tag{4.10}$$

где в силу принципа *равных* априорных вероятностей (3.2) *все неинтересные нам равновероятные состояния* термостата суммируются в *его статвес* $\Omega_2(E_2, \Delta E)$. Разлагая $S_2 = \ln\Omega_2(E_2)$, ограничимся низшими степенями малой величины $E_{1m} = E - E_2 \ll E$ в окрестности $E_2 = E$:

$$S_2(E - E_{1m}) \simeq S_2(E) - E_{1m}\left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{V_2}^{E_2=E} + \frac{E_{1m}^2}{2}\left(\frac{\partial^2 S_2(E_2)}{\partial E_2^2}\right)_{V_2}^{E_2=E} + \ldots. \tag{4.11}$$

[1] Энергия взаимодействия молекул в объеме V_{int}: $|H_{int}| \simeq \frac{1}{2}\varphi_0 \times$(число молекул в нем)$\times$(максимальное число молекул, одновременно находящихся в зоне радиуса действия сил притяжения) $= \frac{1}{2}\varphi_0 \cdot (\overline{n}V_{int}) \cdot (R_0^3/(2r_0)^3)$, тогда как: $E_{1,2} \sim C_{V1,2}T \sim k_B\overline{n}V_{1,2}T$.

Вводя абсолютную температуру и теплоемкость термостата равенствами:

$$\left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{V_2}^{E_2=E} = \beta = \frac{1}{T_2}, \quad E_{1m}^2 \left(\frac{\partial^2 S_2(E_2)}{\partial E_2^2}\right)_{V_2}^{E_2=E} = E_{1m}^2 \left(\frac{\partial}{\partial E_2}\frac{1}{T_2}\right)_{V_2} = \quad (4.12)$$

$$= -\frac{E_{1m}^2}{T_2^2}\left(\frac{\partial T_2}{\partial E_2}\right)_{V_2} = -\frac{E_{1m}^2}{T_2^2}\frac{1}{C_{V2}} \simeq -\frac{E_{1m}}{T_2}\frac{E_{1m}}{E}, \text{ т.к.: } C_{V2}T_2 \simeq E_2 = E, \quad (4.13)$$

и пренебрегая в (4.11) последним слагаемым, согласно (4.12) $\mapsto$ (4.13), ввиду столь огромной теплоемкости термостата, а затем, полагая:

$$S_2(E) - S(E) \equiv \ln\frac{\Omega_2(E,\Delta E)}{\Omega(E,\Delta E)} \equiv \ln\frac{D_2(E,V_2)}{D(E,V)} = -\ln Z_N, \quad (4.14)$$

и подставляя (4.11), (4.12), (4.14) в выражение для $\ln w_{1m}$ (4.10), найдем уже указанное ранее в (1.28), (3.46) из соображений аддитивности логарифма фазовой плотности распределение вероятностей, называемое *каноническим распределением Гиббса для закрытой* системы в термостате:

$$\ln w_{1m}(E_{1m}) = S_2(E - E_{1m}) - S(E) \Longrightarrow -\ln Z_N - \beta E_{1m}, \quad (4.15)$$

$$w_{1m}(E_{1m}) = \frac{1}{Z_N}\, e^{-\beta E_{1m}} \equiv \frac{1}{Z_N}\,\exp\left\{-\frac{E_{1m}}{T_2}\right\} = \varrho_{mm}(E_{1m}), \quad (4.16)$$

$$\sum_m w_{1m}(E_{1m}) = 1, \text{ т.е.: } Z_N(\beta, V_1) = \sum_m e^{-\beta E_{1m}} = \sum_{E_{1m}} e^{-\beta E_{1m}} g(E_{1m}). \quad (4.17)$$

В суммах по m (4.17) каждый энергетический уровень с энергией E_{1m} вкладывает, как и в (3.4), (3.45), столько раз, какова его кратность вырождения $g(E_{1m})$, которая по своему смыслу из (3.5) совпадает со статистическим весом всех *дискретных* мИкросостояний $\{|m\rangle_i\}_{i=1}^{g}$ с данной энергией E_{1m}, возвращая нас, по сути, к **вероятности** (4.5), **которая** с переходом $\Longleftrightarrow$ к непрервыному спектру $E_{1m} \Longleftrightarrow E_1$ принимает вид:

$$w_{1m}(E_{1m}) \Longleftrightarrow w_1(E_1), \quad g(E_{1m}) \Longleftrightarrow \Omega_1(E_1, dE_1) = D_1(E_1, V_1)dE_1, \quad (4.18)$$

$$(4.5) \Longrightarrow w_{1m}(E_{1m})\, g(E_{1m}) \Longleftrightarrow w_1(E_1)\,\Omega_1(E_1, dE_1) = \widetilde{\mathcal{W}}_1(E_1)\, dE_1 \equiv \quad (4.19)$$

$$\equiv \frac{1}{Z_N}\, e^{-\beta E_1}\Omega_1(E_1, dE_1) = \frac{1}{Z_N}\, e^{-\beta E_1}\, D_1(E_1, V_1)dE_1 \equiv dW_1(E_1), \quad (4.20)$$

$$\text{где: } \sum_m w_{1m}(E_{1m}) = \sum_{E_{1m}} w_{1m}(E_{1m})\, g(E_{1m}) \Longleftrightarrow \int_0^\infty dW_1(E_1) = 1, \quad (4.21)$$

$$\text{и: } Z_N\left(\beta = \frac{1}{T_2}; V_1\right) = \sum_{E_{1m}} e^{-\beta E_{1m}} g(E_{1m}) \Longleftrightarrow \int_0^\infty e^{-\beta E_1} D_1(E_1, V_1)\, dE_1. \quad (4.22)$$

Величину $Z_N(\beta, V)$ называют канонической *статистической суммой*. Она зависит от β и внешних параметров, например, объема V, а индекс N означает, что рассматриваемая подсистема 1 остается по-прежнему закрытой, т.е. $N_1 = N = \mathrm{const}$. Тогда единственной величиной, характеризующей взаимодействие с термостатом, является его температура $T_2 = T$. **Статсумма** канонического ансамбля $Z_N(\beta, V)$ является важнейшей величиной, которая позволяет найти термодинамические потенциалы системы, а следовательно, и ее уравнения состояния.

Вероятность (4.16) есть диагональный элемент матрицы плотности. В других представлениях, где гамильтониан $\widehat{H}$ не является диагональным, имеем статистический оператор и статсумму (4.17), (4.22) в виде:

$$\widehat{\varrho} = \frac{1}{Z_N}\exp(-\beta\widehat{H}), \quad \text{где теперь} \quad Z_N(\beta, V) = Tr\left(e^{-\beta\widehat{H}}\right). \tag{4.23}$$

Определение параметра β (4.12) при переходе от (4.10) к (4.15), по сути, совпадает с выражением для обратной температуры (3.8). Рассмотрим снова **изолированную систему**, составленную из двух подсистем 1 и 2, находящихся в тепловом равновесии при температуре $1/\beta$. Из (4.22) находим **ее** каноническую статсумму как преобразование Лапласа **свертки** плотностей (4.4) мИкроканонических распределений подсистем, факторизующееся в произведение соответствующих канонических статсумм:

$$Z_N^{1+2}(\beta) = \int\limits_0^\infty dE e^{-\beta E} D(E, V) = \int\limits_0^\infty dE e^{-\beta E} \int\limits_0^E dE_1 D_1(E_1, V_1) D_2(E - E_1, V_2)$$

$$= \int\limits_0^\infty e^{-\beta E_1} D_1(E_1, V_1)\, dE_1 \int\limits_0^\infty e^{-\beta E_2} D_2(E_2, V_2)\, dE_2 = Z_{N_1}^1(\beta)\, Z_{N_2}^2(\beta). \tag{4.24}$$

Так что в состоянии термодинамического равновесия системы $1 \oplus 2$:

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta, \qquad \ln Z_N^{1+2}(\beta) = \ln Z_{N_1}^1(\beta) + \ln Z_{N_2}^2(\beta). \tag{4.25}$$

Первое равенство подтверждает, что параметр β есть температурный параметр, а второе – что $\ln Z_N^{1+2}(\beta)$ есть аддитивная функция для составной системы $1 \oplus 2$. Но и для системы $1 \oplus 2$ в термостате 3, согласно (1.26), *в равновесии* энергетические спектры мИикросостояний E_{1m} и E_{2n} отдельных мАкроподсистем, а следовательно, и вероятности их реализации можно считать, аналогично (3.12), статистически независимыми:

$$w_{mn}^{1+2} = w_{1m}\, w_{2n} \Longrightarrow \frac{\exp(-\beta\mathcal{E}_{mn})}{Z_N^{1+2}(\beta)} = \frac{\exp(-\beta_1 E_{1m})}{Z_{N_1}^1(\beta_1)}\ \frac{\exp(-\beta_2 E_{2n})}{Z_{N_2}^2(\beta_2)}\,. \tag{4.26}$$

При $\mathcal{E}_{mn} \Longrightarrow E_{1m} + E_{2n} \equiv x + y$ это дает выражение для константы:

$$\text{const} \equiv \frac{Z^1(\beta_1) Z^2(\beta_2)}{Z^{1+2}(\beta)} = \exp\left[x(\beta - \beta_1) + y(\beta - \beta_2)\right] \longmapsto 1,$$

в силу произвольности x, y, что вновь приводит к равенствам (4.25).

3 Квазиклассический предел

Для перехода к квазиклассическому приближению нужно вновь заменить сумму по состояниям в (4.17) интегралом по непрерывному спектру энергий (4.22) и далее интегралом по фазовому объему (3.22), (3.23). При этом для одинаковых частиц вновь приходим к тому, что конфигурации тождественных, но еще различимых частиц, полученные в результате $N!$ перестановок этих частиц *в координатном пространстве*, являются эквивалентными и должны считаться за одну. Тогда, **поскольку** *для любой функции* $\mathcal{F}(E)$ [в соответствии с (3.4), (3.19), (3.35), и (4.19), (4.22), или, согласно (3.62), а также (3.22), (3.45)] при $\varrho_N(X) = w(H(X))$ имеем:

$$\sum_m \mathcal{F}(E_m) = \sum_{E_m} \mathcal{F}(E_m) g(E_m) \Longleftrightarrow \int_0^\infty \mathcal{F}(E) D(E,V) dE = \int_{\{X\}} \mathcal{F}(H(X)) \widehat{d\Gamma}, \quad (4.27)$$

где, в силу (3.23), (3.40): $D(E,V) = \int\limits_{\{X\}} \delta\Big(E - H(X)\Big) \widehat{d\Gamma}$, **то и:** (4.28)

$$w(E_m) g(E_m) \Longleftrightarrow w(E) \Omega(E, dE) \rightleftharpoons \varrho_N(X) \widehat{d\Gamma}_N \equiv \frac{\exp\left[-\beta H(X)\right] d^{2s}X}{Z_N^{qs.cl} \quad N!\, h^s}, \quad (4.29)$$

и: $$Z_N \Longleftrightarrow Z_N^{qs.cl} = \int_0^\infty e^{-\beta E} D(E,V) dE = \int_{\{X\}} \exp\left[-\beta H(X)\right] \frac{d^{2s}X}{N!\, h^s}, \quad (4.30)$$

где $s = N\mathrm{d}$, а d – число пространственных степеней свободы частицы. Строго результаты (4.29), (4.30) получаются разложением квантовой статсуммы (4.23) в представлениях типа (2.21) по степеням $\hbar$ при $\hbar \to 0$.

Плотность распределения различных значений B *любой динамической величины* $b(X)$ в равновесном мАкросостоянии, характеризуемом *любой* фазовой плотностью $\varrho_N(X)$, дается средним (1.31)–(1.32) в виде:

$$f(B) = \Big\langle\!\Big\langle \delta\Big(B - b(X)\Big) \Big\rangle\!\Big\rangle = \int_{\{X\}} \delta\Big(B - b(X)\Big) \varrho_N(X) \widehat{d\Gamma}_N. \quad (4.31)$$

4 Определение термодинамических величин

Стартуя теперь с определения энтропии (3.45), подставим в него логарифм вероятности канонического распределения Гиббса (4.15):

$$S = -k\sum_m w_m \ln w_m = k\sum_m w_m(\beta E_m + \ln Z_N) = k\beta\sum_m w_m E_m + k\ln Z_N. \quad (4.32)$$

По основному постулату внутренняя энергия есть усредненная по ансамблю энергия мИкросостояний системы, **и** (4.32) перепишется **в виде**:

$$\sum_m w_m E_m \equiv \ll E \gg = U, \text{ где } \sum_m w_m = 1, \textbf{ и } -\frac{1}{\beta}\ln Z_N = U - \frac{S}{k\beta}. \quad (4.33)$$

В этой формуле легко узнать выражение для свободной энергии, если

$$\frac{1}{k\beta} = T, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad F = -\frac{1}{\beta}\ln Z_N = -kT\ln Z_N = U - TS. \quad (4.34)$$

Т.е. свободная энергия вполне определяется статистической суммой как $Z_N(T,V)$, откуда уже без труда вычисляются остальные термодинамические характеристики системы. Найдем вклад дифференциала $\ln Z_N$ в полный дифференциал энтропии вида (4.32):

$$dS = kd(\beta U) + kd\ln Z_N = Ukd\beta + k\beta dU + kd\ln Z_N. \quad (4.35)$$

При $N = \mathrm{const}$, для функции $Z_N(\beta, V)$ независимых переменных β, V:

$$\begin{aligned} d\ln Z_N &= \frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial\beta}d\beta + \frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial V}dV \equiv d\,\ln\left(\sum_m e^{-\beta E_m}\right) = \\ &= \frac{1}{Z_N}\sum_m(-E_m)\exp(-\beta E_m)d\beta + \frac{\beta}{Z_N}\sum_m\left(-\frac{\partial E_m}{\partial V}\right)\exp(-\beta E_m)dV \equiv \\ &\equiv -\ll E\gg d\beta + \beta\left\langle\!\!\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V}\right\rangle\!\!\right\rangle dV = d\ln Z_N, \quad \text{где} \quad w_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z_N}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

и при квантовании энергии в ящике все $E_m \propto q_n^2$ с $q_n = 2\pi n/L$ зависят только от его объема $V = L^3$: $E_m = E_m(V)$; а т.к. $\ll E\gg = U(S,V,N)$ при $dU = TdS - PdV + \mu dN$, то, как и в (3.9), (3.10), и здесь[2]:

$$\left\langle\!\!\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V}\right\rangle\!\!\right\rangle \equiv \sum_m w_m\left(-\frac{\partial E_m}{\partial V}\right) \underset{[w_m=\mathrm{const}]}{\Longrightarrow} -\left(\frac{\partial \ll E\gg}{\partial V}\right)_{S,N} = P, \quad (4.37)$$

и есть средняя обобщенная сила, термодинамически сопряженная объему, т.е. давление как *адиабатический* отклик системы на изменение объема.

[2] т.е. производная $\ll E\gg = (4.33)$ при $w_m = \mathrm{const}$ есть производная при $S = (4.32) = \mathrm{const}$.

Тогда $-\partial E_m/\partial V$ является "парциальным" вкладом в давление отдельного мИкросостояния $|m\rangle$ с энергией системы E_m. Т.е. из (4.36), (4.37):

$$\frac{1}{\beta}\,d\ln Z_N = -\frac{1}{\beta}U d\beta + PdV, \quad \text{и при} \quad \frac{1}{\beta} = kT, \quad \frac{1}{T} = k\beta \tag{4.38}$$

подставив это в (4.35), придем к основному уравнению термодинамики:

$$\frac{1}{k\beta}\,dS = dU + PdV, \text{ Тогда с учетом } \beta\frac{\partial}{\partial\beta} = -T\frac{\partial}{\partial T}, \quad T\frac{\partial}{\partial T} + 1 = \frac{\partial}{\partial T}T,$$

формулы (4.32)–(4.34) и (4.36)–(4.38) непосредственно воспроизводят все соответствующие термодинамические определения для $Z_N = Z_N(\beta, V)$:

$$F \underset{(4.34)}{\Longrightarrow} -kT\ln Z_N, \quad U \underset{(4.36)}{\Longrightarrow} -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta}\right)_{V,N} \underset{(4.34)}{\Longrightarrow} -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right)_{V,N}, \tag{4.39}$$

$$P \underset{(4.38)}{\Longrightarrow} kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad C_V \underset{(4.39)}{\Longrightarrow} k\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial\beta^2}\right)_{V,N}, \tag{4.40}$$

$$S \underset{(4.34)}{\Longrightarrow} \frac{U-F}{T} \underset{(4.39)}{\Longrightarrow} -\left(T\frac{\partial}{\partial T} + 1\right)\frac{F}{T} \equiv -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(kT\ln Z_N)}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{4.41}$$

$$\text{Вероятность} \quad w_m = w(E_m) = \frac{1}{Z_N}\exp\left(-\beta E_m\right) \equiv \exp\left(\beta F - \beta E_m\right), \tag{4.42}$$

найти равновесную систему в мИкросостоянии с полной энергией E_m при температуре T согласована с найденными ранее вероятностями как (3.3), (3.46), так и с (3.25), поскольку вероятность определенного значения энергии мАкросостояния в (4.20) имеет по-прежнему резкий пик при наиболее вероятном значении энергии $\overline{E}$, которое по-прежнему практически совпадает при $N \gg 1$ с ее средним значением $\overline{E} \approx \langle\!\langle E\rangle\!\rangle = U$. Например, для идеального газа (3.33) с учетом (3.25) $\longmapsto$ (4.19), (4.20) находим:

$$\widetilde{\mathcal{W}}_N(E) = w(E)\,\frac{\partial\Gamma_N(E)}{\partial E} = \widetilde{A}_N\,\frac{\exp(-\beta E)}{Z_N}\,E^{\frac{3}{2}N-1}, \quad \frac{d}{dE}\widetilde{\mathcal{W}}_N(E) = 0, \tag{4.43}$$

$$\text{откуда } \overline{E} = \left(\frac{3}{2}N - 1\right)kT, \quad \langle\!\langle E\rangle\!\rangle = \frac{\int E\,\widetilde{\mathcal{W}}_N(E)\,dE}{\int \widetilde{\mathcal{W}}_N(E)\,dE} = \frac{3}{2}NkT. \tag{4.44}$$

В то же время для одной частицы при $N = 1$ эти значения различаются в три раза! Оценка относительной ширины пика будет проведена ниже, в (9.2). Она также существенно зависит от N и имеет порядок величины (сравни с (4.11), (4.13)):

$$\sigma_2(E) \equiv \frac{\sqrt{\langle\!\langle(\Delta E)^2\rangle\!\rangle}}{\langle\!\langle E\rangle\!\rangle} \approx \sqrt{\frac{k}{C_V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1. \tag{4.45}$$

([1] §§4.1-4.4, [4] §§11–13, [5] §61, [6] §§28,31,36, [7], [36])

Задачи

10.1. Теплоемкость некоторой системы состоящей из большого числа частиц имеет вид $C_V = aT^n$. Найти и сравнить энергетическую плотность состояний и полный доступный такой системе фазовый объем, если она: а) адиабатически изолирована; б) находится в термостате [24].

10.2. Исходя из (4.31), найти плотность распределения вероятности различных значений энергии $f(E) = \widetilde{\mathcal{W}}_N(E)$ для изолированной системы и системы в термостате.

10.3. Дифференцируя среднее по каноническому распределению от любой динамической величины $b(X, a)$, где $X = \{q_i, p_i\}_{i=1}^s$- фазовые координаты, доказать две леммы Гиббса [4] §13 (сравни с (4.37), (5.31)): что при

$$TdS = d{\ll}E{\gg} + \sum_k {\ll}A_k{\gg} da_k, \quad dF(T,a) = -SdT - \sum_k {\ll}A_k{\gg} da_k, \tag{4.46}$$

$$\varrho_N(X) = w(H(X,a)) = \exp\left\{\beta[F(T,a) - H(X,a)]\right\}, \text{ где: } a = \{a_k\}, \tag{4.47}$$

$${\ll}E{\gg} \equiv {\ll}H(X,a){\gg}, \quad {\ll}b{\gg} \equiv {\ll}b(X,a){\gg}, \quad F(T,a) = {\ll}E{\gg} - TS, \tag{4.48}$$

$${\ll}A_k{\gg} \equiv \left\langle\!\!\left\langle -\frac{\partial H(X,a)}{\partial a_k}\right\rangle\!\!\right\rangle = -\left(\frac{\partial {\ll}E{\gg}}{\partial a_k}\right)_{S, a_j \neq a_k} = -\left(\frac{\partial F(T,a)}{\partial a_k}\right)_{T, a_j \neq a_k}, \tag{4.49}$$

$$\text{имеем: } \left(\frac{\partial {\ll}b{\gg}}{\partial a_k}\right)_T - \left(\frac{\partial {\ll}b{\gg}}{\partial a_k}\right)_S \underset{??}{\overset{(4.37)}{\Longrightarrow}} \frac{\partial {\ll}b{\gg}}{\partial a_k} - \left\langle\!\!\left\langle \frac{\partial b(X,a)}{\partial a_k}\right\rangle\!\!\right\rangle = \tag{4.50}$$

$$= -\frac{1}{T}\left\langle\!\!\left\langle \Big(b(X,a) - {\ll}b{\gg}\Big)\left(\frac{\partial H(X,a)}{\partial a_k} - \left\langle\!\!\left\langle \frac{\partial H(X,a)}{\partial a_k}\right\rangle\!\!\right\rangle\right)\right\rangle\!\!\right\rangle, \tag{4.51}$$

$$\left(\frac{\partial {\ll}b{\gg}}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{T^2}\left\langle\!\!\left\langle \Big(b(X,a) - {\ll}b{\gg}\Big)\Big(H(X,a) - {\ll}E{\gg}\Big)\right\rangle\!\!\right\rangle, \tag{4.52}$$

т.к. ${\ll}b{\gg} = B(T,a)$. Получить отсюда формулы для флуктуаций различных термодинамических величин вида (9.2).

10.4. Нормируя вероятность мАкросостояния (4.43) на единицу, найти функцию $\widetilde{\mathcal{W}}_N(E)$ и каноническую статсумму идеального газа (см. (3.59)):

$$\widetilde{\mathcal{W}}_N(E) = \frac{e^{-E/(kT)} E^{\frac{3}{2}N-1}}{(kT)^{3N/2}\Gamma(3N/2)}, \qquad Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\Lambda^3(T)}\right)^N. \tag{4.53}$$

При $N = 1$ и $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ сравнить с $\tilde{f}_T(\varepsilon)$ (6.30), (10.27).

Лекция 5

Большой канонический ансамбль

Обобщим схему, которая привела нас к каноническому распределению Гиббса, на случай подсистемы 1, обменивающейся с "термостатом" 2 не только энергией, но и веществом, когда и ее число частиц N_1, – переменная величина. Какова вероятность обнаружить подсистему 1 в квантовом состоянии $|m, N\rangle$ с энергией $E_{1m} \Rightarrow E_{mN}$ и числом частиц $N_1 \Rightarrow N$? Ответ на этот вопрос дает

1 Большое каноническое распределение Гиббса

Вновь суммируя по всем равновероятным в силу принципа равных априорных вероятностей неинтересным нам состояниям термостата 2 в интервалах энергии $(E - E_{mN} = E_2, E_2 + \Delta E)$ и числа частиц $(N_0 - N = N_2, N_2 + \Delta N_0)$ и следуя рассуждениям (4.5) – (4.10), вновь найдем искомую вероятность отдельного мИкросостояния подсистемы 1 как долю этих состояний термостата 2 в полном числе состояний всей системы $1 \oplus 2$, *определяемую снова отношением* их статистических весов: $(k_B = 1)$

$$w_{mN} = \frac{\Omega_2\left(E - E_{mN}, \Delta E; N_0 - N, \Delta N_0\right)}{\Omega\left(E, \Delta E; N_0, \Delta N_0\right)} = e^{S_2(E_2;N_2) - S(E;N_0)}, \tag{5.1}$$

$$\ln w_{mN} = \ln \Omega_2(E - E_{mN}; N_0 - N) - \ln \Omega(E; N_0),$$

$$\ln w_{mN} = S_2(E - E_{mN}; N_0 - N) - S(E; N_0). \tag{5.2}$$

Так как $E_{mN} \ll E$, $N \ll N_0$, то в разложении $S_2(E_2, N_2) = \ln \Omega_2(E_2, N_2)$ можно вновь ограничиться слагаемыми первой степени по $E_{mN} = E - E_2$ и $N = N_0 - N_2$, отбрасывая вклады относительного порядка $O(N/N_0)$:

$$S_2(E - E_{mN}; N_0 - N) = S_2(E; N_0) - E_{mN} \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2}^{E_2 = E} - N \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{V_2, E_2}^{N_2 = N_0} + \ldots. \tag{5.3}$$

Полагая теперь $S(E;N_0)-S_2(E;N_0)=\ln Q$ и вводя, как и прежде

$$\beta=\frac{1}{kT}=\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)^{E_2=E}_{V_2,\,N_2=N_0}\quad \text{при}\quad \gamma=-\left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)^{N_2=N_0}_{V_2,\,E_2=E}, \tag{5.4}$$

искомое распределение вероятностей, подставляя (5.3), (5.4) в (5.1), запишем для $w_{mN}\Longleftrightarrow w(E_{mN})$, $g_{mN}\Longleftrightarrow g(E_{mN})$ окончательно в виде:

$$w_{mN}=\frac{\exp(-\beta E_{mN}+\gamma N)}{Q(\beta,V,\gamma)},\quad \sum_{N,m}w_{mN}\equiv\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{E_{mN}}w_{mN}g_{mN}=1, \tag{5.5}$$

с определяемой этим условием нормировки **большой статсуммой** Q:

$$Q(\beta,V,\gamma)=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\exp(-\beta E_{mN}+\gamma N)=\sum_{N=0}^{\infty}e^{\gamma N}\sum_{m}\exp(-\beta E_{mN}). \tag{5.6}$$

Величина $Q(\beta,V;\gamma)$ как функция параметров β, V, γ играет здесь такую же важную роль, как статсумма $Z_N(\beta,V)$ в каноническом ансамбле.

Соответствующая матрица плотности $\underline{\widehat{\varrho}}$ **такого** ансамбля в любом недиагональном представлении с $[\widehat{H},\widehat{N}]\neq 0$ может быть записана в виде:

$$\underline{\widehat{\varrho}}=\frac{\exp(-\beta\widehat{H}+\gamma\widehat{N})}{Q},\ \text{ где: }\ Tr\left\{\underline{\widehat{\varrho}}\right\}=1,\ \ Q=Tr\left\{\exp(-\beta\widehat{H}+\gamma\widehat{N})\right\}, \tag{5.7}$$

тогда как запись $E=E_{mN}$ уже предполагала, что $[\widehat{H},\widehat{N}]=0$.

В квазиклассическом приближении снова имеем фазовую плотность в элементе N- частичного фазового объема с $s=N\mathrm{d}$ степенями свободы, где:

$$w_{mN}g_{mN}\rightleftharpoons\underline{\varrho}_N(X)\widehat{d\Gamma}_N,\ \ \widehat{d\Gamma}_N=\frac{d^{2N\mathrm{d}}X}{N!\,h^{N\mathrm{d}}},\ \text{ и }\ \underline{\varrho}_N(X)=\frac{\exp(-\beta H(X)+\gamma N)}{Q(\beta,V;\gamma)} \tag{5.8}$$

– аналогичная (4.29) статистическая функция распределения для большого канонического ансамбля, а большая статсумма теперь имеет вид:

$$\sum_{N=0}^{\infty}\int\underline{\varrho}_N(X)\widehat{d\Gamma}_N=1,\ \ Q=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\int\exp(-\beta H(X)+\gamma N)\frac{d^{2N\mathrm{d}}X}{h^{N\mathrm{d}}}, \tag{5.9}$$

и в обоих случаях (5.6), (5.9) представима в виде степенного ряда:

$$Q(\beta,V;\zeta)=\sum_{N=0}^{\infty}\zeta^N Z_N(\beta,V), \tag{5.10}$$

где $\zeta = \exp\gamma$ – активность системы, а Z_N – каноническая статсумма. Из (5.10) очевидно, что большую статистическую сумму $Q(\zeta)$ можно рассматривать как производящую функцию для канонических статсумм $Z_N(\beta, V)$, регулярную в комплексной плоскости ζ в окрестности точки $\zeta = 0$, что, в силу интегральной формулы Коши для производной, дает выражение канонической статсуммы путем обращения ряда (5.10):

$$Z_N(\beta, V) = \frac{1}{N!}\left(\frac{\partial^N Q(\zeta)}{\partial\zeta^N}\right)_{\zeta=0} \equiv \frac{1}{2\pi i}\oint_C \frac{Q(\zeta)}{\zeta^{N+1}}d\zeta \qquad (5.11)$$

– в виде контурного интеграла, где замкнутый контур С вокруг точки $\zeta = 0$ должен отделять ее от всех особых точек $\zeta_j \neq 0$ функции $Q(\zeta)$.

Смысл введенных параметров β и γ вытекает непосредственно из формул (5.4). Определение β то же, что и в случае канонического ансамбля: $\beta = 1/kT$. Определение же γ указывает на связь этой величины с химическим потенциалом, поскольку этот параметр характеризует интенсивность обмена частицами подсистемы 1 с термостатом 2 как относительную скорость изменения статистического веса Ω_2 с изменением N_2.

Рассмотрим две подсистемы 1 и 2, находящиеся *в термическом и химическом равновесии* друг с другом и с очень большим термостатом - резервуаром 3. В силу статистической независимости равновесных подсистем $1, 2, 1\oplus 2$, и 3 в равновесии и транзитивности равновесного состояния, пренебрегая энергиями взаимодействия всех подсистем 1, 2, 3 друг с другом, из (5.5), находим, что, аналогично (1.26), (3.12), (4.26), при

$$\mathcal{E}^{1+2}_{mN} = E_{m_1N_1} + E_{m_2N_2} \equiv x + y, \quad N^{1+2} \equiv N = N_1 + N_2 \equiv u + v\ : \qquad (5.12)$$

$$w^{1+2}_{mN} \Longrightarrow w^1_{m_1N_1}\, w^2_{m_2N_2}, \ \text{ или: } \ w^{1+2}_{mN} = \frac{1}{Q^{1+2}}\exp(-\beta\mathcal{E}_{mN} + \gamma N) \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \frac{1}{Q^1}\exp(-\beta_1 E_{m_1N_1} + \gamma_1 N_1)\,\frac{1}{Q^2}\exp(-\beta_2 E_{m_2N_2} + \gamma_2 N_2), \ \text{ т.е.:} \qquad (5.13)$$

$$\text{const} \equiv \frac{Q^1(\beta_1;\gamma_1)Q^2(\beta_2;\gamma_2)}{Q^{1+2}(\beta;\gamma)} = e^{x(\beta-\beta_1)+y(\beta-\beta_2)+u(\gamma_1-\gamma)+v(\gamma_2-\gamma)} \longmapsto 1,$$

в силу произвольности x, y, u, v, если $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$ и $\beta = \beta_1 = \beta_2$ в равновесии, являясь интенсивными параметрами, а $\ln Q$- аддитивной величиной:

$$Q^{1+2} = Q^1\, Q^2, \quad \text{т.е.} \quad \ln Q^{1+2} = \ln Q^1 + \ln Q^2. \qquad (5.14)$$

2 Метод наиболее вероятного распределения

Большое каноническое распределение, как и каноническое, можно получить, **явно** используя понятие ансамбля и полагая, что *равновесному состоянию* системы отвечает *не просто* ее наиболее вероятная энергия (3.46), (4.44) в данном ансамбле и в (3.24), (3.43), согласно концу п. 3.4., **но и максимум** числа способов распределения полной энергии $\mathcal{E} = \mathrm{const}$ и полного числа частиц $\mathcal{N} = \mathrm{const}$ в *большом* ансамбле среди всех его $\widetilde{\nu} = \mathrm{const}$ копий этой системы. Т.е. *наиболее вероятное распределение как максимум числа реализаций такой конфигурации.* Если все копии этого ансамбля разбиты на *группы* по ν_{mN} копий в каждой, где индексы $\{mN\}$ означают, что данная копия представляет *невырожденное* мИкросостояние $|m, N\rangle$ системы с энергией E_{mN}, числом частиц N, и однозначным (полным) набором его квантовых чисел m, то, *во-первых*, полное число копий, полная энергия и полное число частиц в ансамбле равны:

$$\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN} = \widetilde{\nu}, \qquad \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN}\, E_{mN} = \mathcal{E}, \qquad \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN}\, N = \mathcal{N}. \qquad (5.15)$$

Во-вторых, *общее число* <u>таких статистически различимых</u> конфигураций *и будет как раз равно числу различных способов разбиения* полного числа $\widetilde{\nu} \to \infty$ копий в ансамбле на группы по ν_{mN} копий в каждой[1], суть статистическому весу всего ансамбля как идеального газа таких копий, распределенных по разным группам ν_{mN} разных состояний $|m, N\rangle$ (3.30):

$$\widetilde{\Omega}\left(\{\nu_{mN}\}\right) = \frac{\widetilde{\nu}!}{\prod\limits_{m,N}(\nu_{mN}!)} = C_{\widetilde{\nu}}^{[\nu_{mN}]}, \quad \textbf{и:} \quad \Omega = \left[\widetilde{\Omega}\left(\{\nu_{mN}\}\right)\right]^{1/\widetilde{\nu}} \qquad (5.16)$$

– есть тогда средний статистический вес, приходящийся на одну копию[2]. Для $\ln\widetilde{\Omega}$ по приближенной формуле Стирлинга при $\nu_{mN} \gg 1$ получим[3]

$$\ln\widetilde{\Omega}\left(\{\nu_{mN}\}\right) = \ln\widetilde{\nu}! - \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\ln\nu_{mN}! \approx \underbrace{\widetilde{\nu}\ln\left(\frac{\widetilde{\nu}}{e}\right) - \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN}\ln\left(\frac{\nu_{mN}}{e}\right)}_{(\star)}. \quad (5.17)$$

[1] Конечность $\mathcal{N}$ и $\mathcal{E}$ в (5.15) означает, что суммы по N реально должны обрываться на сколь угодно и невообразимо большом, но конечном значении $\widetilde{N}$, т.е.: $\nu_{mN} \propto \theta(\widetilde{N} - N)$.

[2] В смысле среднего геометрического, т.к. согласно (3.12) статистические весá независимых подсистем перемножаются, как для изолированной совокупной системы, составленной из невзаимодействующих копий ансамбля, как идеального газа этих копий. В (5.17) $\underbrace{e \mapsto 1 \mapsto \widetilde{\nu}}$.

[3] При $\nu \gg 1$, т.к.: $\ln\nu! = \sum\limits_{s=1}^{\nu}\ln s \approx \int\limits_{0}^{\nu} ds \ln s = \underbrace{\nu\ln\nu - \nu \equiv \nu\ln\left(\frac{\nu}{e}\right)}$, то: $\dfrac{d}{d\nu}\ln\nu! \approx \ln\nu$.

Чтобы найти наиболее вероятную конфигурацию ансамбля, нужно отыскать максимум $\ln\widetilde{\Omega}(\{\nu_{mN}\})$ (5.17) при условиях (уравнениях связи) (5.15). Эта задача на условный экстремум аналогична (3.49)–(3.51) и сводится к отысканию безусловного экстремума вспомогательной функции Лагранжа

$$\Psi(\{\nu_{mN}\}) = \ln\widetilde{\Omega}(\{\nu_{mN}\}) + \alpha\left[\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN} - \tilde{\nu}\right] -$$
$$-\beta\left[\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN}\,E_{mN} - \mathcal{E}\right] + \gamma\left[\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\nu_{mN}\,N - \mathcal{N}\right],$$

где α, β, γ – неопределенные множители Лагранжа, которые должны обеспечить обращение в нуль коэффициентов при $\delta\nu_{mN}$ как при вариациях уже независимых переменных:

$$\delta\Psi = \delta\ln\widetilde{\Omega} + \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}(\alpha - \beta E_{mN} + \gamma N)\,\delta\nu_{mN} = 0, \tag{5.18}$$

$$\delta\ln\widetilde{\Omega} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\frac{\partial\ln\widetilde{\Omega}}{\partial\nu_{mN}}\,\delta\nu_{mN} \approx -\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\ln\nu_{mN}\,\delta\nu_{mN}. \tag{5.19}$$

Подставив (5.19) в (5.18) и приравняв к нулю коэффициенты при $\delta\nu_{mN}$, получим набор $\overline{\nu}_{mN} = \exp(\alpha - \beta E_{mN} + \gamma N)$, обеспечивающий максимум $\ln\widetilde{\Omega}$. Так как, согласно первому равенству (5.15), записанному как условие нормировки, вероятность найти **систему** в *мИкросостоянии* $|m, N\rangle$ с N частицами и энергией E_{mN} есть *относительное число находящихся в нем* **ее копий** всего этого (возможно, даже неравновесного) ансамбля:

$$\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m} w_{mN} = 1, \qquad w_{mN} \equiv \frac{\nu_{mN}}{\tilde{\nu}} \Longrightarrow \frac{\overline{\nu}_{mN}}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{\tilde{\nu}}\exp(\alpha - \beta E_{mN} + \gamma N), \tag{5.20}$$

то, исключая α и $\tilde{\nu}$ с помощью условия нормировки, придем к знакомой форме (5.5), (5.6) равновесного большого канонического распределения:

$$w_{mN} \Longrightarrow \frac{1}{Q}\exp(-\beta E_{mN} + \gamma N) \equiv \exp[\beta(J - E_{mN} + \mu N)], \tag{5.21}$$

и к общим выражениям для средних по ансамблю значений энергии и числа частиц, конечным в **трд. прд.**: $\tilde{\nu}\to\infty$, $\nu_{mN}\to\infty$, $\mathcal{E}\to\infty$, $\mathcal{N}\to\infty$:

$$\ll\! E\!\gg = \frac{\mathcal{E}}{\tilde{\nu}} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m} w_{mN}\,E_{mN}, \quad \ll\! N\!\gg = \frac{\mathcal{N}}{\tilde{\nu}} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m} w_{mN}\,N, \tag{5.22}$$

с очевидностью вытекающим тогда из последних двух равенств (5.15).

3 Энтропия и Теорема Нернста

Определяя энтропию системы логарифмом статистического веса всего ансамбля (5.15) как изолированного объекта, $\ln\widetilde{\Omega}$ (5.17), отнесенным к *одному* экземпляру системы, т.е. $\ln\Omega$ (5.16), вновь найдем для нее выражение (3.45), *но как пригодное уже и в неравновесном случае* (5.20):

$$\frac{S}{k}=\frac{\ln\widetilde{\Omega}}{\widetilde{\nu}}=\underbrace{\ln\Omega}_{(\star)/\widetilde{\nu}}=-\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\frac{\nu_{mN}}{\widetilde{\nu}}\ln\Bigl(\frac{\nu_{mN}}{\widetilde{\nu}}\Bigr)=-\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}w_{mN}\ln w_{mN}. \quad (5.23)$$

При $T\to 0$ все копии системы переходят в ее основное состояние с $m\in\underline{0}$ и $\nu_{m>0,N}=0$. Если оно с кратностью g вырожденно также по числу частиц N, $E_{0N}=E_0(\Rightarrow 0)$, то такому мАкросостоянию системы отвечает уже *мИкроканонический ансамбль* (3.2) с $\Delta E(E_0)=0$ *и всеми одинаковыми* тогда весами $\nu_{0N}=\nu_0$ при $N\leq\widetilde{N}$, и $\nu_{0N}=0$ при $N>\widetilde{N}$, откуда при

$$\sum_{m\in\underline{0}}1=g_0:\quad \widetilde{\nu}=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m\in\underline{0}}\nu_{0N}=\sum_{N=0}^{\infty}\theta(\widetilde{N}-N)\sum_{m\in\underline{0}}\nu_0=(\widetilde{N}+1)g_0\nu_0\equiv \mathrm{g}\nu_0, \quad (5.24)$$

$$w_{0N}=\frac{\nu_{0N}}{\widetilde{\nu}}=\frac{1}{\mathrm{g}}\theta(\widetilde{N}-N),\ \ \lim_{T\to 0}S=-k\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m\in\underline{0}}w_{0N}\ln\frac{1}{\mathrm{g}}=k\ln\mathrm{g}>0, \quad (5.25)$$

для $1<\mathrm{g}=(\widetilde{N}+1)g_0<\infty$, но $\lim\limits_{T\to 0}S=0$ для $\mathrm{g}=1$. Т.е. энтропия системы в невырожденном основном состоянии равна нулю и положительна для вырожденного основного состояния. В последнем случае <u>система</u> бывает неустойчива по отношению к *спонтанному нарушению симметрии*, что сопровождается фазовым переходом при $T>0$ и редукцией многих одночастичных степеней свободы к коллективным, вновь приводящей <u>ее</u> при $T=0$ в невырожденное основное состояние с нулевой энтропией [56].

4 Вычисление термодинамических величин

Покажем, что $-(1/\beta)\ln Q$ представляет при $\gamma=\beta\mu$ большой термодинамический потенциал системы J. Подставим (5.21) в определение энтропии (5.23). С учетом определений (5.22) средних энергии и числа частиц:

$$S=-k\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}w_{mN}\ln w_{mN}=-k\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}w_{mN}(-\beta E_{mN}+\gamma N-\ln Q)=$$

$$=k\beta\langle\!\langle E\rangle\!\rangle-k\gamma\langle\!\langle N\rangle\!\rangle+k\ln Q,\ \text{ т.е. при }\ \beta=\frac{1}{kT},\ \gamma=\beta\mu=\frac{\mu}{kT}: \quad (5.26)$$

$$-\frac{1}{\beta}\ln Q=\langle\!\langle E\rangle\!\rangle-\frac{1}{k\beta}S-\frac{\gamma}{\beta}\langle\!\langle N\rangle\!\rangle\Longrightarrow U-TS-\mu\overline{N}\equiv J=-PV, \quad (5.27)$$

где по основному постулату статистической физики (2.20), если U – внутренняя энергия, $\overline{r}$ – среднее число молей, $\overline{n}$ – средняя плотность числа частиц, то, даже если полное число частиц $\overline{N}$ строго фиксировано,

$$\text{имеем как } U = \overline{E} = \ll E \gg, \text{ так и } V\overline{n} = \overline{r} N_A = \overline{N} = \ll N \gg, \tag{5.28}$$

и $U - TS$ в (5.27) дает свободную энергию F (4.34), а все выражение (5.27) дает известное в термодинамике представление большого термодинамического потенциала J. В то же время дифференциал $d(-(1/\beta)\ln Q)$ для статсуммы $Q = Q(\beta, V; \zeta)$ вида (5.6)=(5.10) действительно является дифференциалом этого большого термодинамического потенциала J, поскольку для независимых переменных ζ, β, V имеем при

$$d\left(-\frac{1}{\beta}\ln Q\right) = \frac{\ln Q}{\beta}\frac{d\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta}d(\ln Q), \qquad w_{mN} = \zeta^N \frac{\exp(-\beta E_{mN})}{Q}, \tag{5.29}$$

$$\text{что: } d(\ln Q) = \frac{\partial \ln Q}{\partial \zeta}d\zeta + \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}d\beta + \frac{\partial \ln Q}{\partial V}dV = \sum_N \frac{N\zeta^{N-1}Z_N}{Q}d\zeta +$$
$$+\sum_N\sum_m(-E_{mN})\zeta^N\frac{\exp(-\beta E_{mN})}{Q}d\beta + \beta\sum_N\sum_m \zeta^N\frac{\exp(-\beta E_{mN})}{Q}\left(-\frac{\partial E_{mN}}{\partial V}\right)dV$$
$$= \sum_N\sum_m N w_{mN}\frac{d\zeta}{\zeta} - \sum_N\sum_m E_{mN}w_{mN}d\beta + \beta\sum_N\sum_m\left(-\frac{\partial E_{mN}}{\partial V}\right)w_{mN}dV \Longrightarrow$$
$$\Longrightarrow \ll N \gg \frac{d\zeta}{\zeta} - \ll E \gg d\beta + \beta\left\langle\!\!\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V}\right\rangle\!\!\right\rangle dV = d(\ln Q), \quad \text{(ср. (4.36))}, \tag{5.30}$$

согласно определению средних (5.22). Из $\partial N/\partial V \equiv 0$, аналогично (4.37):

$$\left\langle\!\!\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V}\right\rangle\!\!\right\rangle \equiv \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m w_{mN}\left(-\frac{\partial E_{mN}}{\partial V}\right) \underset{[\ll N \gg = \mathrm{const}]}{\overset{[w_{mN}=\mathrm{const}]}{\Longrightarrow}} -\left(\frac{\partial \ll E \gg}{\partial V}\right)_{S,\ll N \gg} = P \tag{5.31}$$

вновь есть давление в системе и, подставив (5.30), (5.27) в (5.29), найдем:

$$d\left(-\frac{\ln Q}{\beta}\right) = -\ll N \gg \frac{d\ln\zeta}{\beta} + \ll E \gg \frac{d\beta}{\beta} - PdV + \left(-\ll E \gg + \frac{S}{k\beta} + \right.$$
$$\left. + \frac{\gamma}{\beta}\ll N \gg\right)\frac{d\beta}{\beta} = -\ll N \gg \frac{d\ln\zeta}{\beta} - PdV + S\frac{d\beta}{k\beta^2} + \ll N \gg \frac{\gamma}{\beta^2}d\beta,$$

а так как $d\ln\zeta = d\gamma = d(\beta\mu) = \beta d\mu + \mu d\beta$ и $d\beta = -k\beta^2 dT$, получим:

$$d\left(-\frac{1}{\beta}\ln Q\right) = -\ll N \gg d\mu - PdV - SdT \Longrightarrow dJ(T, V, \mu). \tag{5.32}$$

Т.е. справа в (5.32) имеем известное из термодинамики выражение для дифференциала большого термодинамического потенциала, а потому:

$$J(T,V,\mu) = -kT\ln Q(T,V,\mu) = -PV, \qquad \zeta \equiv \exp(\gamma) = \exp(\beta\mu), \qquad (5.33)$$

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} \equiv -\frac{J}{V} \underset{!!!}{\Longrightarrow} P(T,\mu), \qquad (5.34)$$

$$\frac{\ll N \gg}{V} = \frac{kT}{V}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T} \underset{!!!}{\Longrightarrow} \overline{n}(T,\mu), \qquad (5.35)$$

$$S = S(T,V,\mu) = \left(\frac{\partial (kT\ln Q)}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} \underset{!!!}{\Longrightarrow} V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu}. \qquad (5.36)$$

Из (5.30): $$\ll E \gg = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V,\zeta} = \left(\frac{\partial (\beta J)}{\partial \beta}\right)_{V,\zeta} = V\left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\zeta} - P\right). \qquad (5.37)$$

Таким образом, и давление, и ***плотности*** числа частиц, энергии и энтропии являются *интенсивными функциями* только температуры T и химпотенциала μ. Термическое уравнение состояния получается исключением химпотенциала μ из уравнений (5.34) и (5.35), а калорическое – исключением химпотенциала μ из (5.35) и (5.36), или из (5.35) и (5.37).

5 Фазы в большом ансамбле

Само понятие *отдельной* фазы предполагает, что эти фазы можно в первом приближении считать статистически независимыми, и большая статсумма всей системы дается произведением (5.14) статсумм для каждой фазы. Тогда усреднение сумм (5.12) по определениям (5.22), (5.23), (5.35)–(5.37) приводит к термодинамическим условиям равновесия при

$$V = V_1 + V_2: \quad U = U_1 + U_2, \quad \overline{N} = \ll N_1 \gg + \ll N_2 \gg, \quad S = S_1 + S_2, \quad (5.38)$$

описывающим равновесие двух фаз в однокомпонентной системе, а из самого способа их получения ясно, что аддитивность этих термодинамических переменных есть прямое следствие статистической независимости (5.13), (5.14) подсистем 1 и 2 в определениях средних (5.22), (5.23), соответствующих в том числе и каждой отдельной фазе.

Если пытаться извлечь всю термодинамику системы непосредственно из выражения (5.6) = (5.10) для Q^{1+2}, то возникает сложная проблема определения **состояний** *канонического* ансамбля, в **которых** при условиях (5.38) $\overline{N}_1$ частиц из $\overline{N}$ находятся в фазе 1, занимая объем V_1, а $\overline{N}_2$ частиц находятся в фазе 2, занимая объем V_2. Однако такая ее формулировка *квазиклассически* предполагает возможность "пометить" частицы хотя бы из разных фаз, что вновь означает факторизацию, но уже *канонической статсуммы* $Z_N^{1+2} \Rightarrow Z_{N_1}^1 Z_{N_2}^2$ как следствие статистической независимости фаз *в каноническом ансамбле* (4.25), (4.26). Как же это согласовано со статистической независимостью подсистем 1 и 2 в большом ансамбле (5.13), (5.14)? Так как, согласно (5.10),

$$Q^1 Q^2 = \sum_{N_1=0}^{\infty} \zeta_1^{N_1} Z_{N_1}^1 \sum_{N_2=0}^{\infty} \zeta_2^{N_2} Z_{N_2}^2 \Rightarrow Q^{1+2} = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N^{1+2}, \quad \text{а:} \quad 1 = \sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N,N_1+N_2},$$

$$\text{то:} \quad Z_N^{1+2} = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} Z_{N_1}^1 Z_{N_2}^2 \delta_{N,N_1+N_2} = \sum_{N_1=0}^{N} Z_{N_1}^1 Z_{N-N_1}^2 \Longrightarrow Z_{\overline{N}_1}^1 Z_{\overline{N}_2}^2, \tag{5.39}$$

где состоянию термодинамического равновесия отвечает $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$ и $N \Rightarrow \overline{N}$, и, аналогично зависимости от E_1 в (4.4), (4.6), в последней сумме по N_1 также заметно отлично от нуля единственное слагаемое с фиксированными равновесными значениями $N_1 = \overline{N}_1$, $N_2 = \overline{N}_2 = \overline{N} - \overline{N}_1$.

Если же рассматривать подсистемы 1 и 2 как *зависимые*, учитывая тождественность частиц *из разных фаз*, то при попытке включения **этой** информации в полную волновую функцию состояния всей системы придем к еще более сложной *квантовой* задаче многих тел из Лекции 16.

([1] §§4.1-4.5, [4] §19, [5] §62, [6] §35, [7], [36])

Задачи

11.1. Получить каноническое распределение Гиббса (4.42) методом наиболее вероятного распределения [5], [43].

11.2. Для идеального газа (6.45) проверить формулы (5.35)–(5.37) в виде:

$$\ll E \gg = -V\left(\beta\left(\frac{\partial P}{\partial \beta}\right)_\gamma + P\right), \quad \left(\frac{\partial \ll E \gg}{\partial V}\right)_{T,\zeta} = \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\gamma - P\right). \tag{5.40}$$

$$\text{в чем их отличие от выражения:} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{v}} - P\right) \,?$$

11.3. Что значит в (5.24), (5.25) сумма по $m \in \underline{0}$, и что равновесное состояние "размазано" по наибольшему возможному числу копий ансамбля?

11.4. В большом ансамбле найти вероятность обнаружить систему в состоянии с данным числом частиц N. Найти, что для идеальных систем (в объеме V см. (4.53)) она сводится к распределению Пуассона [24]:

$$\widetilde{w}_N = \frac{\zeta^N Z_N}{Q} \longmapsto e^{-\ll N \gg} \frac{\ll N \gg^N}{N!}, \quad \text{где:} \quad \ll N \gg \longmapsto \zeta Z_1 \Rightarrow \frac{\zeta V}{\Lambda^3(T)}. \tag{5.41}$$

Лекция 6

Распределение Больцмана для идеальных систем

1 Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы

Один **точный результат** квазиклассической статистической механики следует уже из классического распределения Гиббса со статистическим интегралом для s степеней свободы (4.30), $Z_N^{qs.cl} \mapsto Z_N$, при $N!h^s \mapsto 1$:

$$\varrho_N(X) = \frac{1}{Z_N} \exp\left(-\beta H(X)\right) = \exp\left(\beta F - \beta H(X)\right), \quad \beta = \frac{1}{kT}, \tag{6.1}$$

$$Z_N = \int d^{2s}X \exp\left(-\beta H\left(X\right)\right), \quad x_i = \{\{q_k\}_1^s, \{p_j\}_1^s\}, \quad i = 1 \div 2s, \tag{6.2}$$

$$d^{2s}X = dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s = dx_1 \cdots dx_{2s} \equiv \frac{d^{2s}X}{dx_i} dx_i\,, \ \forall\, i \text{ (нет суммы)}.\tag{6.3}$$

Для любой гладкой функции $\mathcal{F}(X)$ и возрастающей до бесконечности при $x_i \to \pm\infty$, $\forall\, i = 1 \div 2s$, функции Гамильтона:

$$H(X) = H\left(x_1, \dots x_{2s}\right) \equiv H\left(q_1, \dots q_s; p_1, \dots p_s\right) \to +\infty, \tag{6.4}$$

он гласит, что: $$\left\langle\!\!\left\langle \mathcal{F}(X)\, \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle\!\!\right\rangle = kT \left\langle\!\!\left\langle \frac{\partial \mathcal{F}(X)}{\partial x_i} \right\rangle\!\!\right\rangle. \tag{6.5}$$

Действительно, интегрируя левую часть этого равенства по переменной x_i по частям, в силу исчезновения внеинтегрального члена, получим:

$$\int d^{2s}X\, \mathcal{F}(X)\, \frac{\partial H}{\partial x_i}\, \frac{\exp\left(-\beta H(X)\right)}{Z_N} \equiv -kT \int \frac{d^{2s}X}{dx_i} \mathcal{F}(X) dx_i \frac{\partial \varrho_N(X)}{\partial x_i} \Longrightarrow$$

$$-kT \int \frac{d^{2s}X}{dx_i} \mathcal{F}(X)\, \varrho_N(X) \bigg|_{x_i=-\infty}^{x_i=+\infty} + kT \int d^{2s}X\, \varrho_N(X) \frac{\partial \mathcal{F}(X)}{\partial x_i} = kT \left\langle\!\!\left\langle \frac{\partial \mathcal{F}(X)}{\partial x_i} \right\rangle\!\!\right\rangle,$$

что, по определению, совпадает с правой частью (6.5). При $\mathcal{F}(X) = x_n$ получаем теорему о “равнораспределении” энергии по степеням свободы:

$$\int d^{2s}X\, x_n \frac{\partial H}{\partial x_i} \varrho_N(X) \equiv \left\langle\!\!\left\langle x_n \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle\!\!\right\rangle = kT \left\langle\!\!\left\langle \frac{\partial x_n}{\partial x_i} \right\rangle\!\!\right\rangle = kT\, \delta_{ni}. \tag{6.6}$$

При $x_i = q_i$ это теорема о среднем вириале, а для $x_i = p_j$, $j = i - s$, это теорема о “средней кинетической энергии”: (нет суммирования по i, j)

$$\left\langle\!\!\left\langle q_i \frac{\partial \Pi(\{q\})}{\partial q_i} \right\rangle\!\!\right\rangle \Longleftarrow \left\langle\!\!\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle\!\!\right\rangle = kT = \left\langle\!\!\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle\!\!\right\rangle \Longrightarrow \left\langle\!\!\left\langle p_j \frac{\partial \mathcal{K}(\{p\})}{\partial p_j} \right\rangle\!\!\right\rangle. \tag{6.7}$$

Условия (6.4) этой теоремы всегда выполняются, если кинетическая энергия системы есть возрастающая до бесконечности функция импульсов и система ограничена стенками ящика, за которыми потенциальная энергия бесконечна, и которые, стало быть, также д.б. включены в Гамильтониан $H(X)$. Другим примером является вычисление среднего от Гамильтониана $H(X) = \mathcal{K}(\{p\}) + \Pi(\{q\})$ как суммы однородных функций степеней ℓ и r соответственно, $\ell, r > 0$, и $\mathcal{K}(\{\lambda p\}) = \lambda^\ell \mathcal{K}(\{p\})$, например:

$$\mathcal{K}(\{p\}) \Rightarrow \left(\sum_{j=1}^{s_K} a_j p_j^{\ell/\alpha} \right)^{\alpha}, \quad \Pi(\{q\}) \Rightarrow \left(\sum_{i=1}^{s_\Pi} b_i q_i^{r/\eta} \right)^{\eta}, \quad \alpha,\, \eta \ \text{любые} \tag{6.8}$$

и s_K, $s_\Pi \le s$. Тогда по теореме Эйлера об однородных функциях:

$$\sum_{j=1}^{s_K} p_j \frac{\partial \mathcal{K}(\{p\})}{\partial p_j} \Longrightarrow \ell\, \mathcal{K}(\{p\}), \qquad \sum_{i=1}^{s_\Pi} q_i \frac{\partial \Pi(\{q\})}{\partial q_i} \Longrightarrow r\, \Pi(\{q\}), \tag{6.9}$$

и, усредняя это, по теореме о равнораспределении (6.7) находим:

$$\ell \langle\!\langle \mathcal{K} \rangle\!\rangle = \sum_{j=1}^{s_K} \left\langle\!\!\left\langle p_j \frac{\partial \mathcal{K}}{\partial p_j} \right\rangle\!\!\right\rangle = s_K\, kT, \quad r \langle\!\langle \Pi \rangle\!\rangle = \sum_{i=1}^{s_\Pi} \left\langle\!\!\left\langle q_i \frac{\partial \Pi}{\partial q_i} \right\rangle\!\!\right\rangle = s_\Pi\, kT, \tag{6.10}$$

$$\text{откуда:} \ \ \langle\!\langle E \rangle\!\rangle \equiv \langle\!\langle H \rangle\!\rangle = \langle\!\langle \mathcal{K} \rangle\!\rangle + \langle\!\langle \Pi \rangle\!\rangle \Longrightarrow kT\, \frac{s_K}{\ell} + kT\, \frac{s_\Pi}{r}. \tag{6.11}$$

Т.е. каждая однородная форма координаты степени r, или импульса степени ℓ (6.9), входящая в функцию Гамильтона[1], дает во внутреннюю энергию (6.11) вклад, равный, соответственно, kT/r и kT/ℓ.

Для идеального газа (3.52): $s_K = s = 3N$, $s_\Pi = 0$, $\ell = 2$, $(\alpha = 1)$ и средняя энергия $\langle\!\langle E \rangle\!\rangle \Rightarrow \langle\!\langle \mathcal{K} \rangle\!\rangle = 3NkT/2 = C_V T$, в согласии с (3.56).

[1]Разложение вида (6.11) на вклады разных однородных функций можно продолжить, например, при $\Pi(\{q\}) \Longrightarrow \Pi_r^{s_1}(\{q\}) + \Pi_n^{s_2}(\{q\})$, $s_\Pi = s_1 + s_2$, имеем $\langle\!\langle \Pi \rangle\!\rangle = kT\,(s_1/r + s_2/n)$.

2 Статистическая сумма идеальной системы

Статистическое описание проводится до конца для *идеальных систем*. Гамильтониан идеальной системы не содержит взаимодействия между составляющими ее частями, и его можно представить в виде суммы:

$$\widehat{H}_N = \sum_{j=1}^{N} \hat{\mathrm{h}}_j, \quad \text{отдельных независимых } \underline{\textit{одинаковых}} \text{ слагаемых } \ \hat{\mathrm{h}}_j, \tag{6.12}$$

каждое из которых есть гамильтониан некоторой j- ой структурной единицы системы, отвечающий конечному числу степеней свободы. Такой единицей может быть атом, молекула или квазичастица. Назовем эту структурную единицу частицей. Основное свойство идеальной системы – аддитивность ее гамильтониана (6.12) – сводит изучение эволюции такой N-частичной системы к изучению одночастичной эволюции, управляемой отдельным одночастичным гамильтонианом $\hat{\mathrm{h}}_j = \hat{\mathrm{h}}_1$, $j = 1 \div N$.

В пренебрежении взаимодействием, перераспределяющим энергию между разными частицами, т.е. между различными степенями свободы, идеальная система, строго говоря, никогда не сможет достичь равновесного состояния. Однако отрелаксировавшая к равновесию реальная система при некоторых условиях выглядит почти как идеальная, и малым вкладом этого взаимодействия в полную энергию системы *в равновесном состоянии* уже можно пренебречь (см. идеальный газ в (3.52)–(3.61)). Пусть *квантовая система* состоит из N "невзаимодействующих" *идентичных* частиц. Хотя энергия $E_{[\overline{\mathrm{m}}]}$ мИкросостояния $|[\overline{\mathrm{m}}]\rangle$ *всей системы*, в силу (6.12), вполне определяется энергиями отдельных частиц, это уже **не так** для соответствующих кратностей вырождения. Поскольку *ее* чистое состояние *не сводится* лишь к чистым состояниям этих частиц, находящихся, вообще говоря, в смешанных состояниях (см. текст после (2.10)), то квантовые числа *ее* мИкросостояний $[\overline{\mathrm{m}}] \neq \{m_1 \ldots m_N\}$; т.е.:

$$E_{[\overline{\mathrm{m}}]} \Longrightarrow E_{\{m_1 \ldots m_j \ldots m_N\}} \equiv \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{m_j}, \quad \text{но:} \ \ G(E_{[\overline{\mathrm{m}}]}) \neq \prod_{j=1}^{N} \left\{ g(\varepsilon_{m_j}) \right\}, \tag{6.13}$$

где квантовые числа m_j характеризуют различные состояния $|m_j\rangle$ отдельной j-ой частицы с энергией ε_{m_j}, а соответствующая им формальная перезапись статсуммы (4.17) и сам набор $[\overline{\mathrm{m}}]$ нуждаются в уточнении:

$$Z_N \equiv \sum_{\{\overline{\mathrm{m}}\}} \exp\left(-\beta E_{[\overline{\mathrm{m}}]}\right) \neq \sum_{m_1} \sum_{m_2} \cdots \sum_{m_N} \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{m_j}\right). \tag{6.14}$$

Дело в том, что в силу тождественности – идентичности и возможной *неразличимости* частиц их энергетические спектры и кратности также

$$\textit{идентичны}\ \forall\, j:\ |m_j\rangle \Rightarrow |k\rangle,\ \ \varepsilon_{m_j} \Rightarrow \varepsilon_k,\ \ g(\varepsilon_{m_j}) \Rightarrow g(\varepsilon_k),\ \textbf{а потому} \qquad (6.15)$$

заданное распределение частиц по разным (невырожденным) одночастичным состояниям $|k\rangle$ *характеризуется лишь числами заполнения* n_k *этих состояний как числами частиц в каждом таком невырожденном одночастичном состоянии* с ε_k, и *зафиксированное* лишь полным числом N этих частиц и их полной энергией $E_{[\overline{\mathrm{m}}]}$ в мИкросостоянии $|[\overline{\mathrm{m}}]\rangle$ всей системы:

$$\underline{\text{как}}:\ N \equiv \sum_{j=1}^{N} 1 = \sum_k n_k \equiv \mathcal{N}[n_k], \quad E_{[\overline{\mathrm{m}}]} \equiv \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{m_j} = \sum_k n_k \varepsilon_k \equiv \mathcal{E}[n_k], \ (6.16)$$

$$\underline{\textit{оно}}\ \textit{допускает реализацию}\ C_N^{[n_k]} = \frac{N!}{\prod\limits_k (n_k!)}\ \underline{\textit{различными способами,}} \ (6.17)$$

представляющими на самом деле *одно и то же квантовое мИкросостояние* $|[n_k]\rangle = |[\overline{\mathrm{m}}]\rangle$ всей системы, которое *столько же раз* и встречается в правой части (6.14). Поэтому **левая** часть (6.14) действительно *разных мИкростатистически различи́мых квантовых мИкросостояний* $|[\overline{\mathrm{m}}]\rangle \Rightarrow |[n_k]\rangle$ идеальной N- частичной системы, **содержит во столько же,** $C_N^{[n_k]}$ **раз меньше**[2], чем вся N- кратная сумма в **правой** части (6.14), что дает (ср. (8.37)–(8.39)):

$$Z_N \equiv \sum_{\{n_k\}} \exp\left(-\beta\mathcal{E}[n_k]\right)\delta_{N,\mathcal{N}[n_k]} = \sum_{m_1}\sum_{m_2}\cdots\sum_{m_N} \exp\left(-\beta\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{m_j}\right)\frac{\prod\limits_k (n_k!)}{N!}. \ (6.18)$$

[*Замечание* II. Согласно (3.30) и (5.15), (5.16), формально такой же комбинаторной величиной (6.17) $\mapsto$ (5.16) определяется число всех (мИкро) конфигураций – статвес *мАкросостояния* (6.16) системы ($\mapsto$ ансамбля), как **кратность вырождения** *этого же ее* ($\mapsto$ его) *мИкросостояния* (6.16) с полной энергией $\mathcal{E}[n_k]$ ($\mapsto$ $\mathcal{E}$ (5.15)), распределенной между N тождественными частицами ($\mapsto \tilde{\nu}$ копиями), при заданных заселенностях n_k – числах частиц ($\mapsto \nu_{mN}$ копий) на каждом *невырожденном* одночастичном ($\mapsto$ односистемном) энергетическом уровне $|k\rangle(\mapsto |m,N\rangle)$ с $\varepsilon_k(\mapsto E_{mN})$.
Т.е. полное число (6.17) *различных способов* рассадить N *различимых частиц* по **разным** k-тым состояниям по n_k частиц в каждом **совпадает** со статвесом (5.16), как с числом различных и различимых мИкросостояний, посредством которых реализуется

[2] Аналогично тому, как, среди всех $N!$ *пространственных* перестановок, произведение $\prod\limits_k (n_k!)$ перестановок между собой только частиц, находящихся на каждом отдельном одном и том же k-ом невырожденном одночастичном уровне представляет, на самом деле, один и тот же способ распределения, уменьшая во столько же раз само число *различных* способов (6.17).

мАкросостояние с той же энергией и числом частиц (6.16)($\mapsto$(5.15)), как с **кратностью** вырождения этого мИкросостояния. Согласно (4.22), в этом случае на него **(на нее)** надо, наоборот, умножить, и потому его и нет в левой части (6.18)! Т.е. имеется принципиальная разница между *тождественностью отдельных мИкрочастиц*, неразличимых в объеме мАкросистемы, и *тождественностью – вырожденностью отдельных квантовых мИкросостояний* $[\overline{\mathrm{m}}] \mapsto [n_k]$ **всей этой мАкросистемы** (ср. (8.21), (8.34), (8.54)).]

При достаточно низкой плотности числа частиц и достаточно высокой температуре системы множество доступных ее частицам одночастичных состояний $\{|m_j\rangle\} = \{|k\rangle\}$ во много раз превосходит фиксированное число самих частиц N. Тогда практически для всех ее мИкросостояний заселенности $n_k = 0{,}1$, и можно считать все $n_k! = 1$. Это позволяет принять за набор ее квантовых чисел $[\overline{\mathrm{m}}]$ уже сам набор $\{m_j\}_{j=1}^N$. В этом высокотемпературном – больцмановском приближении каноническая статсумма идеальной системы (6.18), выглядит уже как переход от (4.30) к (4.53):

$$Z_N \Longrightarrow \frac{1}{N!}\sum_{m_1}\sum_{m_2}\cdots\sum_{m_N}\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^N \varepsilon_{m_j}\right) = \frac{1}{N!}\prod_{j=1}^N\left[\sum_{m_j}\exp(-\beta\varepsilon_{m_j})\right], \quad (6.19)$$

$$\text{т.е.:}\ \ [\overline{\mathrm{m}}] \mapsto \{m_j\}_1^N, \quad Z_N \Longrightarrow \frac{1}{N!}\left(Z_1\right)^N, \quad \text{где:}\ \ Z_1 = \sum_k \exp(-\beta\varepsilon_k), \quad (6.20)$$

поскольку все суммы по m_j в (6.19) одинаковы и в силу (6.15) после суммирования для одинаковых частиц уже не зависят от индекса j. Таким образом, *разложимость* полного гамильтониана на сумму (6.12) одинаковых одночастичных гамильтонианов приводит в больцмановском приближении к *факторизации* полной канонической статсуммы (6.20) в произведение *одинаковых одночастичных* статсумм Z_1. Приближение (6.19) уточняется свойствами симметрии в.ф. в (8.53) – (8.56) и (10.23) – (10.26).

Индекс одночастичных состояний $\{k\}$ является еще сложным и составлен из квантовых чисел $\{p\}$, отвечающих поступательным степеням свободы движения отдельной частицы как целого, и квантовых чисел ее *внутренних* степеней свободы $\{i\}$: $\{k\} = \{p\} \oplus \{i\}$. Пока эти степени свободы независимы, т.е. не взаимодействуют, соответствующая этому аддитивность уже одночастичного гамильтониана $\hat{\mathrm{h}}_j = \mathcal{K}_j + \Pi_j$ приводит к дальнейшей факторизации одночастичной статсуммы (6.20) в виде произведения трансляционной статсуммы Z_1^{tr} и статсуммы для внутренних степеней свободы Z_1^{in}: т.к. $\varepsilon_k \Rightarrow \varepsilon_p + \varepsilon_i$, то $Z_1 \Rightarrow Z_1^{tr}\, Z_1^{in}$, причем:

$$Z_1^{tr} = \sum_{\mathbf{p}} \exp(-\beta\varepsilon_p), \quad Z_1^{in} = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i), \quad \text{и}\ \ Z_N \Longrightarrow \frac{1}{N!}\left(Z_1^{tr}\right)^N, \quad (6.21)$$

для газа бесструктурных частиц. Чтобы перейти к квазиклассическому пределу (4.30), необходимо рассмотреть, по сути, всегда допустимое

3 Квазиклассическое приближение для поступательных степеней свободы

В отсутствие внешних полей одночастичная нерелятивистская энергия $\varepsilon_p \Rightarrow \mathbf{p}^2/2m$, где собственные значения компонент $i = x, y, z = 1, 2, 3$ вектора $\mathbf{p}$ импульса частицы при квантовании в ящике $V = L_1 L_2 L_3$ определены соотношениями: $p_i(\boldsymbol{\nu}) = h(\nu_i/L_i)$, $\nu_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, $h = 2\pi\hbar$.

$$\text{Тогда:}\quad Z_1^{tr} = \sum_{\mathbf{p}} \exp(-\beta\varepsilon_p) \Rightarrow \sum_{\nu_1\nu_2\nu_3} \exp\left[-\beta\,\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\nu_1^2}{L_1^2} + \frac{\nu_2^2}{L_2^2} + \frac{\nu_3^2}{L_3^2}\right)\right]. \quad (6.22)$$

В мАкроскопической системе здесь для подавляющего числа слагаемых $\nu_i \gg \Delta\nu_i \equiv 1$, а при высоких температурах шаг квантования импульса $\Delta p_i = h/L_i$ будет пренебрежимо мал по сравнению с характерным импульсом теплового движения $\overline{p}_T = \sqrt{2\pi mkT} \equiv p_T\sqrt{\pi}$ в качестве масштаба:

$$1 \gg \frac{\Delta p}{\overline{p}_T} = \frac{h}{L\sqrt{2\pi mkT}} \equiv \frac{\Lambda(T)}{L} \equiv \left(\frac{T_L}{T}\right)^{1/2}, \quad \Lambda(T) = \frac{h}{\overline{p}_T}, \quad T_L = \frac{\Delta\varepsilon_L}{k\pi}, \quad (6.23)$$

где $\Delta\varepsilon_L = (\Delta p_i)^2/2m$ и вместо $\overline{p}_T$ введены длина $\Lambda(T)$ и характеристическая температура поступательных степеней свободы $T_L = h^2/(2\pi mkL^2)$. Т.к. $T_L \sim 10^{-16}K$, условие $T \gg T_L$ в (6.23), по сути, всегда выполняется. Так что энергетический спектр *частицы* является квазинепрерывным, а *ее* поступательное движение можно почти всюду считать квазиклассическим и, аналогично (4.27), заменить суммирование в (6.22) интегрированием по *одночастичному* фазовому пространству[3]: $\nu_i = L_i p_i/h$, $1 \equiv d\nu_i$,

$$\sum_{\nu_1\nu_2\nu_3} 1^3 \Rightarrow \int_V dxdydz \int \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}, \quad Z_1^{tr}(T,V) \underset{\forall\varepsilon_p}{\overset{\text{def}}{=\!=}} \frac{V}{h^3}\int d^3\mathrm{p}\,\exp\left(-\frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{kT}\right). \quad (6.24)$$

Переходя в (6.24) к интегрированию по энергии, согласно (3.18), (4.27), введем полное число состояний частицы с импульсами $|\mathbf{p}| = p \le p(\varepsilon)$:

$$\gamma(p(\varepsilon)) = \gamma(\varepsilon, V) = \int_V d^3\mathrm{r} \int_{p<p(\varepsilon)} \frac{d^3\mathrm{p}}{h^3} = \frac{V}{h^3}\int_{p<p(\varepsilon)} d^3\mathrm{p} = \frac{V}{h^3}\,\frac{4\pi p^3(\varepsilon)}{3}, \ \text{тогда:} \quad (6.25)$$

$$\mathcal{D}(\varepsilon, V) = \frac{d\gamma(p(\varepsilon))}{d\varepsilon} = \frac{d\gamma(p)}{dp}\frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2(\varepsilon)\frac{dp(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{h^3} 4\pi \frac{p^2(\varepsilon)}{v(\varepsilon)}, \quad (6.26)$$

[3] $d\nu_i = L_i dp_i/h$, т.к. плосковолновое состояние с импульсом p_i занимает весь “объем” L_i.

дает общее выражение для энергетической плотности состояний (квази) частицы в пространственно однородной системе в отсутствие внешних полей. При $\varepsilon \equiv \varepsilon_p \Rightarrow p^2/2m$, имеем: $p(\varepsilon) \Rightarrow \sqrt{2m\varepsilon}$, и плотность (6.26) и одночастичная трансляционная статсумма (6.24) принимают вид (3.61):

$$\mathcal{D}(\varepsilon, V) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon, V) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \equiv A_\lambda\, \varepsilon^{\lambda-1}, \quad \lambda = \frac{3}{2}, \text{ и:} \qquad (6.27)$$

$$Z_1(T, V) \equiv \int\limits_0^\infty d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon, V) \exp\left(-\beta\varepsilon\right) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} Z_1^{tr} = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda^3(T)}, \quad (6.28)$$

где, подставив (6.27) в (6.28) и произведя интегрирование, используем из (6.23) длину "тепловой" волны де Бройля $\Lambda(T) = h/\overline{p}_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$. Записав (6.28) как условие нормировки максвелловского распределения по энергии $\tilde{f}_T(\varepsilon)$ для плотности вероятности обнаружить частицу с кинетической энергией вблизи ε в интервале $d\varepsilon$, с помощью (6.26) можно найти среднюю кинетическую энергию (также и нерелятивистской (6.27)) частицы:

$$\tilde{f}_T(\varepsilon) = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{Z_1}\mathcal{D}(\varepsilon, V), \quad \text{откуда:} \quad \ll\!\varepsilon\!\gg\, = \int\limits_0^\infty \varepsilon \tilde{f}_T(\varepsilon) d\varepsilon \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{3}{2}\, kT, \qquad (6.29)$$

$$\text{где } \tilde{f}_T(\varepsilon) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{2\sqrt{\varepsilon}\, e^{-\beta\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}, \text{ и в (6.24): } Z_1^{tr} = \frac{V}{h^3}\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} dp_1 e^{-\alpha p_1^2}\right)^3 = \frac{V}{h^3}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda^3(T)}. \ (6.30)$$

4 Распределение Максвелла – Больцмана

Записав же целиком больцмановское приближение (6.19) как условие нормировки с выражением (6.20) для Z_N и сокращая на $N!$, найдем:

$$1 = \sum_{\{m_1 \ldots m_N\}} \frac{1}{Z_N N!} \prod_{j=1}^N \exp(-\beta\varepsilon_{m_j}) \Longrightarrow \sum_{\{m_1 \ldots m_N\}} W_{\{m_1 \ldots m_N\}}, \qquad (6.31)$$

что в "состоянии" $|m_1 \ldots m_N\rangle$, как в *чистом мИкросостоянии* $|[\overline{\mathrm{m}}]\rangle$ идеальной системы с энергией $E_{[\overline{\mathrm{m}}]}$ (6.13), каноническое распределение вероятности Гиббса сводится к произведению вида (4.26), каждый сомножитель которого есть Гиббсовская же вероятность $w^1_{m_j}$ нахождения отдельной j-ой частицы в состоянии с энергией ε_{m_j}: т.к. $Z_N N! = Z_1^N$, то:

$$W_{\{m_1 \ldots m_N\}} = \frac{\exp\left(-\beta E_{\{m_1 \ldots m_N\}}\right)}{Z_N N!} \equiv \prod_{j=1}^N w^1_{m_j}, \quad w^1_{m_j} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_{m_j})}{Z_1}. \ (6.32)$$

Это и есть классическое распределение Больцмана (или М-Б) для дискретного спектра, отражающее, согласно (1.26), *статистическую независимость уже отдельных частиц* идеального газа, как все еще *независимых* *в этом приближении "мАкроподсистем"*. В отсутствии внешних полей в нем можно перейти к квазинепрерывному распределению $w^1_{m_j} = w^1(\varepsilon_{m_j})$ по одночастичному спектру $\varepsilon_{m_j} \Rightarrow \varepsilon_p \mapsto p^2/2m$ энергии поступательных степеней свободы, где, согласно (3.25), (4.29)

$$w^1_{m_j} g(\varepsilon_{m_j}) \rightleftharpoons dw^1_{MB}(\varepsilon_p) = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_p)}{Z_1}\frac{d^3\mathrm{r}\, d^3\mathrm{p}}{h^3}, \quad \text{а:} \quad Z_1 \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Rightarrow} V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (6.33)$$

сводится тогда к одночастичной трансляционной статсумме (6.24), (6.30). Интегрируя (6.33) только по координатам, получим выражение для вероятности того, что частица имеет импульс в **кубике** $d^3\mathrm{p} \mapsto (\mathbf{p}; \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ как распределение Максвелла по компонентам импульса $\mathbf{p} \Rightarrow (p_x, p_y, p_z)$:

$$dw^1_M(\mathbf{p}) = f_T(\mathbf{p})\, d^3\mathrm{p}, \quad f_T(\mathbf{p}) = \frac{\exp\left(-\mathbf{p}^2/2mkT\right)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \equiv \frac{e^{-\mathbf{p}^2/p_T^2}}{\pi^{3/2} p_T^3}, \quad \text{или:} \quad (6.34)$$

$$dw^1_M(\mathbf{v}) = f_T(\mathbf{v})\, d^3\mathrm{v}, \quad f_T(\mathbf{v}) = \frac{e^{-\mathbf{v}^2/v_T^2}}{\pi^{3/2} v_T^3}, \quad v_T = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \ \text{для} \ \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad (6.35)$$

Переходя в (6.34) к сферическим координатам $\mathbf{p} = p\mathbf{n}_\mathrm{p}$, $d^3\mathrm{p} = p^2 dp\, d\Omega(\mathbf{n}_\mathrm{p})$ и интегрируя по угловым переменным $\mathbf{n}_\mathrm{p}(\vartheta, \varphi)$ элемента телесного угла $d\Omega(\mathbf{n}_\mathrm{p}) = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$, получим распределения Максвелла по абсолютной величине импульса $p = |\mathbf{p}|$ при $p_T = \sqrt{2mkT} \equiv mv_T$ и скорости $v = |\mathbf{v}|$:

$$\left.\begin{array}{l} d\widetilde{w}^1_M(p) = \widetilde{f}_T(p)dp \\ d\widetilde{w}^1_M(v) = \widetilde{f}_T(v)dv \end{array}\right\}, \quad \widetilde{f}_T(p) = \frac{4\pi\, p^2 e^{-p^2/p_T^2}}{\pi^{3/2} p_T^3}, \quad \widetilde{f}_T(v) = \frac{4\pi\, v^2 e^{-v^2/v_T^2}}{\pi^{3/2} v_T^3}, \quad (6.36)$$

от которых при $\varepsilon_p \Rightarrow mv^2/2$ легко вернуться к максвелловскому распределению по кинетической энергии (6.30). Включение внешнего поля $u(\mathbf{r})$ не нарущает идеальность газа (6.12), и в (6.33) вместо ε_p необходимо подставить полную энергию одной частицы в этом поле $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon_p + u(\mathbf{r})$:

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \Rightarrow \varepsilon_p \mapsto \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}), \quad \text{при:} \quad Z_1 = \int d^3\mathrm{x}\, e^{-\beta u(\mathbf{x})} \int \frac{d^3\mathrm{p}}{h^3} e^{-\beta\varepsilon_p} \underset{\forall\,\varepsilon_p}{\Longrightarrow} \frac{Z_1^{(u)}}{\Lambda^3(T)}. \quad (6.37)$$

Распределения (6.34)–(6.36) по импульсам и скоростям остаются в силе. Проинтегрировав (6.33) по импульсной части фазового объема, получим:

$$\int\limits_{\{\mathbf{p}\}} dw^1_{MB}\left(\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})\right) \equiv dw^1_B(\mathbf{r}) \Longrightarrow \frac{\exp\left(-\beta u(\mathbf{r})\right) d^3\mathrm{r}}{\int \exp\left(-\beta u(\mathbf{x})\right) d^3\mathrm{x}} \underbrace{\int d^3\mathrm{p}\, f_T(\mathbf{p})}_{1} =$$

$$= \frac{e^{-\beta u(\mathbf{r})}}{Z_1^{(u)}} d^3\mathrm{r} = f_B(\mathbf{r}) d^3\mathrm{r} = \frac{\overline{n}(\mathbf{r})}{N} d^3\mathrm{r} \underset{\widehat{u}}{\longmapsto} \frac{d^3\mathrm{r}}{V}, \quad \text{где} \quad Z_1^{(u)} = \int d^3\mathrm{x}\, e^{-\beta u(\mathbf{x})}, \quad (6.38)$$

– собственно, распределение Больцмана для плотности вероятности $f_B(\mathbf{r})$

найти частицу такого равновесного идеального газа в элементе объема d^3r вокруг точки $\mathbf{r}$, где примером внешнего поля $u(\mathbf{x})$ могут служить и сами стенки объема V: $\hat{u}(\mathbf{x}) = 0$, $\mathbf{x} \in V$; $\hat{u}(\mathbf{x}) = +\infty$, $\mathbf{x} \notin V$, (15.11) (сравни с условием (6.4) теоремы о "равнораспределении" (6.5)).

5 Уравнения состояния больцмановского газа

В качестве примера найдем вклад поступательных степеней свободы идеального газа (6.21), (6.28) в его свободную энергию: $F = -kT\ln Z_N$,

$$F = -kT\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\Lambda^3(T)}\right)^N\right] \simeq -NkT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] \equiv \underbrace{-NkT\ln\left[\frac{e}{\overline{n}\Lambda^3(T)}\right]},$$

$$F = -NkT\ln\left(\frac{eV}{N}\right) - C_V T\ln(kT) - NkT\xi, \text{ где: } \overline{n} = \frac{N}{V}, \quad \xi = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right), \tag{6.39}$$

– химическая постоянная газа, и получим давление, химпотенциал, энтропию, и теплоемкость этого газа (ср. с (3.55)–(3.58)): $\overline{c}_P = \overline{c}_V + k$,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} = \overline{n}kT, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT\ln\left[\overline{n}\Lambda^3(T)\right], \tag{6.40}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\left\{\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]\right\} \equiv C_P - \frac{N\mu}{T} = \tag{6.41}$$

$$= Nk\left\{\ln\left(\frac{eV}{N}\right) + \frac{3}{2}\ln(kT) + \xi + \frac{3}{2}\right\}, \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk. \tag{6.42}$$

Это не что иное, как, соответственно, термическое – Клапейрона – Менделеева, и калорическое – Сакура – Тетроде, уравнения состояния идеального газа. Тогда (6.39) представляет соотношение $F = \underbrace{N\mu - PV}$. Внутреннюю энергию U можно найти теперь либо из ее определения, либо исходя из (6.29) и равенства $U = \ll E \gg \Rightarrow N \ll \varepsilon \gg$, либо из уравнения $U = F + TS$, и, в соответствии с **теоремой о равнораспределении энергии** (6.11), при $\ell = 2$, $s = s_K = 3N$, $s_\Pi = 0$, вновь получить:

$$U \equiv \ll E \gg = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V \Rightarrow 3N\frac{kT}{2} = C_V T. \tag{6.43}$$

Итак, найдены все уравнения состояния, описывающие термодинамику одноатомного больцмановского идеального газа. Их можно также получить, исходя из выражений для большого потенциала (5.33) и из (5.35), (5.37), как $-J = PV = kT\ln Q$ при $\zeta = e^{\beta\mu}$ и $\left(\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)}\right)_\beta = \frac{\partial}{\partial\gamma} = \zeta\frac{\partial}{\partial\zeta}$:

$$Q(T,V;\zeta) = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N \Longrightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\zeta Z_1^{tr})^N}{N!} = \exp\left(\zeta Z_1^{tr}\right), \quad Z_1^{tr} = \frac{V}{\Lambda^3(T)}, \tag{6.44}$$

$$\frac{P}{kT} = \frac{\ln Q}{V} \Rightarrow \frac{\zeta}{V} Z_1^{tr} = e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \Leftarrow \frac{\zeta}{V}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \zeta}\right)_{T,V} = \frac{\ll N \gg}{V} = \overline{n}, \tag{6.45}$$

$$\ll E \gg \equiv -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V,\zeta} \Longrightarrow -\zeta\left(\frac{\partial Z_1^{tr}}{\partial \beta}\right)_V = \frac{3}{2}\zeta\frac{Z_1^{tr}}{\beta} = \frac{3}{2}\ll N \gg kT. \tag{6.46}$$

Здесь производная по β при $\zeta = \mathrm{const}$, согласно (5.33), (5.37), *не совпадает* с производной по β при $\mu = \mathrm{const}$! При $\ll N \gg \mapsto N$: (6.45) $\mapsto$(6.40).

([4] §17, [5] §36,37,40-43,63, [6] §§40-46, [7], [36], [43])

Задачи

12.1. Оценить теплоемкость систем: 1) N ультрарелятивистских частиц; 2) N нерелятивистских частиц в поле тяжести у поверхности Земли.

12.2. Для d- мерных аналогов распределений Максвелла (6.35), (6.29):

а) записать распределение по компонентам скоростей и найти средние значения $\ll v_x^2 \gg$, $\ll v^2 \gg$, $\ll v \gg$, $\ll p \gg$, и наиболее вероятные значенния $\overline{v}$, $\overline{p}$ абсолютных величин скорости и импульса, ср. (15.61)–(15.63);

б) записать распределение по кинетической энергии $\varepsilon = \varepsilon_p$. Найти наиболее вероятное $\overline{\varepsilon}$ и среднее $\ll \varepsilon \gg$ значения энергии, абсолютную $D_2(\varepsilon)$ и относительную $\sigma_2(\varepsilon)$ дисперсии (9.2), и сравнить их с (4.44), (4.45). Найти, что при d=3: $\overline{\varepsilon} = kT/2$, $\ll \varepsilon \gg = 3kT/2$, $D_2(\varepsilon) = 3(kT)^2/2$, $\sigma_2(\varepsilon) = \sqrt{2/3}$;

в) найти среднее время, необходимое для пролета расстояния ℓ в пренебрежении столкновениями частиц между собой; привести численную оценку при $\ell \sim 10^{-6}$ м для воздуха при н.у.: $\overline{n} \approx 3 \cdot 10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$;

г) определить полную плотность потока частиц $\mathcal{J}_\Sigma(\mathbf{N}_\Sigma)$ из малого отверстия Σ в стенке сосуда с разреженным идеальным газом при температуре T и плотности $\overline{n} = \mathrm{const}$; найти среднюю энергию и среднюю абсолютную скорость частиц *в этом потоке*; каково среднее время пребывания частицы в сосуде с учетом изменения плотности $\overline{n} \Rightarrow \overline{n}(t)$ (11.53), [3] §I.7;

д) убедиться, что выражение для средней длины свободного пробега:

$$\ell_{\mathrm{d}} = \frac{\ll v \gg}{\ll u \gg \sigma_{\mathrm{d}} \overline{n}_{\mathrm{d}}} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma_{\mathrm{d}} \overline{n}_{\mathrm{d}}}, \tag{6.47}$$

не зависит от размерности пространства d. Здесь $\ll u \gg$ – среднее абсолютной величины *относительной* скорости, σ_{d} – сечение рассеяния.

12.3. Для распределения Максвелла по кинетической энергии (6.29) найти вероятность $w_M(\varepsilon_0)$ обнаружить частицу с энергией больше (меньше) ε_0.

Лекция 7

Поступательные и внутренние степени свободы

1 Спин. Плотность состояний микроканонического ансамбля для идеальной системы.

Уточним величину плотности состояний поступательных степеней свободы для частицы в потенциальном внешнем поле $u(\mathbf{r})$ при наличии у нее такой внутренней характеристики, как спин. В отсутствии магнитного поля энергия частицы не зависит от спина, и ее состояния с данной энергией вырождены по значениям проекции спина с кратностью вырождения для массивных частиц с $m \neq 0$ равной $g_s = 2s + 1$, где s- целое или полуцелое спиновое квантовое число. С учетом этих внутренних степеней свободы полное число состояний частицы с энергией $\varepsilon_p < \varepsilon$, т.е. с импульсами $|\mathbf{p}| = p < p(\varepsilon)$ (6.25) и плотность состояний (6.26) $\forall\, \varepsilon_p$ соответственно[1], есть:

$$\gamma(\varepsilon, V) = \sum_{\sigma=-s}^{s} \int_V d^3\mathrm{r} \int \frac{d^3\mathrm{p}}{h^3}\, \theta\left(p(\varepsilon) - p\right) = \frac{g_s V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p^3(\varepsilon), \quad \text{и:} \tag{7.1}$$

$$\mathcal{D}(\varepsilon, V) = \frac{d\gamma(\varepsilon, V)}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \frac{g_s}{h^3} \int_V d^3\mathrm{r} \int d^3\mathrm{p}\, \theta\left(\varepsilon - \varepsilon_p\right) = \frac{g_s V}{h^3} 4\pi p^2(\varepsilon) \frac{dp(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \tag{7.2}$$

что лишь множителем g_s отличается от (6.25), (6.26). Для системы во внешнем поле $u(\mathbf{r})$, не снимающем спинового вырождения и меняющемся достаточно медленно, чтобы условия квазиклассического приближения $|\nabla\lambda(\varepsilon, \mathbf{r})| \ll 1$ выполнялись и для одночастичной энергии (6.37) при:

$$\varepsilon_p \Rightarrow \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon_p + u(\mathbf{r}), \quad \text{и:} \quad \lambda(\varepsilon, \mathbf{r}) = \frac{h}{p(\varepsilon, \mathbf{r})} \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{h}{\sqrt{2m\left[\varepsilon - u(\mathbf{r})\right]}} \tag{7.3}$$

[1] $\theta\left(p(\varepsilon) - p\right) = \theta\left(\varepsilon - \varepsilon_p\right)$, т.к. $\varepsilon = \varepsilon_p$ и $p = p(\varepsilon)$ – взаимно обратные функции.

вместо (7.2) имеем: $\mathcal{D}^{(u)}(\varepsilon,V)=\dfrac{g_s}{h^3}\int\limits_V d^3\mathrm{r}\int d^3\mathrm{p}\,\delta\left(\varepsilon-\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})\right)\underset{\varepsilon(|\mathbf{p}|,\mathbf{r})}{\Longrightarrow}$ (7.4)

$$\underset{\varepsilon(|\mathbf{p}|,\mathbf{r})}{\Longrightarrow}\frac{4\pi g_s}{h^3}\int\limits_V d^3\mathrm{r}\int d\varepsilon_p\,p^2(\varepsilon_p)\,\frac{\partial p(\varepsilon_p)}{\partial\varepsilon_p}\,\delta(\varepsilon-u(\mathbf{r})-\varepsilon_p)\underset{\forall\,\varepsilon_p}{==} \tag{7.5}$$

$$=\frac{4\pi g_s}{h^3}\int\limits_V d^3\mathrm{r}\left(\frac{p^2(\varepsilon_p)}{v(\varepsilon_p)}\right)\Bigg|_{\varepsilon_p=\varepsilon-u(\mathbf{r}))}\underset{\forall\,\varepsilon_p}{==}\mathcal{D}^{(u)}(\varepsilon,V),\quad\text{где}\quad|\mathbf{p}|=p(\varepsilon,\mathbf{r}), \tag{7.6}$$

$$\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\mathcal{D}^{(u)}_{3/2}(\varepsilon,V)=\frac{2\pi g_s(2m)^{3/2}}{h^3}\int\limits_V d^3\mathrm{r}\,\sqrt{\varepsilon-u(\mathbf{r})}\,,\quad\text{если:}\ \ \varepsilon_p\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\frac{p^2}{2m}\,, \tag{7.7}$$

а $v(p)=\partial\varepsilon(|\mathbf{p}|,\mathbf{r})/\partial p\equiv\partial\varepsilon_p/\partial p$ – скорость частицы (ср. (6.26)). Легко видеть, что множитель g_s в $\mathcal{D}(\varepsilon,V)$ не меняет уравнений состояния газа (6.40), (6.43), сказываясь лишь на константе ξ (6.39) в (6.40) – (6.42).

Найдем <u>полный статистический вес</u> *мИкроканонического* распределения и <u>*полную плотность*</u> *состояний идеальной системы* в терминах одночастичной плотности (7.2), (7.4). Заметим, что в *термодинамическом* равновесии такой *изолированной системы* фиксирована лишь <u>*полная*</u> энергия E <u>*всех ее*</u> отдельных, статистически независимых частиц. С учетом (3.38), (3.40), т.е. $d\theta(E)/dE=\delta(E)$, ответ дается тогда очевидным обобщением (3.60) формул (7.1), (7.2), (7.4) и формулы свертки[2] (4.4) $\forall\,\mathcal{D}(\varepsilon)$:

$$\left.\begin{array}{c}\Gamma(E,V,N)\\ D(E,V,N)\end{array}\right\}=\frac{1}{N!}\prod_{j=1}^{N}\left[\int\limits_0^\infty d\varepsilon_j\mathcal{D}(\varepsilon_j,V)\right]\left\{\begin{array}{c}\theta\left(E-\sum\limits_{j=1}^{N}\varepsilon_j\right)\\ \delta\left(E-\sum\limits_{j=1}^{N}\varepsilon_j\right)\end{array}\right\},\quad\text{откуда:} \tag{7.8}$$

$$Z_N=\int\limits_0^\infty dE\,D(E,V,N)\,e^{-\beta E}=\frac{(Z_1)^N}{N!},\quad Z_1=\int\limits_0^\infty d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon,V)\,e^{-\beta\varepsilon}, \tag{7.9}$$

аналогично (4.24) и в соответствии с (4.28) $\mapsto$ (7.4), и (6.20), (6.26), (6.28).

2 Степень ионизации газа. Формула Саха

Пример использования (7.9) дает расчет числа ионов среди нейтральных атомов газа, ионизованного при данной температуре T. Рассматривая процесс одноэлектронной ионизации как химическую реакцию:

$$A^+ + \mathrm{e}^- - A^0 = 0, \tag{7.10}$$

обозначим как N_0, N_+, N_e соответствущие числа нейтральных атомов, ионов и электронов. Тогда имеем два очевидных соотношения:

[2]записанной в виде: $\int\limits_0^E dE_1\,D_1(E_1)\,D_2(E-E_1)=\int\limits_0^\infty dE_1\int\limits_0^\infty dE_2\,D_1(E_1)\,D_2(E_2)\,\delta(E-E_1-E_2)$.

$$N_+ = N_\mathrm{e} \le N = N_0 + N_+ \Rightarrow \mathrm{const}, \tag{7.11}$$

где N – полное число атомов и ионов (или атомов еще ни разу не ионизованного газа). Еще одно соотношение следует из условия минимума свободной энергии при химическом равновесии, т.к. статсумма термически равновесной смеси идеальных газов – из атомов, ионов и электронов равна:

$$Z^{tot} = Z_\mathrm{e}\, Z_+\, Z_0\,, \quad \text{где отдельные статсуммы для } a = \mathrm{e}, +, 0, \quad \text{и} \tag{7.12}$$

$$Z_\mathrm{a} = \frac{(Z_{1\mathrm{a}})^{N_\mathrm{a}}}{N_\mathrm{a}!}, \text{ равны: } Z_\mathrm{e} = \frac{(Z_{1\mathrm{e}})^{N_\mathrm{e}}}{N_\mathrm{e}!}, \quad Z_+ = \frac{(Z_{1+})^{N_+}}{N_+!}, \quad Z_0 = \frac{(Z_{10})^{N_0}}{N_0!}, \tag{7.13}$$

$$\text{при: } Z_{1\mathrm{a}} = g_{s\mathrm{a}} V \left(\frac{2\pi m_\mathrm{a} kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon_{0\mathrm{a}}/(kT)} \equiv \frac{g_{s\mathrm{a}} V}{\Lambda_\mathrm{a}^3(T)}\, e^{-\varepsilon_{0\mathrm{a}}/(kT)}. \tag{7.14}$$

Энергия "атома" $\varepsilon_{p\mathrm{a}} = p^2/(2m_\mathrm{a}) + \varepsilon_{0\mathrm{a}}$, где $\varepsilon_{0\mathrm{a}}$ – энергия *основного состояния покоящегося атома*, иона, электрона. Выражения для $Z_{1\mathrm{e}}$, Z_{1+}, Z_{10} даются заменой $a \mapsto \mathrm{e}, +, 0$. Множители $g_{s\mathrm{a}}$ показывают число возможных спиновых состояний, в частности, для электрона e $g_{s\mathrm{e}} = 2$, а для водорода H $g_{s+} = 2$, $g_{s0} = 4$. Появление последнего множителя в (7.14), необходимо для согласования начал отсчета энергий у различного вида "атомов", вступающих в реакцию. Тогда минимально необходимая для ионизации энергия – *потенциал ионизации* – есть разность *энергий основных состояний покоящихся* ионизованного и нейтрального *атомов:*

$$\text{т.е. дефект масс: } \mathcal{J}_0 = \underline{\varepsilon_{0\mathrm{e}} + \varepsilon_{0+}} - \varepsilon_{00} \equiv \underline{m_\mathrm{e} c^2 + m_+ c^2} - m_0 c^2 > 0, \tag{7.15}$$

Свободная энергия смеси равна сумме свободных энергий компонент:

$$F^{tot} = -kT \ln Z^{tot} = F_\mathrm{e}(N_\mathrm{e}) + F_+(N_+ = N_\mathrm{e}) + F_0(N_0 = N - N_\mathrm{e})\,. \tag{7.16}$$

Принимая, что газы находятся в термостате и имеют заданный объем V, величину N_e будем считать варьируемым параметром и потребуем выполнения условий экстремума для смеси, полагая: $(\ln N_\mathrm{a}!)'_{N_\mathrm{a}} \Rightarrow \ln N_\mathrm{a}$,

$$\frac{\partial F^{tot}}{\partial N_\mathrm{e}} = 0, \quad \text{при} \quad dN_\mathrm{e} = dN_+ = -dN_0, \quad \frac{\partial F_\mathrm{e}}{\partial N_\mathrm{e}} = -\frac{\partial}{\partial N_\mathrm{e}}(kT \ln Z_\mathrm{e}) =$$

$$= -kT \frac{\partial}{\partial N_\mathrm{e}}(N_\mathrm{e} \ln Z_{1\mathrm{e}} - \ln N_\mathrm{e}!) \Longrightarrow -kT(\ln Z_{1\mathrm{e}} - \ln N_\mathrm{e}) = -kT \ln\left(\frac{Z_{1\mathrm{e}}}{N_\mathrm{e}}\right),$$

$$\frac{\partial F^{tot}}{\partial N_\mathrm{e}} = -kT \ln\left(\frac{Z_{1\mathrm{e}} Z_{1+}}{Z_{10}} \frac{N_0}{N_\mathrm{e} N_+}\right) = 0, \ \text{т.е.: } \frac{N_\mathrm{e} N_+}{N_0} = \frac{Z_{1\mathrm{e}} Z_{1+}}{Z_{10}}; \quad \frac{g_{s+} g_{s\mathrm{e}}}{g_{s0}} \equiv \tilde{g},$$

что и дает третье соотношение для определения чисел частиц у компонент смеси. Вводя относительную степень ионизации α, получим при

$$0 \le N_+ = \alpha N \le N, \quad N_0 = N - N_+ = N(1-\alpha), \quad \mathcal{J}_0 = kI_0, \text{ т.к. } m_+ \simeq m_0:$$

$$\frac{N_{\rm e}N_+}{N_0N}\equiv\frac{\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{Z_{1\rm e}Z_{1+}}{Z_{10}N}\equiv\frac{G(T)}{2}e^{-I_0/T}\simeq\frac{V\,\tilde g}{N\Lambda_{\rm e}^3(T)}\,e^{-\mathcal{J}_0/(kT)}\tag{7.17}$$

– закон действующих масс, определяющий, согласно Саха, температуру ионизации T_1. Ранее в (6.23) $T\gg T_{L\rm e}$. И здесь весь первый сомножитель

$$\frac{G(T)}{2}=\frac{\tilde g}{\overline{n}\Lambda_{\rm e}^3(T)}\frac{\Lambda_0^3(T)}{\Lambda_+^3(T)}\simeq\frac{\tilde g}{\overline{n}\Lambda_{\rm e}^3(T)}=\tilde g\,\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m_{\rm e}kT}{h^2}\right)^{3/2}\equiv\tilde g\left(\frac{T}{T_{\rm e}}\right)^{3/2}\gg 1\tag{7.18}$$

должен быть очень большим, чтобы газ был больцмановским[3]: $T\gg T_{\rm e}$, $V\gg N\Lambda_{\rm e}^3(T)$, и еще больше чтобы вообще можно было говорить об ионизации ($\tilde g\sim 1$). Тогда анализ зависимости (7.17) от T дает, что, в соответствии *со статистическим смыслом понятия равновесной температуры* T, ионизация происходит при температурах, отвечающих *средним кинетическим энергиям частиц, гораздо меньшим, чем потенциал ионизации!* Действительно, $\alpha=1/2$ при температуре $T_1=I_0/\ln G(T_1)$. И, так как $\ln G(T_1)\gg 1$, то $T_1\ll I_0$. Под знаком же логарифма для оценки с хорошей точностью можно заменить T_1 на I_0. Интервал температур $\delta\,T_1$ перехода от малой ионизации к почти полной оценивается как интервал изменения на единицу величины $y_1\equiv\ln G(T_1)=I_0/T_1$ и для $\ln G(T_1)\simeq\ln G(I_0)\gg 1$, т.е. $y_1\gg 1$, $\delta y_1\approx 1$, оказывается очень узким:

$$|\delta\ln G(T_1)|=I_0\frac{\delta T_1}{T_1^2}\approx 1,\quad \delta T_1\approx\frac{T_1^2}{I_0}\simeq\frac{I_0}{[\ln G(I_0)]^2}\ll T_1\simeq\frac{I_0}{\ln G(I_0)}\ll I_0.$$

Будь ионизация обязана соударениям *только со стенками*, то в равновесии при $T=T_1$:

$$\alpha=\frac{N_+}{N}\simeq w_M(\varepsilon>\mathcal{J}_0)=\int\limits_{\mathcal{J}_0}^{\infty}d\varepsilon\tilde f_{T_1}(\varepsilon)=\int\limits_{y_1}^{\infty}dy\frac{2\sqrt{y}\,e^{-y}}{\sqrt{\pi}}\approx\frac{2\sqrt{y_1}e^{-y_1}}{\sqrt{\pi}}\simeq\frac{\sqrt{\ln G(T_1)}}{G(T_1)}\ll 1.$$

Т.е. причина столь низкой температуры ионизации в $N(N-1)/2$ столкновениях атомов, т.е. в самом процессе термализации – выравнивания температуры этого газа. Качественно такой частично ионизованный газ аналогичен ансамблю эффективных двухуровневых систем, в которых электрон может находиться либо в связанном состоянии с энергией $\tilde\varepsilon_{1\rm e}=0$ и кратностью вырождения $g_{se}=g_1$, либо в свободном состоянии с энергией $\tilde\varepsilon_{2\rm e}=\mathcal{J}_0$ и большой относительной кратностью вырождения $g_2/g_1\approx G(T)\gg 1$. Статсумма каждой такой системы $Z=\sum\limits_i g_ie^{-\beta\tilde\varepsilon_{i\rm e}}=g_1+g_2e^{-\beta\mathcal{J}_0}$ приводит к характерному узкому пику в зависимости ее теплоемкости от температуры (теплоемкость Шоттки) с максимумом $C_{Vm}\simeq k(\ln G)^2$ при $kT_m\simeq\mathcal{J}_0/\ln G\ll\mathcal{J}_0$, в области шириной $\delta T_m\simeq\mathcal{J}_0/C_{Vm}\simeq\mathcal{J}_0/k(\ln G)^2=T_m/\ln G\ll T_m$, где $T_m\Rightarrow T_1$ при $\ln G\gg 1$ [5, 13, 24].

---

[3] ср. с условием (10.29): $T_{\rm e}=N^{2/3}T_{L\rm e}=\overline{n}^{2/3}h^2/(2\pi km_{\rm e})\sim 1K$, при $N_{\rm e}\le N\sim 10^{24}$.

3 Теплоемкость газа многоатомных молекул

Если частицами газа являются многоатомные молекулы, то необходимо учесть вклады их внутренних степеней свободы, обусловленных вращением молекул в пространстве и колебаниями атомов в молекуле. В первом приближении вращательные и колебательные степени свободы независимы от поступательных и друг от друга, откуда $\varepsilon_{\{i=j\oplus\nu\}} = \varepsilon_j + \varepsilon_\nu$, где ε_j – вращательный, а ε_ν – колебательный спектры молекул соответственно. Тогда внутренняя одночастичная статсумма (6.21) факторизуется далее в произведение: $Z_1^{in} = Z_1^r\, Z_1^v$, и вклады вращений и колебаний в свободную энергию, энтропию, внутреннюю энергию, теплоемкость

$$\text{и т.д. вновь аддитивны:}\ \ F_N^{in} = -NkT(\ln Z_1^r + \ln Z_1^v) = F_N^{(r)} + F_N^{(v)}. \quad (7.19)$$

Т.к. спектры ε_j, ε_ν в этом приближении зависят только от внутримолекулярных параметров: тензора момента инерции I и характеристических частот ω_α, то добавки $F_N^{(r),(v)}(T)$ в (7.19) к $F(T,V,N)$ (6.39) есть функции *только температуры* и не зависят от объема, занимаемого газом. Поэтому термическое уравнение состояния (6.40), $P = \overline{n}kT$ останется прежним, а калорическое уравнение (6.43) изменится, и теплоемкость идеального газа окажется функцией T. **Причиной появления** этой ее нетривиальной температурной зависимости является *дискретный характер* соответственно квантованных энергетических спектров молекулы.

Если температура такова, что $kT \ll \Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$, то переходы молекулы в возбужденное состояние происходят крайне редко и соответствующие степени свободы не дают вклада в свободную энергию и теплоемкость C_V, т.е. являются "замороженными". Обратно, при $kT \gg \Delta\varepsilon_i$ соударения молекул со стенками и друг с другом вызывают интенсивные переходы в высоковозбужденные состояния ε_i данного типа, чей спектр можно наоборот считать тогда квазинепрерывным в силу относительной малости энергетического "зазора" $\Delta\varepsilon_i$. Стало быть, C_V с ростом T будет стремиться к постоянному значению, соответствующему ее классическому пределу, пока не проявится вклад новых размораживающихся степеней свободы. По мере увеличения температуры все бóльшее число размороженных степеней свободы будет давать заметный вклад в C_V.

Аналогично T_L (6.23), и для **каждого типа** α *внутренней* степени свободы молекулы удобно ввести **свою** *характеристическую* температуру, определяемую наименьшим шагом квантования ее энергии $\theta_\alpha = \Delta\varepsilon_\alpha/k$.

Тогда сравнение температуры системы T с этим параметром позволит судить о степени "замороженности" соответствующих переходов: $T \ll \theta_\alpha$ – переходы заморожены; $T \gg \theta_\alpha$ – квазиклассический режим.

3.1 Вращательные степени свободы

Вклад вращательных степеней свободы *двухатомной* гетероядерной (из разных атомов) молекулы с жесткой связью дается моделью ротатора – одной точечной приведенной массы m^* на сфере радиуса $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ с моментом инерции $\mathrm{I} = \mathrm{m}^* R^2$. В ее УШ с гамильтонианом $\widehat{H}$:

$$\widehat{H}\,|j, j_z\rangle = \frac{\left(\hat{\mathbf{L}}\right)^2}{2\mathrm{I}}\,|j, j_z\rangle = \varepsilon_j\,|j, j_z\rangle\,, \quad \hat{\mathbf{L}} = \hbar\widehat{\boldsymbol{J}}, \quad \varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2\mathrm{I}} j(j+1), \tag{7.20}$$

квантовое число $j = 0, 1, 2, ...$ отвечает оператору квадрата углового момента: $\widehat{\boldsymbol{J}}^2\,|j, j_z\rangle = j(j{+}1)\,|j, j_z\rangle$. Состояние с определенным j вырожденно по z-проекции j_z углового момента с кратностью вырождения $g_j = 2j{+}1$. Поэтому статсуммы (4.17) по состояниям $|m\rangle = |j, j_z\rangle$ и (4.22) по уровням ε_j таковы:

$$Z_1^r = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{j_z=-j}^{j} \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right) = \sum_{\varepsilon_j=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right) \equiv \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\Big[-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)\Big], \tag{7.21}$$

где $\theta_r = \hbar^2/(2\mathrm{I}k)$ – характеристическая температура вращательных степеней свободы. [Для молекулы из двух одинаковых атомов решения и вращательный спектр уравнения (7.20) имеют дополнительное правило отбора по четности $(-1)^j$, вдвое уменьшая число слагаемых в (7.21).] Вычислим Z_1^r в двух предельных случаях: $T \ll \theta_r$ и $T \gg \theta_r$. При низких температурах, $T \ll \theta_r$, экспонента быстро убывает с ростом j, и основной вклад в статсумму (7.21) дают первые два ее члена [20]:

$$x = \theta_r/T = \beta k\theta_r \gg 1, \quad Z_1^r \simeq 1 + 3e^{-2x}, \quad \ln Z_1^r \simeq 3e^{-2x}. \tag{7.22}$$

Средняя энергия вращательного движения молекулы определяется как:

$$\ll\!\varepsilon^r\!\gg = -\frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial\beta} \equiv -k\theta_r \frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial x} \simeq 6k\theta_r e^{-2x}, \tag{7.23}$$

и в пересчете на одну молекулу вклад в теплоемкость имеет вид [5]:

$$\overline{c}_V^r(T) = \frac{\partial\!\ll\!\varepsilon^r\!\gg}{\partial T} \equiv kx^2\,\frac{\partial^2 \ln Z_1^r}{\partial x^2} \simeq 12kx^2 e^{-2x}, \quad \text{и:}\ \ \overline{c}_V^r(T) \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0, \tag{7.24}$$

подчиняясь закону Нернста при $x = \theta_r/T = \beta k\theta_r \to +\infty$ и $T\partial_T = -x\partial_x$.

При высоких температурах $T \gg \theta_r$, т.е. $x = \beta k\theta_r \ll 1$, суммирование в (7.21) выполняется с помощью асимптотической формулы Эйлера [11]:

$$Z_1^r \equiv \sum_{j=0}^{\infty} f(j) \approx \int\limits_0^{\infty} f(j)\,dj + \frac{1}{2}\,f(0) - \frac{1}{12}\,f'(0) + \frac{1}{720}\,f'''(0) + \cdots, \qquad (7.25)$$

которая дает хорошее приближение для этого ряда, если $f(j)$ мало изменяется на одном шаге, $j \to j+1$. Т.к. $(2j+1)dj = d(j(j+1))$, то:

$$f(j)\,dj = (2j+1)\exp\left[-xj(j+1)\right]\,dj = -\,\frac{1}{x}d\left(\exp\left[-xj(j+1)\right]\right), \quad \text{и}$$

$$Z_1^r \simeq \frac{1}{x} + \frac{1}{2} - \frac{1}{12}\,(2-x) + \frac{1}{720}(-12x) + O\left(x^2\right) \simeq \frac{1}{x}\left[1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{15}\right], \quad (7.26)$$

$$\text{откуда:} \quad \ln Z_1^r \simeq \ln\frac{1}{x} + \ln\left[1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{15}\right] \simeq \ln\frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{90}, \qquad (7.27)$$

где первые слагаемые всюду – квазиклассический вклад (7.41) как интеграла по dj в (7.25), а (7.27) дает вклад вращательных степеней свободы во внутреннюю энергию одной двухатомной молекулы при $T \gg \theta_r$ [11]:

$$\ll\!\varepsilon^r\!\gg = kT^2\frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial T} = -k\theta_r\frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial x} \simeq kT\left[1 - \frac{x}{3} - \frac{x^2}{45}\right], \qquad (7.28)$$

и для N молекул при $x = k\theta_r/(kT)$ в пределе $T \to \infty$ принимает вид:

$$\text{т.к.:} \;\; U^r = \ll\!E^r\!\gg = N\!\ll\!\varepsilon^r\!\gg, \quad \text{то:} \;\; U^r \simeq NkT - Nk\theta_r/3\,, \qquad (7.29)$$

что отличается константой от классического статистического описания, где $U^r_{cl} \Rightarrow NkT$ при любых T. Для теплоемкости C_V^r из (7.28), при $T \gg \theta_r$, находим аномальное поведение, означающее наличие у нее максимума перед выходом на классический режим [11], [20]: $x = \theta_r/T = \beta k\theta_r \to 0$,

$$C_V^r = \frac{\partial U^r}{\partial T} \equiv Nk\beta^2\frac{\partial^2 \ln Z_1^r}{\partial \beta^2} \equiv Nkx^2\frac{\partial^2 \ln Z_1^r}{\partial x^2} \simeq Nk\left[1 + \frac{x^2}{45}\right], \qquad (7.30)$$

который имеет ту же “двухуровневую” природу, описанную в разделе 2. Предел $T \to \infty$ дает классический результат $C_V^r = Nk$, сразу следующий из теоремы о равнораспределении энергии (6.11). Два угла, задающих направление вектора $\mathbf{R} = R\mathbf{n}(\vartheta, \varphi)$ положения приведенной массы этой “гантели” на сфере – это две квадратичные кинетические степени свободы ротатора: $(\dot\vartheta)^2, (\dot\varphi)^2$, которые и дают в среднюю энергию вклад, равный $2(kT/2) = kT$. Тогда в общем случае, с тремя углами Эйлера, характеризующими ориентацию произвольной молекулы уже как объемного волчка [31], будет связан вклад $3(kT/2)$.

3.2 Колебания молекул

Колебания в многоатомных молекулах в гармоническом приближении можно представить как суперпозицию f нормальных колебаний $\alpha = 1 \div \mathrm{f}$ с характеристическими частотами ω_α. Число f колебательных степеней свободы у молекулы, состоящей из ℓ атомов, равно полному числу их степеней свободы 3ℓ за вычетом 5–6 поступательных и вращательных степеней свободы движения их как целого:

$$\mathrm{f} = \begin{cases} 3\ell - 5, & \text{линейная цепочка атомов, как 2-х атомная молекула;} \\ 3\ell - 6, & \text{нелинейная конфигурация атомов, 2-х, 3-х мерная.} \end{cases} \tag{7.31}$$

В первом случае подразумевается, что вращательных степеней свободы только две: вращение вокруг оси, проходящей через центры атомов, дает пренебрежимо малый вклад, так как масса атома сосредоточена в области 10^{-13} см, что в 10^5 раз меньше характерных молекулярных размеров.

Собственные значения энергии гармонического осциллятора, представляющего вклад одной нормальной моды колебаний с частотой ω_α, даются формулой (8.66) $\varepsilon^\alpha_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha$, где $\nu = 0, 1, 2, \ldots$, и его статистическая сумма, с характеристической температурой α-моды колебаний $k\theta_\alpha = \hbar\omega_\alpha$, равна:

$$Z^\alpha_1 = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\varepsilon^\alpha_\nu\right) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\hbar\omega_\alpha\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right] = \frac{e^{-y_\alpha/2}}{1 - e^{-y_\alpha}} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}(y_\alpha/2)}. \tag{7.32}$$

Колебательная статсумма всей молекулы есть тогда их произведение:

$$Z^v_1(\beta) = \prod_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} Z^\alpha_1 = \prod_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon^\alpha_\nu} = \prod_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} \left[2\,\mathrm{sh}\left(\frac{y_\alpha}{2}\right)\right]^{-1}, \quad y_\alpha = \beta\hbar\omega_\alpha = \frac{\theta_\alpha}{T} = \beta k\theta_\alpha, \tag{7.33}$$

и вклад в энергию всех колебательных степеней свободы в сумме дает:

$$\langle\!\langle\varepsilon^v\rangle\!\rangle = -\frac{\partial \ln Z^v_1}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} \ln\left(2\,\mathrm{sh}\frac{y_\alpha}{2}\right) = \sum_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2}\,\mathrm{cth}\frac{y_\alpha}{2} \equiv \sum_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} \langle\!\langle\varepsilon^v_\alpha\rangle\!\rangle, \tag{7.34}$$

где от одного осциллятора в среднюю энергию и в теплоемкость имеем:

$$(y_\alpha = y), \quad \langle\!\langle\varepsilon^v_\alpha\rangle\!\rangle = \frac{\hbar\omega_\alpha}{2}\,\mathrm{cth}\,\frac{y}{2} = \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} + \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^y - 1}, \quad \overline{c}_\alpha = \frac{\partial\langle\!\langle\varepsilon^v_\alpha\rangle\!\rangle}{\partial T} = \tag{7.35}$$

$$= ky^2\frac{\partial^2 \ln Z^\alpha_1}{\partial y^2} = k\frac{y^2\,e^y}{\left(e^y - 1\right)^2} = k\,\underbrace{\mathcal{E}(y)}, \qquad \underbrace{\mathcal{E}(y)} = \left[\frac{y/2}{\mathrm{sh}\,(y/2)}\right]^2. \tag{7.36}$$

Здесь выделен вклад нулевых колебаний $\hbar\omega_\alpha/2$, и $\mathcal{E}(y)$ – функция Эйнштейна от $y = \beta\hbar\omega_\alpha = \beta k\theta_\alpha = \theta_\alpha/T$. При низких температурах, $T \ll \theta_\alpha$, из (7.36) вновь находим, что, в согласии с законом Нернста, при $T \to 0$

$$\overline{c}_\alpha \simeq k \underbrace{y^2 e^{-|y|}}\ \xrightarrow[y\to+\infty]{} 0. \tag{7.37}$$

При высоких температурах, разлагая $\operatorname{cth} z$ при $z = y/2 \to 0$, имеем:

$$\operatorname{cth} z \simeq \frac{1}{z} + \frac{z}{3}, \quad \ll\varepsilon^v_\alpha\gg \simeq kT\left[1 + \frac{y^2}{12}\right] \xrightarrow[T\to\infty]{} kT, \quad (y \to 0), \tag{7.38}$$

$$\overline{c}_\alpha \simeq k \underbrace{\left[1 - \frac{y^2}{12}\right]} \xrightarrow[T\to\infty]{} k = \frac{k}{2} + \frac{k}{2}, \quad \text{т.е. эта теплоемкость} \tag{7.39}$$

(ср. (7.30)) стремится к своему классическому значению k *снизу*. По теореме о равнораспределении, одной осцилляторной моде отвечают *два квадратичных* слагаемых в Гамильтониане (как и для ротатора):

$$\varepsilon_\alpha(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_\alpha^2 q^2}{2}, \qquad \varepsilon^r(p_\vartheta, p_\varphi) = \frac{1}{2\mathrm{I}}\left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\vartheta}\right). \tag{7.40}$$

Экспериментально $\theta_\alpha^{CCl_4} = 1116K$, $\theta_\alpha^{H_2} = 6100K$, т.е. $\theta_\alpha^{(v)} \sim 10^3 K$, и при комнатных температурах колебательные степени свободы, по сути, заморожены. Для вращательных степеней свободы $\theta_r^{N_2} = 2,86K$, $\theta_r^{H_2} = 85,4K$, т.е. $\theta_r \leq 100K$, и те же условия отвечают уже их классической области, приводя к теплоемкости газа двухатомных молекул $C_V = 5R/2$, $\overline{c}_V = 5k/2$, необъяснимой в рамках классической статистики.

([5] §§46-50, [6] §§47-51, [13], [36])

Задачи

13.1. Исходя из одночастичного распределения Максвелла по энергии (6.30), статистического смысла понятия равновесной температуры и связи мИкропроцессов ионизации и термализации объяснить малость температуры ионизации $T_1 \simeq I_0/\ln G(I_0) \ll I_0$ по сравнению с энергией ионизации $\mathcal{J}_0 = kI_0$ (7.15) взаимными $N(N-1)/2$ столкновениями атомов.

13.2. Атомы гелия адсорбируются поверхностью металла. Найти среднее число атомов $\overline{n}_M$, адсорбированных единицей площади поверхности, при равновесном давлении P и температуре T, считая движение их по поверхности и над ней свободным, работу выхода из металла равной A, а полное число частиц фиксированным ([25] N 8.8).

13.3. Вследствие термоэлектронной эмиссии против работы выхода электрона из металла равной A в полости металла образовался равновесный электронный газ при температуре T. Считая его больцмановским идеальным газом, найти его плотность $\overline{n}_g$: а) принимая электронный газ в толще металла таким же газом с другим μ; б) считая число электронов в полости не фиксированым и задаваемым лишь условием равновесия. Возможно ли, и что означает равенство обоих полученных выражений?

13.4. Найти первый член вращательной статсуммы (7.26) как квазиклассический статинтеграл двухатомной молекулы с кинетической энергией вращения (7.40): $\varepsilon^r = I(\dot{\vartheta}^2 + (\sin\vartheta)^2\dot{\varphi}^2)/2$, $p_q = \partial\varepsilon^r/\partial\dot{q}$, $q = \vartheta, \varphi$ ([5], [6]):

$$Z_1^r \approx h^{-2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \exp\left[-\beta\varepsilon^r(p_\vartheta, p_\varphi)\right] = T/\theta_r = 1/x. \quad (7.41)$$

13.5. Найти C_V и равновесные отношения числа молекул орто- ($S = 1$) и пара- ($S = 0$) водорода H_2 при $T \ll \theta_r$ и $T \gg \theta_r$ ([5]§47, [20]V§4, [24]145).

13.6. Найти свободную $F_N(T, \ell)$ и внутреннюю $U_N(T, \ell)$ энергию, давление $P(T, z \leq \ell)$, теплоемкость $C_N(T, \ell)$ столба одноатомного идеального газа из N атомов массы m, высоты ℓ, в поле тяжести $\boldsymbol{g}$, при температуре T. Найти их предельные случаи: $mg\ell \ll kT$ и $mg\ell \gg kT$ ([24] N 41, 42)?

13.7. Найти свободную энергию $F_N(T, R)$, давление $P(T, r)$ при $r \leq R$ во вращающейся системе, и внутреннюю энергию $\widetilde{U}_N(T, R)$ и теплоемкость $\widetilde{C}_N(T, R)$ в системе покоя, для одноатомного идеального газа из N атомов массы m, равномерно вращающегося с угловой скоростью ω в центрифуге радиуса R, высоты ℓ, при температуре T ([24] N 24, 25).

13.8. Найти уравнение состояния газа в сосуде под массивным поршнем в поле тяжести, недействующем на молекулы газа. С каким термодинамическим потенциалом связана статсумма этой системы ([24] N 53, [5])?

13.9. Найти диэлектрическую проницаемость $\epsilon(T)$ больцмановского газа полярных молекул с собственным электрическим дипольным моментом d_0, помещенного во внешнее однородное электрическое поле $\boldsymbol{E}$. Исследовать случаи слабого, $d_0E/kT \ll 1$, и сильного, $d_0E/kT \gg 1$, электрического поля. Вычислить дополнительную теплоемкость, приобретаемую этим газом в слабом электрическом поле. Как изменятся эти результаты с учетом поляризуемости молекул газа: $\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \alpha\boldsymbol{E}$ ([24] N 49,50)?

13.10. Уточнить температуру ионизации $T_1 \ll I_0$ для $G(T) = \widetilde{G}T^\lambda$ в (7.18), при $\xi_0 = \ln G(I_0) \gg 1$, полагая: $\xi = \ln G(T_1) = I_0/T_1 \Rightarrow \xi_0(1-\delta)$, откуда: $\xi = \xi_0 - \lambda\ln\xi \longmapsto \xi_0\delta = \lambda\ln\xi_0 + \lambda\ln(1-\delta)$, $\delta =?$.

13.11.* Обосновать гамильтонианы (7.20), (7.40), исходя из уравнения Шредингера для двухатомной молекулы ([46, 60]). Найти приближенное значение максимума ее вращательной статсуммы (7.21) ([11]).

Лекция 8

Статистика квантовых систем

"В статистической термодинамике имеется, в сущности, лишь одна проблема: распределение заданного количества энергии E между N тождественными системами."

Эрвин Шредингер [43]

20 [10] *"Неодинаковые весы, неодинаковая мера, то и другое – мерзость перед Господом."*

Притчи Соломона [41]

Из-за отсутствия точной локализуемости в квантовой механике *тождественность* частиц может приводить к их *неразличимости*. Поэтому больцмановское приближение оказывается непригодным при низких температурах и/или высоких плотностях составляющих систему частиц, когда существенную роль начинает играть их квантовая природа. В частности, наличие у них целого или полуцелого спина связано *со свойствами симметрии* волновой функции всей системы *относительно перестановки тождественных частиц*, приводящими к уменьшению полного числа ее допустимых состояний. (Теорема Паули о связи спина со статистикой)

1 Симметрии волновых функций

Проследим это на простом примере двух частиц, могущих находиться в двух *различных одночастичных* состояниях: $\{|f\rangle\} = \{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$ с энергиями ε_f и волновыми функциями, зависящими от *координат* частиц $\mathbf{x}_1$, $\mathbf{x}_2$:

$$\langle \mathbf{x}_j | f\rangle = \psi_f(\mathbf{x}_j) \equiv \psi_f(\boldsymbol{j}), \text{ при: } \varepsilon_f = \{\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta\}, \text{ и далее: } \mathbf{x}_j \Longleftrightarrow \boldsymbol{j}. \tag{8.1}$$

При $\varepsilon_\alpha \neq \varepsilon_\beta$, $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$ для состояний *системы различи́мых* частиц с полной энергией $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$ возможны лишь **два** варианта и лишь при **обоих занятых**, по одной частице в каждом, состояниях $f = \{\alpha, \beta\}$. Т.к.

$E \neq 2\varepsilon_\alpha \neq 2\varepsilon_\beta$, то $\varphi_{E\{\alpha\beta\}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \left[\text{или } \psi_\alpha(\mathbf{1})\psi_\beta(\mathbf{2}), \text{ или } \psi_\alpha(\mathbf{2})\psi_\beta(\mathbf{1})\right]$, (8.2) или *две любые их* линейно независимые комбинации. Но для системы тождественных, лишенных индивидуальности, *неразличимых* частиц возможно *только одно* состояние: с **такой** линейной комбинацией состояний (8.2) в качестве *нормированной* волновой функции, **которая** либо симметрична φ^+_E, либо антисимметрична φ^-_E по перестановке $\hat{\mathrm{S}}\boldsymbol{j}$ этих частиц:

$$\varphi^{\pm}_{E\{\alpha\beta\}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{\underline{2}}}\left[\psi_\alpha(\mathbf{1})\psi_\beta(\mathbf{2}) \pm \psi_\alpha(\mathbf{2})\psi_\beta(\mathbf{1})\right], \quad \text{т.е.: } \Gamma_2 \longmapsto \frac{\Gamma_2}{\underline{2}}, \tag{8.3}$$

$$\text{где обе эти “}\underline{\text{двойки}}\text{”: } \underline{2} = 2! = \frac{2!}{1!1!} = C_2^{[1,1]}, \text{ и оказываются} \tag{8.4}$$

в точности найденным ранее статистическим фактором (6.17).

Пусть теперь $\varphi = \varphi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)$ – волновая функция трехмерной системы N невзаимодействующих одинаковых частиц, где $\mathbf{x}_j$ – пространственные координаты j-й частицы. В силу тождественности частиц гамильтониан $\widehat{H}_N$ идеальной системы (6.12) и его спектр $E = E_{\{\overline{\mathrm{m}}\}}$ (6.13):

$$\widehat{H}_N = \sum_{j=1}^{N} \hat{\mathrm{h}}(\boldsymbol{j}), \quad \widehat{H}_N \varphi_E(\mathbf{x}_1, .., \mathbf{x}_N) = E_{\{\overline{\mathrm{m}}\}}\varphi_E(\mathbf{x}_1, .., \mathbf{x}_N), \text{ при} \tag{8.5}$$

$$\hat{\mathrm{h}}(\boldsymbol{j})\psi_{f_j}(\boldsymbol{j}) = \varepsilon_{f_j}\psi_{f_j}(\boldsymbol{j}), \text{ где } \langle\psi_{\overline{f}_1}(\boldsymbol{j})|\psi_{\overline{f}_2}(\boldsymbol{j})\rangle = \langle\overline{f}_1|\overline{f}_2\rangle = \delta_{\overline{f}_1,\overline{f}_2}, \tag{8.6}$$

$$\text{и условии их одночастичной полноты: } \sum_{f=0}^{\infty} \psi_f(\mathbf{x})\psi^*_f(\mathbf{y}) = \delta_3(\mathbf{x}-\mathbf{y}), \tag{8.7}$$

не могут зависеть от нумерации частиц, т.е. от того, какую из них считать 1-й, 2-й и т.д. Поэтому $\widehat{H}_N$ должен быть симметричен по отношению к любым перестановкам частиц, т.е. коммутировать со всеми операторами перестановок $\hat{\mathrm{S}}$: $[\widehat{H}_N, \hat{\mathrm{S}}] = 0$. В отсутствие явления *спонтанного нарушения симметрии* всякая симметрия гамильтониана системы должна воспроизводиться симметрией его собственных состояний $\varphi_E(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)$.

Любую перестановку $\hat{\mathrm{S}}$ можно осуществить как последовательность конечного числа $\mathrm{P_S}$ парных транспозиций $\widehat{\mathcal{T}}_{ij} = \widehat{\mathcal{T}}_{ji}$, - перестановок между собой координат только i-ой и j-ой частицы: $\hat{\mathrm{S}} = \widehat{\mathcal{T}}^{(\mathrm{P_S})}_{ab} \cdots \widehat{\mathcal{T}}^{(1)}_{ij}$. Поскольку при $N > 2$ не все $N(N-1)/2$ операторов $\widehat{\mathcal{T}}_{ij}$ коммутируют[1] между собой, $[\widehat{\mathcal{T}}_{ab}, \widehat{\mathcal{T}}_{ij}] \neq 0$, для них **не** существует общей полной системы из $N!$ вырожденных собственных векторов гамильтониана $\widehat{H}_N$ [33]. Однако при $\widehat{\mathcal{T}}_{ij}\varphi = \lambda\varphi$ из $\widehat{\mathcal{T}}^2_{ij}\varphi = \lambda^2\varphi = \varphi$ следует, что $\lambda = \pm 1$, т.е. всегда есть одна из **двух**, аналогичных (8.3), собственных функций, <u>*общая для всех*</u> $\widehat{\mathcal{T}}_{ij}$, а

[1]При: $\widehat{\mathcal{T}}_{12} \overset{1}{\sqcap} \overset{2}{\odot} \overset{3}{\triangle} = \overset{1}{\odot} \overset{2}{\sqcap} \overset{3}{\triangle}$, имеем: $\left[\widehat{\mathcal{T}}_{13}\widehat{\mathcal{T}}_{12} - \widehat{\mathcal{T}}_{12}\widehat{\mathcal{T}}_{13}\right] \overset{1}{\sqcap} \overset{2}{\odot} \overset{3}{\triangle} = \overset{1}{\triangle} \overset{2}{\sqcap} \overset{3}{\odot} - \overset{1}{\odot} \overset{2}{\triangle} \overset{3}{\sqcap} \neq 0$.

значит <u>*и для любых*</u> $\widehat{\mathrm{S}}$: если $\widehat{\mathcal{T}}_{ij}\varphi^+ = \varphi^+$, то волновая функция полностью симметрична, и $\widehat{\mathrm{S}}\varphi^+ = \varphi^+$; если же $\widehat{\mathcal{T}}_{ij}\varphi^- = -\varphi^-$, то волновая функция полностью антисимметрична, и $\widehat{\mathrm{S}}\varphi^- = (-1)^{\mathrm{P_S}}\varphi^-$. Т.к. $[\widehat{H}_N, \widehat{\mathrm{S}}] = 0$, эти свойства симметрии не меняются с течением времени и $\mathrm{P_S}$ - интеграл движения. Указанные две возможности приводят к двум типам статистики: статистика Бозе – Эйнштейна отвечает состояниям с симметричными волновыми функциями φ^+, а статистика Ферми – Дирака отвечает состояниям с антисимметричными волновыми функциями φ^-. Запишем волновую функцию (8.3) в таком дискретном f_j представлении:

$$\varphi^{\pm}_{E\{\alpha\beta\}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \widehat{\sum_{\{f_j\}_1^2 \equiv \{f_1,f_2\} \in \{\overline{f}_k\}_1^2 \equiv \{\alpha,\beta\}}} \Phi^{\pm}_{E\{\alpha\beta\}}(f_1,f_2)\, \psi_{f_1}(\mathbf{x}_1)\psi_{f_2}(\mathbf{x}_2), \tag{8.8}$$

где: $\Phi^{\pm}_{E\{\alpha\beta\}}(f_1,f_2) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\delta_{f_1\alpha}\delta_{f_2\beta} \pm \delta_{f_2\alpha}\delta_{f_1\beta}\right]$, и есть тогда сумма по (8.9)

перестановкам: $\Phi^{\pm}_{E\{\alpha\beta\}}(f_1,f_2) = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}}}}\Big|_{[n_{\overline{f}_k}]} (-1)^{\mathrm{Ps}(1\mp1)/2}\, \widehat{\mathrm{S}}_{f_j}\, \delta_{f_1\overline{f}_1}\delta_{f_2\overline{f}_2}$. (8.10)

Заметим, что и в (8.8), и в (8.11) перестановку координат $\{\mathbf{x}_j\}_1^N$ всегда можно заменить перестановкой индексов $\{f_j\}_1^N$ состояний j-х частиц, тогда как в (8.10) сумма по престановкам этих индексов состояний j-х частиц эквивалентна сумме по перестановкам индексов $\{\overline{f}_k\}_1^2 \equiv \{\alpha,\beta\}$ доступных им олночастияных состояний: $\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^2 \mapsto \{\widehat{\mathrm{S}}\overline{f}_k\}_1^2$. Но так бывает *не всегда*. Если обе частицы находятся в одном и том же одночастичном состоянии, например, $\overline{f}_1 = \alpha$ при полной энергии системы $E = 2\varepsilon_\alpha$, то:

$$\varphi^{+}_{E\{\alpha\alpha\}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \psi_\alpha(\mathbf{x}_1)\psi_\alpha(\mathbf{x}_2) = \widehat{\sum_{\{f_j\}_1^2 \in \{\overline{f}_k\}_1^2}} \Phi^{+}_{E\{\alpha\alpha\}}(f_1,f_2)\, \psi_{f_1}(\mathbf{x}_1)\psi_{f_2}(\mathbf{x}_2), \tag{8.11}$$

где $\Phi^{+}_{E\{\alpha\alpha\}}(f_1,f_2) = \delta_{f_1\alpha}\delta_{f_2\alpha} \equiv \delta_{f_1\overline{f}_1}\delta_{f_2\overline{f}_1}$ симметрична без перестановок. (8.12)

Тогда перестановка $\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^2$ индексов f_j **не дает** нового состояния, а перестановка $\{\widehat{\mathrm{S}}\overline{f}_k\}_1^2$ для одного индекса $\overline{f}_k \Rightarrow \overline{f}_1$ вовсе **невозможна**. Т.е. интересующее нас число различных, неэквивалентных, незавосимых перестановок в случае (8.10) равно 2, а в случае (8.12) равно 1, а потому и ниже всегда совпадает именно с числом **неэквивалентных** перестановок индексов $\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N$ – лишь между **разными группами** доступных им одночастичных состояний с индексами $\{\overline{f}_k\}_1^s$. Т.е., потеряв возможность различать, нумеровать и упорядочивать частицы по их координатам $\mathbf{x}_j$, мы реализуем оставшуюся возможность – различать, нумеровать и упорядочивать лишь квантовые числа $\overline{f}$ и энергии $\varepsilon_{\overline{f}}$ доступных им одночастичных состояний используя для этого **далее**

2 Представление чисел заполнения

Обобщение конструкции (8.3) на случай N невзаимодействующих частиц, чьи состояния $\{|f_j\rangle\}_1^N$ занимают, очевидно одновременно не более $s \leq N$ *индивидуальных одночастичных состояний* $\{|\overline{f}_k\rangle\}_1^s$, т.е. $\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s$, упорядоченных, напрмер, по возрастанию их энергий $\varepsilon_{\overline{f}_k} \in (0, E)$ как $\ell \prec k$, т.е. $\overline{f}_\ell \prec \overline{f}_k$ при $\varepsilon_{\overline{f}_\ell} < \varepsilon_{\overline{f}_k}$, состоит в аналогичном переходе от волновой функции $\varphi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}}(\mathbf{x}_1, .., \mathbf{x}_N)$ вида (8.3) непрерывного координатного $\mathbf{x}_j$- представления к дискретному $f_j \rightleftharpoons \overline{f}_k$- представлению в базисе, построенном из *независимых произведений* одночастичных волновых функций подходящей полной ортонормированной системы одночастичных состояний $\psi_{\overline{f}_k}(\mathbf{x}_j)$ (8.6), (8.7) [37] ($\widehat{\sum}$ только по $\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s$):

$$\varphi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}}(\mathbf{x}_1, .., \mathbf{x}_N) = \widehat{\sum_{\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s}} \Phi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}}(\{f_j\}_1^N)\, \psi_{f_1}(\mathbf{x}_1) \cdots \psi_{f_N}(\mathbf{x}_N), \text{ т.е.:} \quad (8.13)$$

$$\Phi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}}(\{f_j\}_1^N) = \int \psi^*_{f_1}(\mathbf{x}_1) \cdots \psi^*_{f_N}(\mathbf{x}_N)\, \varphi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}}(\mathbf{x}_1 \ldots \mathbf{x}_N) d^3\mathrm{x}_1 \cdots d^3\mathrm{x}_N. \quad (8.14)$$

Здесь $f_j = (\mathbf{p}_j, \sigma_j)$- (квази) *дискретный* индекс квантовых чисел $\overline{f}_k$ волновой функции $\psi_{f_j}(\mathbf{x}_j)$ одночастичного состояния $|\overline{f}_k\rangle$, занятого j- ой частицей при $f_j = \overline{f}_k$, т.е. при наличии $\delta_{f_j, \overline{f}_k}$ в $\Phi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}}(\{f_j\}_1^N)$- как волновой функции всей системы в этом дискретном f_j- представлении, аккумулирующей в себе таким образом все установленные выше свойства симметрии по индексам f_j. Функция $\Phi^{+}_{E\{\overline{f}_k\}}(\{..f_i..f_j..\}_1^N)$ симметрична по перестановке $\{f_i, f_j\}$ любой пары индексов для системы бозонов, а $\Phi^{-}_{E\{\overline{f}_k\}}([..f_i..f_j..]_1^N)$ полностью антисимметрична по перестановке $[f_i, f_j]$ любой пары индексов и потому обращается в нуль при их совпадении, в соответствии с принципом Паули для системы фермионов: $\widehat{\mathcal{T}}_{ij}\Phi^{\pm}_E = \pm\Phi^{\pm}_E$.

Согласно (6.13), (6.14), *избыточный набор* $\{f_j\}_{j=1}^N$ квантовых чисел $f_j(\hookleftarrow m_j)$ состояний отдельных j-ых частиц *не задает* чистое мИкросостояние $[\overline{\mathrm{m}}]$ всей системы. Из-за известной из (6.15) одинаковости наборов значений квантовых чисел $\{f_j\}_1^N \equiv \{\overline{f}_k\}_1^s$, т.е. $\{\varepsilon_{f_j}\}_1^N \equiv \{\varepsilon_{\overline{f}_k}\}_1^s$, с $1 \leq k \leq s \leq N$, доступных каждой из N тождественных частиц идеальной системы, ее волновая функция f_j- представления $\Phi^{\pm}_E$ (8.14) вида (8.9), (8.10), (8.12) может зависеть на самом деле только от, вообще говоря, *бесконечного* набора квантовых чисел как *чисел заполнения* $[\overline{\mathrm{m}}] \Rightarrow [n_f]_{f=0}^{\infty}$ – *заселенностей* каждого из отдельных невырожденных одночастичных состояний $|\overline{f}_k\rangle \Rightarrow |\overline{f}\rangle = |f\rangle$ **полной** системы (8.7) с одночастичной энергией ε_f, *фиксируемых* лишь *вышеописанными свойствами* ее *симметрии* и мИкроусловиями (6.16) на полное число частиц N и, возможно, еще на полную энергию E этого мИкросостояния, заданными теперь в виде:

$$N = \sum_{j=1}^{N} 1 = \sum_{k=1}^{s} n_{\overline{f}_k} \Rightarrow \sum_{f} n_f \equiv \mathcal{N}[n_f], \quad (\text{ср. (8.19) ниже}) \tag{8.15}$$

$$E = E_{[\mathrm{m}]} = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{f_j} = \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_{\overline{f}_k} n_{\overline{f}_k} \Rightarrow \sum_{f} \varepsilon_f n_f \equiv \mathcal{E}[n_f], \quad \left(\rightleftharpoons [n_f],\, \{\overline{f}_k\}_1^s\right). \tag{8.16}$$

Здесь числа $\{n_{\overline{f}_k}\}_{k=1}^s \geq 1 \Rightarrow [n_f]_{f=0}^{\infty} \geq 0$ показывают, сколко раз *отдельное невырожденное одночастичное* <u>*состояние*</u> $\{\overline{f}_k\}_{k=1}^s \Rightarrow \{f\}_{f=0}^{\infty}$ встречается в данном *фиксированном* наборе состояяний $\{f_j\}_{j=1}^N$ различных j- ых <u>частиц</u>, причем вклад **незанятых** состояний с $n_f = 0$ в последних суммах по **полному** набору $\{f\}_0^{\infty}$ состояний (8.7) автоматически **исчезает**. Функционал $\mathcal{N}[n_f]$ заведомо взаимно неоднозначен. Тогда как взаимная однозначность функционала $\mathcal{E}[n_f]$, как соответствия любого E с $[n_f]$ предполагает еще взаимную иррациональность различных значений ε_f и наличие среди них сколь угодно малых величин.

Для ферми - статистики, в силу принципа Паули $s \equiv N$: у антисимметричной Φ_E^- в (8.8)–(8.14) все $\{f_j\}_1^N \rightleftharpoons \{\overline{f}_k\}_1^N$ должны быть различными. Какое-либо состояние $\overline{f}_k$ встречается в этом наборе только один раз и его заселенность $n_{\overline{f}_k} = 1$. Т.е. для любого f: $n_f = 0, 1$. Такие частицы имеют полуцелый спин нечетно кратный $\hbar/2$ и называются фермионами.

Для бозе - статистики $1 \leq s \leq N$, т.к. для симметричной волновой функции Φ_E^+ в (8.8)–(8.14) в наборе $\{f_j\}_1^N \rightleftharpoons \{\overline{f}_k\}_1^s$ может совпадать любое число состояний $\{f_j\}_1^N \mapsto \overline{f}_k$, т.е. $\overline{f}_k$ может встретиться в этом наборе $n_{\overline{f}_k} = 1, 2, \ldots, N$ раз, а $\forall\, f$ заселенность может быть любой: $n_f = 0, 1, 2, \ldots$. Такие частицы имеют целый спин кратный $\hbar$ и называются бозонами.

Непосредственное обобщение (8.10), (8.12) для волновой функции дискретного представления (8.14), с заданными $\mathcal{N}[n_f] = N$ и $\mathcal{E}[n_f] = E$, и с четностью $\mathrm{P_S}$ перестановок $\widehat{\mathrm{S}} f_j$ при $\{\overline{f}_\ell\}_1^N \equiv \{\overline{f}_k\}_1^s$, имеет вид:

$$\Phi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}_1^s}(\{f_j\}_1^N) = \frac{\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}}{\sqrt{C[n_f]}} \widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}} f_j\}_1^N}}}\Bigg|_{[n_{\overline{f}_k}]} (-1)^{\mathrm{P_S}(1\mp 1)/2}\, \widehat{\mathrm{S}}_{f_j} \prod_{\ell=1}^{N} \left\{\delta_{f_\ell, \overline{f}_\ell}\right\}, \quad \text{т.е.:} \tag{8.17}$$

$$\Phi^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}_1^s}(\{f_j\}_1^N) = \frac{\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}}{\sqrt{C[n_f]}} \Upsilon^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}_1^s}[n_f], \quad \text{чьи} \neq 0 \text{ компоненты в базисе (8.6)} \tag{8.18}$$

$$\Upsilon^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}_1^s}[n_f] \equiv \Upsilon^{\pm}_{E\{\overline{f}_k\}_1^s}[n_0, n_1, ..n_{\overline{f}_1}, ..n_{\overline{f}_s}, ..n_f, ..] \Rightarrow [\pm 1] \quad \text{для заданных} \tag{8.19}$$

наборов $\{f_j\}_1^N$ и $\{\overline{f}_k\}_1^s$, а $\widehat{\widehat{\sum}}$ есть сумма лишь **неэквивалентных** перестановок $\{\widehat{\mathrm{S}} f_j\}_1^N$

среди N **состояний** различных j- ых частиц, распределяемых по s раличным группам **разных** одночастичных состояний $\{\overline{f}_k\}_1^s$ с $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$ элементами (состояниями) в каждой.

Заданный набор $\{f_j\}_1^N$ состояний отдельных j- ых частиц однозначно определяет набор допустимых одночастичных состояний $\{\overline{f}_k\}_1^s$ и систему их чисел заполнения $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$. Обратно же, при заданной системе $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$, подчиненной теперь только условию (8.15), соответствующий набор $\{f_j\}_1^N$ определен лишь с точностью до известного уже числа (6.17) (с $k \mapsto \overline{f}_k$), имеющего здесь, однако, совершенно иной смысл! Действительно:

Поскольку из набора как множества элементов $\{f_j\}_1^N$ *состояний* N отдельных j- ых частиц $n_{\overline{f}_1}$ элементов (*состояний*) равны $\overline{f}_1$, $n_{\overline{f}_k}$ элементов (*состояний*) равны $\overline{f}_k$ и т.д. с $k = 1 \div s$, то **любое** распределение этих N *состояний* (элементов) $\{f_j\}_1^N$ по s группам $\{\overline{f}_k\}_1^s$ с $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$ элементами *(состояниями)* в каждой приводит к **той же** системе чисел заполнения $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$. Т.е. эта система $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$ определяет набор состояний $\{f_j\}_1^N$ с точностью до *независимых, неэквивалентных перестановок* N элементов (*состояний!*) по s группам из $[n_{\overline{f}_k}]_1^s$ *состояний* (элементов) в каждой, а потому число всех возможных наборов $\{f_j\}_1^N$, отвечающих данной системе заселенностей $[n_{\overline{f}_k}]_{k=1}^s \Rightarrow [n_f]_{f=0}^\infty$ и равно [37] числу этих перестановок, как и в (8.10), (8.12) определяющему также и константу нормировки в (8.17), (8.18):

$$C[n_f] = \widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s}}} \Big|_{[n_{\overline{f}_k}]_{k=1}^s} 1 \Longrightarrow \widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N \in \{f\}_0^\infty}}} \Big|_{[n_f]_{f=0}^\infty} 1 = \tag{8.20}$$

$$= \frac{N!}{\prod\limits_{k=1}^{s} \left(n_{\overline{f}_k}!\right)} \Rightarrow \frac{N!}{\prod\limits_{f=0}^{\infty} (n_f!)} \equiv C_N^{[n_f]}, \text{ т.к. у незанятых состояний } 0! = 1, \tag{8.21}$$

где из полного числа $N!$ перестановок N элементов $\{f_j\}_1^N$ необходимо исключить все $\prod\limits_{k=1}^{s} \left(n_{\overline{f}_k}!\right)$ перестановок одинаковых элементов внутри каждой из s групп $\{\overline{f}_k\}_1^s$, а учет незанятых состояний уже никак не изменит этот результат. Т.е. в базисе $\{f_j\}_1^N$ квантовых чисел состояний отдельных частиц каждое *мИкросостояние* всей системы (8.15), (8.16), заданное лишь набором квантовых чисел заполнения $[n_{\overline{f}_k}]_1^s \Rightarrow [n_f]_0^\infty$, оказывается *вырождено* с кратностью[2] вырождения (8.21) = (6.17) как статистическим весом *мАкросостояния* (8.15), (8.16). Потому в (6.13), (6.14) *оно* и **не задается** однозначно этим набором квантовых чисел $\{f_j\}_1^N (\hookleftarrow \{m_j\}_1^N)$.

[2]См. (3.30), (5.16) и *Замечание* II после (6.18).

Для заданного набора одночастичных состояний и чисел их заполнения $\{\overline{f}_k\}_1^s \rightleftharpoons [n_{\overline{f}_k}]_1^s$ волновая функция $\Phi_E^{\pm}$ (8.18) идеальной системы несет информацию только о ее симметрии, а координатная функция φ_E^- (8.13), (8.17) ферми-системы в обозначениях (8.1) есть просто нормированный определитель (8.23), для $N = 2$ равный (8.3) (со знаком [−]):

$$\varphi^-_{E\{\overline{f}_k\}_1^N}(\mathbf{1},\ldots,\boldsymbol{N})\Big|_{\left[n_{\overline{f}_k}\right]} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \widehat{\sum_{\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^N}} \epsilon_{f_1\cdots f_N} \psi_{f_1}(\mathbf{1}) \cdots \psi_{f_N}(\boldsymbol{N}) \equiv \tag{8.22}$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \det||\psi_{\overline{f}_k}(\boldsymbol{j})|| \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N}}}\Big|_{\left[n_{\overline{f}_k}\right]} (-1)^{\mathrm{Ps}}\, \widehat{\mathrm{S}}_{f_j}\, \psi_{f_1}(\mathbf{1}) \cdots \psi_{f_N}(\boldsymbol{N}), \tag{8.23}$$

$$\text{где: } C[n_f] \Rightarrow N!,\quad \Phi^-_{E\{\overline{f}_k\}_1^N}(\{f_j\}_1^N) = \frac{\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}}{\sqrt{N!}} \Upsilon^-_{E[n_f]}(\{f_j\}_1^N) \Rightarrow \frac{\epsilon_{f_1\cdots f_N}}{\sqrt{N!}}, \tag{8.24}$$

а $\epsilon_{f_1\cdots f_N}$- единичный полностью антисимметричный тензор ранга N (8.75), ($\epsilon_{1\cdots N} = 1$ в основном состоянии (8.24)), и $\widehat{\mathrm{S}}_{f_j}$- тот же оператор перестановки *состояний* $\{f_j\}_{j=1}^N$ различных j-ых частиц между разными *доступными им одночастичными состояниями* $\{\overline{f}_k\}_{k=1}^N$. Точнее (ср. (8.19)):

$$\Upsilon^-_{E[n_f]}(\{f_j\}_1^N) = \widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N}}}\Big|_{\left[n_{\overline{f}_k}\right]} (-1)^{\mathrm{Ps}}\, \widehat{\mathrm{S}}_{f_j} \prod_{\ell=1}^{N} \left\{\delta_{f_\ell,\overline{f}_\ell}\right\} \equiv \det\left\|\delta_{f_j,\overline{f}_k}\right\| = \tag{8.25}$$

$$= \epsilon_{\overline{f}_1\cdots\overline{f}_N}\, \epsilon_{f_1\cdots f_N},\ \text{где}\ \ \epsilon_{\overline{f}_1\cdots\overline{f}_N} \Rightarrow 1 \text{ для упорядоченного набора } \{\overline{f}_k\}_{k=1}^N. \tag{8.26}$$

$$\text{Для бозонов: } \varphi^+_{E\{\overline{f}_k\}_1^s}(\mathbf{1},\ldots,\boldsymbol{N})\Big|_{\left[n_{\overline{f}_k}\right]} = \frac{1}{\sqrt{C[n_f]}} \mathrm{perm}\,||\psi_{\overline{f}_k}(\boldsymbol{j})||,\ \text{где: при} \tag{8.27}$$

$$s = N,\ C[n_f] = N!;\quad s = N-1,\ C[n_f] = N!/2;\quad s = 1,\ C[n_f] = 1. \tag{8.28}$$

Т.е. для заданного N и E как набора одночастичных состояний и чисел их заполнения $\{\overline{f}_k\}_1^s \rightleftharpoons [n_{\overline{f}_k}]$ сумма (8.13) **всегда** сведется к сумме по перестановкам вида (8.23), (8.27).

С учетом ортонормированности (8.6), волновая функция $\Upsilon_E^{\pm}[n_f]$ (8.18) нормирована уже *в представлении чисел заполнения* множителем $\sqrt{C[n_f]}$. Он обеспечивает **сохранение нормы** *и скалярного произведения* при **перестройке** *независимых* суммирований **по всем** состояниям *различных частиц в базисе* $\{|f_j\rangle\}_{j=1}^N$ **к сумме по** *зависимым* в силу (8.15) т.е. $\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}$ *заселенностям* $\{n_f\}_{f=0}^{\infty}$ *разных одночастичных состояний* $\{|f\rangle\}_{f=0}^{\infty}$.

Такие суммы возникают в **общих** Фурье - представлениях типа (8.13) – уже для произвольных N- частичных **состояний** типа волновых пакетов, **не связанных** более условием (8.16), т.е. **не имеющих** определенной энергии $E = \mathcal{E}[n_f]$ и стало быть определенной системы $\{\overline{f}_k\}_1^s \rightleftharpoons [n_{\overline{f}_k}]$:

$$\varphi(\mathbf{x}_1 \ldots \mathbf{x}_N) = \sum_{\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s \in \{f\}_0^{\infty}} \Phi(f_1 \ldots f_N)\, \psi_{f_1}(\mathbf{x}_1) \cdots \psi_{f_N}(\mathbf{x}_N). \tag{8.29}$$

Поскольку вклад *незанятых* состояний с $n_f = 0$ все равно *всюду автоматически исчезает*, введение заселенностей n_f позволяет представить и эти наиболее общие конечнократные суммы по $f_j \in \{f\}_{f=0}^{\infty}$ - **по всем**, *произвольным*, ограниченным лишь условием (8.15) **различным наборам** $\{\overline{f}_k\}_1^s$ из $s \le N$ *различных занятых* одночастичных состояний $\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s \in \{f\}_{f=0}^{\infty}$, *с произвольной теперь энергией* E (8.16), в виде бесконечнократных сумм (8.32) по $\{n_f\}$ из их **полного** набора (8.7) с $\{f\}_{f=0}^{\infty} \ni \{f_j\}_1^N$ (и про s и $\{\overline{f}_k\}_1^s$ теперь можно забыть). Тогда для скалярного произведения состояний (8.29), с учетом одночастичной ортогональности (8.6) и наличия только $\delta_{f_j,\overline{f}_k}$ в представлениях (8.17) – (8.19) имеем:

$$(\varphi_1,\varphi_2) \Longrightarrow (\Phi_1,\Phi_2) \equiv \sum_{\{f_j\}_1^N \in \{\overline{f}_k\}_1^s \in \{f\}_0^{\infty}} \Phi_1^*(f_1\dots f_N)\,\Phi_2(f_1\dots f_N) = \tag{8.30}$$

$$= \sum_{\{f_j\}_1^N \in \{f\}_0^{\infty}} \frac{1}{\sqrt{C[n_f]}}\,\Upsilon_1^*[n_f]\,\frac{1}{\sqrt{C[n_f]}}\,\Upsilon_2[n_f]\,\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]} \Longrightarrow (\Upsilon_1,\Upsilon_2) \stackrel{\text{def}}{=\!=} \tag{8.31}$$

$$= \sum_{n_0=0}\sum_{n_1=0}\cdots\sum_{n_\infty=0}\Upsilon_1^*[n_f]\Upsilon_2[n_f]\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]} \equiv \prod_{f=0}^{\infty}\left\{\sum_{n_f=0}\right\}\Upsilon_1^*[n_f]\Upsilon_2[n_f]\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]} \equiv \tag{8.32}$$

$$\equiv \sum_{\{n_f\}}\Upsilon_1^*[n_f]\,\Upsilon_2[n_f]\,\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]} \Longleftarrow \sum_{\{n_f\}}\Upsilon_1^*[n_f]\,\Upsilon_2[n_f]\,\frac{\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}}{C[n_f]}\,\widehat{\widehat{\sum_{\{\hat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N}}}\Big|_{[n_f]}1, \tag{8.33}$$

$$\text{где: } \sum_{\{f_j\}_1^N \in \{f\}_0^{\infty}} \Longleftrightarrow \sum_{\{n_f\}}\,\widehat{\widehat{\sum_{\{\hat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N}}}\Big|_{[n_f]},\ \text{ и } \widehat{\widehat{\sum_{\{\hat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N}}}\Big|_{[n_f]}1 \Rightarrow C[n_f] = \frac{N!}{\prod\limits_f (n_f!)} \equiv C_N^{[n_f]}, \tag{8.34}$$

Первое соотношение (8.34) представляет перестройку независимых суммирований по состояниям отдельных j-ых частиц $\{f_j\}_1^N \in \{f\}_0^{\infty}$ в (8.30), (8.31) в суммирование по независимым перестановкам $\{\hat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N$ состояний при фиксированных заселенностях $[n_f]$ с последующим суммированием по *всем возможным разным системам чисел заполнения* $\{n_f\}$. Поскольку произведение функций $\Upsilon_1^*[n_f]\Upsilon_2[n_f]$ (8.17) – (8.19), (8.25) для фиксированной системы заселенностей $[n_f]$ уже симметрично по любым перестановкам[3], оно выносится из под их суммы при этом переходе от (8.31) к (8.33). Суммирование 1-иц в (8.34) по *различным мИкроконфигурациям* $\{\hat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N$, отличающимся перестановками *состояний* между их *различными* группами $\{\overline{f}_k\}_1^s \mapsto \{f\}_0^{\infty}$ дает в сответствии с (8.20), (8.21) ту же самую константу нормировки как полное число таких *независимых неэквивалентных* перестановок приводя в итоге (8.33) к (8.32).

[3]Из (8.17)–(8.19) очевидно, что оно вовсе не зависит и от самих значений полной энргии E.

3 Большая статсумма квантовой системы

Как след статистического оператора (4.23), каноническая статсумма не зависит от выбора представления. Тогда, в представлении (8.29), с учетом (8.6), (8.15)–(8.19), следуя (8.30)–(8.34), можно вновь воспроизвести (6.18) как *ее определение* (6.14) для набора квантовых чисел $[\overline{\mathrm{m}}] \Rightarrow [n_f]$:

$$Z_N = Tr\left\{e^{-\beta\widehat{H}}\right\} = \sum_{[\overline{\mathrm{m}}]} \exp\left(-\beta E_{[\overline{\mathrm{m}}]}\right) \underbrace{\langle[\overline{\mathrm{m}}]|[\overline{\mathrm{m}}]\rangle} = \sum_{\varphi} \langle\varphi|e^{-\beta\widehat{H}}|\varphi\rangle = \tag{8.35}$$

$$= \sum_{\{f_1\cdots f_N\}\in\{f\}_0^\infty} \langle\Phi(f_1\dots f_N)|\exp\left(-\beta\sum_{j=1}^N \varepsilon_{f_j}\right)|\Phi(f_1\dots f_N)\rangle = \tag{8.36}$$

$$= \sum_{\{f_j\}_1^N\in\{f\}_0^\infty} \exp\left(-\beta\sum_{j=1}^N \varepsilon_{f_j}\right)\frac{\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}}{C[n_f]}\Upsilon^*[n_f]\Upsilon[n_f] = \left[(6.18),\ f_j \hookleftarrow m_j\ \right] \tag{8.37}$$

$$= \sum_{\{n_f\}} \exp\left(-\beta\sum_f \varepsilon_f n_f\right)\frac{\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}}{C[n_f]}\widehat{\widehat{\sum_{\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N}}}\Big|_{[n_f]}1 = \sum_{\{n_f\}}\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]}\prod_f e^{-\beta\varepsilon_f n_f} \equiv \tag{8.38}$$

$$\equiv \sum_{\{n_f\}} \exp\left(-\beta\mathcal{E}[n_f]\right)\underbrace{1}\delta_{N,\mathcal{N}[n_f]} = Z_N \equiv (6.14) \equiv (8.35)\ \text{для}\ \ [\overline{\mathrm{m}}] \equiv [n_f], \tag{8.39}$$

где (8.39) = (8.37) $\Rightarrow$ **совпадает** с (6.18), т.к. согласно (8.17) – (8.19), (8.25) отличные от нуля квадраты компонент $\Upsilon^*[n_f]\Upsilon[n_f] = |\Upsilon[n_f]|^2 \equiv 1$. Вычисление следа (8.35) *по всем* значениям $E = \mathcal{E}[n_f]$ (8.16), благодаря диагональности гамильтониана, сводится к суммированию в (8.39) *по всем* допустимым лишь условием (8.15) *значениям* чисел заполнения в наборах $\{n_f\}$, одинаковым для всех одночастичных состояний $|f\rangle$. Сумма (8.20) по перестановкам $\{\widehat{\mathrm{S}}f_j\}_1^N$ состояний частиц в (8.38) вновь дает константу нормировки[4] (8.21), (8.34), $C[n_f] = C_N^{[n_f]}$, из (8.18), (8.33).

Так как полное число частиц $\mathcal{N}[n_f] = N$ в мИкросостояниях (8.15) остается фиксированным, заселенности $\{n_f\}$ в (8.39) *не являются независимыми* индексами суммирования, и точная каноническая статсумма

[4]Сводясь к комбинаторной задаче (5.15)–(5.16) и Замечанию II об определении *кратности вырождения квантового мИкросостояния* (8.15), (8.16) как статистического веса типа (3.30) *мАкросостояния* (8.15), (8.16) – суть числа (8.21) представляющих *его* мИкросостояний в мИкроканоническом ансамбле систем с заданной (8.16)=(6.16) полной энергией и числом N (8.15) *одинаковых* частиц при фиксированных заселенностях $[n_f]$ их различных одночастичных состояний $|f\rangle$. Если сами состояния $|f\rangle$ невырождены: $g(\varepsilon_f) = 1$, $\varepsilon_{f'} \neq \varepsilon_f$, и $\forall\,\{n_f\} \neq \{n'_f\}$: $\sum_f (n_f - n'_f)\varepsilon_f \neq 0$, то и *мИкросостояния* всей системы с энергией $E_{[\overline{\mathrm{m}}]} = \mathcal{E}[n_f]$ в (8.39)=(6.18) будут невырождены: $G(\mathcal{E}[n_f]) \mapsto 1$. Переход от набора чисел $\{n_f\}$ в (8.38) к состояниям f_j различных частиц в (8.37), а затем и как состояниям *различимых частиц* $[\overline{\mathrm{m}}] \mapsto \{f_j\}$ в (6.20) вновь "оживляет" в (8.54) $\Rightarrow$ (6.19) эту сумму по перестановкам *состояний* (8.21), (8.34) [7] (т.2) как ту же кратность вырождения: $G(\mathcal{E}[n_f]) \mapsto C[n_f] = C_N^{[n_f]}$.

(8.38), (8.39) по этим мИкросостояниям не факторизуется, что исключает возможность ее точного вычисления в общем виде. Эту трудность можно легко обойти переходом к большому каноническому ансамблю.

Согласно (5.10), большую статистическую сумму такой системы при $\zeta = \exp(\beta\mu)$ можно записать как:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_f\}} \exp\left[-\beta \sum_f (\varepsilon_f - \mu) n_f\right] \delta_{N, \sum\limits_f n_f}. \qquad (8.40)$$

Поскольку ограничение на число частиц теперь снято, как $\sum\limits_f n_f \equiv \mathcal{N}[n_f]$ в (8.40), оно может принимать любые значения, и суммирования по различным n_f, в отличие от (8.39), выполняются *совершенно независимо*. **Тогда** вся большая статсумма примет вид произведения:

$$Q = \sum_{\{n_f\}} \exp\left[-\beta \sum_f (\varepsilon_f - \mu) n_f\right] = \prod_f \left\{ \sum_{n_f=0} \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu) n_f\right] \right\} = \prod_f Q_f, \quad (8.41)$$

$$Q_f = \sum_{n_f=0} \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu) n_f\right] = \sum_{n_f=0} \left(e^{\beta\mu}\right)^{n_f} \exp\left[-\beta E_f(n_f)\right], \qquad (8.42)$$

каждый сомножитель Q_f которого есть сам по себе большая статсумма (5.6), относящаяся[5] уже *к отдельному невырожденному одночастичному* **состоянию** $|f\rangle$, заселенному переменным числом n_f частиц с энергиями ε_f, т.е. с полной энергией $E_f(n_f) = \varepsilon_f n_f$ и **имеющему** теперь смысл *отдельной термодинамической подсистемы, находящейся в термическом и в химическом равновесии с остальными частицами системы – в других одночастичных состояниях* $|f'\rangle$ с энергиями $\varepsilon_{f'} \neq \varepsilon_f$.

Для Ферми-системы $n_f = 0, 1$, и большая одноуровневая статсумма (8.42) по этим n_f частицам в одночастичном состоянии $|f\rangle$ с энергией ε_f:

$$Q_f^F = \sum_{n_f=0}^{1} \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu) n_f\right] = 1 + \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu)\right]. \qquad (8.43)$$

Для Бозе-системы $n_f = 0, 1, 2, \ldots$, и потому одноуровневая статсумма:

$$Q_f^B = \sum_{n_f=0}^{\infty} \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu) n_f\right] = \frac{1}{1 - \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu)\right]}. \qquad (8.44)$$

<u>*Дискретный*</u> параметр $\eta = +1$ для Бозе- и $\eta = -1$ для Ферми-системы позволяет записать большие статсуммы (8.41) – (8.44) единым образом:

$$\ln Q_f^{(\eta)} = \ln\Big(1 - \eta \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_f - \mu\right)\right]\Big)^{-\eta}, \text{ и } Q \Rightarrow Q_\eta = \prod_f Q_f^{(\eta)}. \quad (8.45)$$

[5] Вместо отдельной частицы для больцмановской канонической статсуммы (6.20).

Согласно (5.33), последняя величина определяет большой термодинамический потенциал J и давление P в идеальной квантовой системе как:

$$-J(T,V,\mu) = PV = kT\ln Q_\eta = kT\sum_f \ln Q_f^{(\eta)}. \qquad (8.46)$$

4 Статистика Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака

Формулы (8.41), (8.42) легко превратить в большие канонические распределения вида (5.5). Вероятность мИкросостояния $[\overline{\mathrm{m}}]$ идеальной квантовой мАкросистемы с заданным набором квантовых чисел $[\overline{\mathrm{m}}] = [n_f]$ факторизуется в произведение (5.13) одноуровневых вероятностей[6]:

$$1 = \sum_{\{n_f\}} \mathrm{W}[n_f], \quad \text{где: } \mathrm{W}[n_f] = \frac{1}{Q}\exp\Big[-\beta\Big(\mathcal{E}[n_f] - \mu\mathcal{N}[n_f]\Big)\Big] = \qquad (8.47)$$

$$= \frac{1}{Q}\exp\left[-\beta\sum_f(\varepsilon_f - \mu)n_f\right] \equiv \prod_f w_{n_f}, \quad \text{а, т.к. } Q = Q_\eta = \prod_f Q_f^{(\eta)}, \qquad (8.48)$$

$$\text{то} \quad \sum_{n_f=0} w_{n_f} = 1, \quad \text{где} \quad w_{n_f} = \frac{1}{Q_f^{(\eta)}}\exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu)n_f\right] \qquad (8.49)$$

есть вероятность того, что отдельное невырожденное состояние $|f\rangle$ с одночастичной энергией ε_f при равновесной температуре $kT = 1/\beta$ заселено n_f частицами, с полной энергией $E_f(n_f) = \varepsilon_f n_f$. Тогда **средняя** заселенность **этого** состояния по (5.35):

$$\ll n_\eta(\varepsilon_f)\gg \equiv \ll n_f^\eta\gg = \sum_{n_f=0} n_f w_{n_f} \equiv \left(\frac{\partial\ln Q_f^{(\eta)}}{\partial(\beta\mu)}\right)_\beta. \qquad (8.50)$$

Подставляя в (8.50) выражения (8.43), (8.44) или (8.45), найдем распределение Ферми – Дирака и распределение Бозе – Эйнштейна в виде:

$$\ll n_f^\eta\gg = \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon_f - \mu)\right] - \eta} = \left\{\begin{matrix} \ll n_{\text{Ф–Д}}^{\eta=-1}(\varepsilon_f)\gg \\ \ll n_{\text{Б–Э}}^{\eta=+1}(\varepsilon_f)\gg \end{matrix}\right\} = \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon_f - \mu)\right] \pm 1}, \qquad (8.51)$$

$$\text{где тогда из (8.45):} \quad \ln Q_f^{(\eta)} = \ln\Big(1 + \eta\ll n_f^\eta\gg\Big)^\eta. \qquad (8.52)$$

То есть различие в квантовых свойствах частиц, составляющих бозе- или ферми-систему, приводит лишь к аддитивной **единице** с разными знаками в знаменателях квантовых распределений: к $+1$ – для системы фермионов с полуцелым спином; и к -1 – для системы бозонов с целым спином. В условиях, когда этой **единицей** можно пренебречь: при

[6]Вместо одночастичных вероятностей (6.32) в больцмановском приближении.

$\exp(-\beta\mu) \gg 1$ для $\varepsilon_f > 0$, получим независящее от квантовой природы частиц распределение Максвелла – Больцмана, формально – с $\eta = 0$:

$$\ll n_{\text{Б–Э}}^{\text{Ф–Д}}(\varepsilon_f) \gg \underset{\eta=0}{\longmapsto} \ll n_{\text{М–Б}}^{\eta=0}(\varepsilon_f) \gg = \exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu)\right] \ll 1. \qquad (8.53)$$

Из (8.38) явно видна природа непоследовательности этого – больцмановского приближения. Оно предполагает **замену** отвечающего перестановке *частиц* фактора $C[n_f] \longmapsto N!$ в знаменателе (8.38) при сохранении отвечающего перестановке *состояний* фактора $C[n_f] = C_N^{[n_f]}$ в числителе (8.38), где $\forall f$: $n_f \in \{n_0 \div n_\infty\} \leq N$, **учитывающую** тождественность *частиц без учета их статистики*, что и приводит по формуле полинома Ньютона[7] к канонической статсумме (6.19), (6.20) (ср. с (5.39)):

$$Z_N \Longrightarrow \frac{1}{N!} \sum_{\{n_f\}} \delta_{N, \sum\limits_f n_f} \exp\left(-\beta \sum_f \varepsilon_f n_f\right) C_N^{[n_f]} \equiv \frac{1}{N!} \left(\sum_f e^{-\beta\varepsilon_f}\right)^N \equiv \qquad (8.54)$$

$$\equiv \sum_{\{n_f\}} \delta_{N, \sum\limits_f n_f} \prod_f \left\{ \frac{\left(e^{-\beta\varepsilon_f}\right)^{n_f}}{n_f!} \right\} \Longleftarrow \sum_{\{n_f\}} \delta_{N, \sum\limits_f n_f} \prod_f \left\{ \mathcal{Z}_{n_f}(\beta, \varepsilon_f) \right\} \equiv Z_N, \qquad (8.55)$$

$$\text{где: } \mathcal{Z}_{n_f}(\beta, \varepsilon_f) = \begin{cases} e^{-\beta\varepsilon_f n_f}, & \text{тождественные, неразличимые (8.38);} \\ \dfrac{e^{-\beta\varepsilon_f n_f}}{n_f!}, & \text{тождественные, различимые (8.54).} \end{cases} \qquad (8.56)$$

Т.е. идеальный квантовый газ N частиц представлен *большим ансамблем* (5.15) и *Замечания II* из одночастичных f- состояний с энергиями ε_f как ансамблем находящихся в этих состояниях n_f- частичных подсистем с полными энергиями $E_f(n_f) = \varepsilon_f n_f$. При этом вклад одноуровневых канонических статсумм $\mathcal{Z}_{n_f}(\beta, \varepsilon_f)$ (8.56) в полную каноническую статсумму идеального газа Z_N (8.38) ⇒ (8.55) от n_f *неразличимых частиц* с энергиями ε_f есть $e^{-\beta\varepsilon_f n_f} \equiv (e^{-\beta\varepsilon_f})^{n_f}$, а вклад от n_f *различимых частиц*, которые можно пронумеровать и переставлять, есть $e^{-\beta\varepsilon_f n_f}/(n_f!)$, где этот появившийся $n_f!$ в $\mathcal{Z}_{n_f}^B(\beta, \varepsilon_f)$ без иных кратностей по формуле полинома Ньютона генерирует аналогичный $N!$ в Z_N (8.55) ⇒ (8.54). Вклады незанятых состояний с $n_f = 0$ в любом случае всюду исчезают.

Распределения Ф-Д ($\eta = -1$), Б-Э ($\eta = 1$), М-Б ($\eta = 0$) (8.51), (8.53) позволяют вычислять наблюдаемые величины плотности числа частиц $\overline{n}_\eta$ и внутренней энергии U_η идеальной системы как средние от (8.15), (8.16):

$$V\overline{n}_\eta \equiv \ll N \gg = \sum_f \ll n_\eta(\varepsilon_f) \gg, \quad U_\eta \equiv \ll E \gg = \sum_f \varepsilon_f \ll n_\eta(\varepsilon_f) \gg. \qquad (8.57)$$

---

[7] В биноме при $f = 1, 2$ имеем: $\sum\limits_{n_1=0}^{\infty} \sum\limits_{n_2=0}^{\infty} C_N^{[n_1,n_2]} \delta_{N,n_1+n_2} a_1^{n_1} a_2^{n_2} = (a_1 + a_2)^N$, $C_N^{[n_1,n_2]} = \dfrac{N!}{n_1! n_2!}$.
Тогда как при $f = 0 \div \infty$ получаем: $\left(\sum\limits_f a_f\right)^N = \sum\limits_{\{n_f\}} C_N^{[n_f]} \delta_{N, \sum_f n_f} \prod\limits_f (a_f)^{n_f}$, где $a_f = e^{-\beta\varepsilon_f}$.

5 Гармонический осциллятор в представлении чисел заполнения

Проиллюстрируем понятие чисел заполнения (заселенностей) на примере задачи об одномерном гармоническом осцилляторе. Квантовый гамильтониан $\widehat{H}_1$ для осциллятора (7.40):

$$\widehat{H}_1 = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\widehat{q}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dq^2} + \frac{m\omega^2}{2}q^2, \tag{8.58}$$

введением безразмерной координаты $\xi = (m\omega/\hbar)^{1/2} q$ приводит стационарное уравнение Шредингера к дифференциальному уравнению

$$\widehat{H}_1\Psi = \epsilon\Psi, \ \longmapsto \ \frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right)\Psi = \epsilon\Psi, \tag{8.59}$$

которое можно тождественно представить в виде

$\dfrac{\hbar\omega}{2}\left[\left(-\dfrac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(\dfrac{d}{d\xi} + \xi\right) + \left(\dfrac{d}{d\xi}\,\xi - \xi\dfrac{d}{d\xi}\right)\right]\Psi = \epsilon\Psi$, и вводя лестничные

операторы $\left.\begin{matrix} a \\ a^+ \end{matrix}\right\} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi \pm \dfrac{d}{d\xi}\right)$ с учетом их коммутаторов

$$\left[a, a^+\right] \equiv aa^+ - a^+a = \left[\frac{d}{d\xi}, \xi\right] = \frac{d}{d\xi}\,\xi - \xi\frac{d}{d\xi} = 1, \ \ [a, a] = \left[a^+, a^+\right] = 0, \tag{8.60}$$

записать его как $\widehat{H}_1\Psi = \hbar\omega\left(a^+a + \dfrac{1}{2}\right)\Psi \equiv \left(\hbar\omega\, a^+a + \epsilon_0\right)\Psi = \epsilon\Psi, \quad (8.61)$

т.е. с гамильтонианом в нормальной форме через понижающий a и сопряженный ему повышающий a^+ операторы при $\langle a^+a\rangle \geq 0$ и энергию основного тогда состояния $\epsilon_0 = \hbar\omega/2$ (зависимость от массы m исчезла).

Чтобы найти собственные векторы и спектр энергии ϵ_n, определим основное состояние (вакуум) $|\,0\rangle$, в соответствии с (8.61), как состояние, аннигилируемое понижающим оператором a, что дает простое дифференциальное уравнение для волновой функции в ξ- представлении:

$$a\,|\,0\rangle = 0, \ \text{т.е.} \ \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\Psi_0(\xi) = 0, \ \ \langle\xi\,|\,0\rangle = \Psi_0(\xi) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \tag{8.62}$$

В силу коммутационных соотношений (8.60) любой вектор $|n\rangle$ состояния с собственным значением ϵ_n получается путем последовательного применения к вакууму (8.62) повышающего оператора “рождения” a^+:

$$|n\rangle = c_n\left(a^+\right)^n|\,0\rangle,$$

где c_n обеспечивают единичную нормировку *любого вектора* $|n\rangle$. Действительно, из (8.60) явствует, что при $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

$$\left[a\,,\left(a^+\right)^n\right] = \sum_{i=1}^{n}\left(a^+\right)^{i-1}\left[a, a^+\right]\left(a^+\right)^{n-i} \Longrightarrow n\left(a^+\right)^{n-1}, \quad \text{откуда}$$

$$1 = \langle n|n\rangle = |c_n|^2\langle 0|\,(a)^n\left(a^+\right)^n|0\rangle = |c_n|^2\langle 0|\,(a)^{n-1}\,a\left(a^+\right)^n|0\rangle =$$

$$= |c_n|^2\langle 0|\,(a)^{n-1}\left[\left(a^+\right)^n a + n\left(a^+\right)^{n-1}\right]|0\rangle = \frac{n\,|c_n|^2}{|c_{n-1}|^2}\langle n-1|n-1\rangle,$$

$$\text{т.е.} \quad |c_n|^2 = \frac{1}{n}|c_{n-1}|^2 = \frac{1}{n(n-1)}|c_{n-2}|^2 = \cdots = \frac{1}{n!}|c_0|^2 = \frac{1}{n!}.$$

Таким образом, действие операторов a^+ и a определяется уравнениями

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^+\right)^n|0\rangle = \frac{a^+}{\sqrt{n}}|n-1\rangle, \quad \text{то есть} \tag{8.63}$$

$$a^+|n-1\rangle = \sqrt{n}|n\rangle \quad \text{и} \quad a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a\,|0\rangle = 0, \tag{8.64}$$

$$\left(\text{т.к.} \;\; \langle n-1|a|n\rangle = \sqrt{n}\langle n|n\rangle\right), \;\; \text{откуда:} \;\; a^+a\,|n\rangle = n\,|n\rangle\,, \tag{8.65}$$

то есть $\hat{\mathrm{n}} = a^+a$ есть <u>эрмитов оператор</u> с собственными значениями, равными n, т.е. является оператором номера n состояния осциллятора и определяет <u>все</u> собственные значения ϵ_n задачи (8.59), (8.61) как

$$\hbar\omega\left(a^+a + \frac{1}{2}\right)|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle, \quad \text{где} \quad \epsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{8.66}$$

есть спектр энергий осциллятора, а $n = 0, 1, 2, \ldots$ – индекс соответствующего уровня энергии, и был использован ранее в (7.32).

Представление чисел заполнения, или представление вторичного квантования, основано на следующей интерпретации операторов (8.64), (8.65). Состояние $|0_f\rangle$ есть вакуум f- того осциллятора, действием на который оператором a_f^+ получается *одночастичное* состояние $|1_f\rangle$ с одночастичной же энергией $\varepsilon_f = \hbar\omega_f$. Оператор a_f уничтожает это состояние $|1_f\rangle$:

$$a_f\,|0_f\rangle = 0, \quad a_f^+\,|0_f\rangle = |1_f\rangle\,, \quad a_f\,|1_f\rangle = |0_f\rangle\,, \quad \langle n_f|m_{f'}\rangle = \delta_{ff'}\delta_{nm}. \tag{8.67}$$

Состояние, задаваемое вектором $|\ldots n_f \ldots n_k \ldots\rangle$, тогда есть состояние с $n_f = 0, 1, 2, \ldots$ частицами с энергией $\varepsilon_f = \hbar\omega_f$ *каждая*, $n_k = 0, 1, 2, \ldots$ частицами с энергией $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$ *каждая* и т.д., а оператор $\hat{\mathrm{n}}_f \equiv a_f^+a_f$ тогда есть *оператор числа частиц в состоянии* f: $\hat{\mathrm{n}}_f\,|\ldots n_f \ldots\rangle = n_f\,|\ldots n_f \ldots\rangle$, т.е. его заселенности. Таким образом, n_f *частицам* на f- том одночастичном уровне ε_f сопоставляется n_f- тый *уровень* квантового осциллятора с частотой ω_f. Соответствующие операторы a_f^+ и a_f подчиняются теперь коммутационным соотношениям вида (8.60) над общим вакуумом $|0\rangle$:

$$|0\rangle = \prod_f |0_f\rangle\,, \qquad \left[a_f, a^+_{f'}\right] = \delta_{ff'}, \quad \left[a_f, a_{f'}\right] = \left[a^+_f, a^+_{f'}\right] = 0 \qquad (8.68)$$

и интерпретируются как бозе-операторы соответственно рождения и уничтожения одной частицы в состоянии с квантовыми числами f, $\varepsilon_f = \hbar\omega_f$.

Для системы фермионов также можно ввести операторы рождения b^+_f и уничтожения b_f с аналогичной (8.64), (8.67) интерпретацией и свойствами, обусловленными теперь *антисимметричностью волновой функции* (8.22), то есть принципом Паули. Упорядочим ее *числа заполнения* $\{n_f\} = 0 \div 1$ как $n_k \prec n_f$ (n_k предшествует n_f) при $k \prec f$ для $\varepsilon_k < \varepsilon_f$. Тогда обобщение (8.64) и (8.67) с использованием вместо коммутатора (8.60) антикоммутатора $\{a, b\} = ab + ba$ дает, что: $b_f\,|0_f\rangle = 0$,

$$\left\{b_f, b^+_{f'}\right\} = \delta_{ff'}, \quad \left\{b_f, b_{f'}\right\} = \left\{b^+_f, b^+_{f'}\right\} = 0, \quad \text{т.е.} \;\; b^2_f = (b^+_f)^2 = 0, \qquad (8.69)$$

$$b^+_f\,|\ldots n_k \ldots n_f \ldots\rangle = \sqrt{1-n_f}\,(-1)^{\sum\limits_{k<f} n_k}\,|\ldots n_k \ldots n_f + 1, \ldots\rangle\,, \qquad (8.70)$$

$$b_f\,|\ldots n_k \ldots n_f \ldots\rangle = \sqrt{n_f}\,(-1)^{\sum\limits_{k<f} n_k}\,|\ldots n_k \ldots n_f - 1, \ldots\rangle\,. \qquad (8.71)$$

Из (8.70) видно, что, в соответствии с принципом Паули, если состояние занято фермионом: $n_f = 1$, то $b^+_f\,|\ldots 1_f \ldots\rangle = 0$. Операторы числа частиц в состоянии f теперь есть $\hat{\mathrm{n}}^{(+)}_f = a^+_f a_f$ или $\hat{\mathrm{n}}^{(-)}_f = b^+_f b_f$, а одноуровневые ферми- и бозе- гамильтонианы соответственно равны:

$$H^F_f = \varepsilon_f\left(b^+_f b_f - \frac{1}{2}\right), \quad H^B_f = \varepsilon_f\left(a^+_f a_f + \frac{1}{2}\right), \quad H^{(\eta)}_f = \varepsilon_f\left(\hat{\mathrm{n}}^{(\eta)}_f + \frac{\eta}{2}\right). \;(8.72)$$

Гамильтониан системы N невзаимодействующих частиц (8.6) в представлении чисел заполнения, согласно (8.16), есть тогда сумма таких индивидуальных, одноуровневых, моночастотных гамильтонианов (8.72) за возможным вычетом суммы E_0 энергий их основных состояний:

$$\widehat{H} - E_0 = \sum_f H^{(\eta)}_f - E^{(\eta)}_0 = \sum_f \varepsilon_f \hat{\mathrm{n}}^{(\eta)}_f, \qquad E^{(\eta)}_0 = \eta \sum_f \frac{\varepsilon_f}{2} \equiv \pm \sum_f \frac{\hbar\omega_f}{2}. \;(8.73)$$

([5] §34,35,63,64, [6] §§40,53-55, [7], [33], [36], [43], [48], [49])

Задачи

14.1. Показать, что одна фиксированная компонента волновой функции (8.13), (8.18) идеальной системы N бозонов $\Phi^+_E(f_1 \ldots f_N) = 1/\sqrt{C[n_f]}$ (см. (8.9), (8.17), (8.27) [perm – перманент], [14, 38, 35, 46, 48].)

14.2. Используя (8.63), найти волновую функцию φ^+ идеальной системы N тождественных бозонов в представлении вторичного квантования и

проверить в нем условие нормировки (8.30), (8.33) ([14, 38, 35, 46, 48].)
14.3. Найти энтропию идеальных квантовых газов, как функцию *средних* чисел заполнения ([5] §34,35,63, [6] §40,55, [10], [24] N 130). Изменится ли ее выражение для неравновесного случая (3.66) и для газа М-Б (8.53)?

$$S\left(\langle\!\langle n_f^\eta\rangle\!\rangle\right) = k\sum_f\left[\eta\left(1+\eta\,\langle\!\langle n_f^\eta\rangle\!\rangle\right)\ln\left(1+\eta\,\langle\!\langle n_f^\eta\rangle\!\rangle\right) - \langle\!\langle n_f^\eta\rangle\!\rangle\ln\langle\!\langle n_f^\eta\rangle\!\rangle\right]. \quad (8.74)$$

14.4. Доказать, что для единичного полностью антисимметричного тензора N-го ранга (8.25) $\epsilon_{f_1\cdots f_N}\longmapsto\epsilon_{k_1\cdots k_N}$, имеют место тождества:

$$\sum_{k_1=1}^{N}\cdots\sum_{k_N=1}^{N}\epsilon_{k_1\cdots k_N}\epsilon_{k_1\cdots k_N} = N!, \qquad \sum_{k_2=1}^{N}\cdots\sum_{k_N=1}^{N}\epsilon_{k_1k_2\cdots k_N}\epsilon_{j_1k_2\cdots k_N} = (N-1)!\delta_{k_1j_1},$$

$$\sum_{k_3=1}^{N}\cdots\sum_{k_N=1}^{N}\epsilon_{k_1k_2k_3\cdots k_N}\epsilon_{j_1j_2k_3\cdots k_N} = (N-2)!\left(\delta_{k_1j_1}\delta_{k_2j_2}-\delta_{k_1j_2}\delta_{k_2j_1}\right). \quad (8.75)$$

14.5. С помощью (8.75) найти вид диагональных матричных элементов одно- и двухчастичных операторов по N- фермионным состояниям (8.22), где сумма идет лишь по занятым одночастичным состояниям ([33, 46]):

$$\left\langle\varphi_{EN}^{-}\left|\sum_{\mathrm{a}=1}^{N}\widehat{\mathrm{h}}(\mathbf{a})\right|\varphi_{EN}^{-}\right\rangle = \sum_{k=1}^{N}\langle\lambda_k|\widehat{\mathrm{h}}|\lambda_k\rangle\equiv\sum_{\lambda}n_\lambda\langle\lambda|\widehat{\mathrm{h}}|\lambda\rangle, \quad (8.76)$$

$$\left\langle\varphi_{EN}^{-}\left|\sum_{1=\mathrm{a}}^{N}\sum_{\neq\mathrm{b}=1}^{N}\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{a},\mathbf{b})\right|\varphi_{EN}^{-}\right\rangle = \sum_{\lambda}\sum_{\gamma}n_\lambda n_\gamma\left[\langle\lambda,\gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda,\gamma\rangle - \langle\lambda,\gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\gamma,\lambda\rangle\right] =$$

$$= \sum_{k=1}^{N}\sum_{r=1}^{N}\left[\langle\lambda_k,\lambda_r|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda_k,\lambda_r\rangle - \langle\lambda_k,\lambda_r|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda_r,\lambda_k\rangle\right], \quad \text{где:} \quad (8.77)$$

$$\langle\lambda|\widehat{\mathrm{h}}|\gamma\rangle = \int d^3\mathbf{1}\,\psi_\lambda^*(\mathbf{1})\,\widehat{\mathrm{h}}(\mathbf{1})\,\psi_\gamma(\mathbf{1}), \quad (8.78)$$

$$\langle\lambda,\gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\zeta,\nu\rangle = \int d^3\mathbf{1}\int d^3\mathbf{2}\,\psi_\lambda^*(\mathbf{1})\psi_\gamma^*(\mathbf{2})\,\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2})\,\psi_\zeta(\mathbf{1})\psi_\nu(\mathbf{2}). \quad (8.79)$$

14.6. Доказать, что (ср. (10.9), (10.10), (10.45), (12.43), (13.11), (13.53), (14.46), (14.48), (14.90)) для любого целого j, любой гладкой функции $\mathcal{D}(\varepsilon)$ и

$$\gamma(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon}d\varpi\mathcal{D}(\varpi), \quad \mathrm{Y}_\gamma^{[j]}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon}d\varepsilon_j\int_0^{\varepsilon_j}d\varepsilon_{j-1}\cdots\int_0^{\varepsilon_2}d\varepsilon_1\gamma(\varepsilon_1)\equiv\mathrm{Y}_{\mathcal{D}}^{[j+1]}(\varepsilon): \quad (8.80)$$

$$-J_\eta^T(\mu) = \int_0^{\infty}d\varepsilon\gamma(\varepsilon)\langle\!\langle n_\eta(\varepsilon)\rangle\!\rangle = \left(\frac{\partial}{\partial\mu}\right)^j\int_0^{\infty}d\varepsilon\mathrm{Y}_\gamma^{[j]}(\varepsilon)\langle\!\langle n_\eta(\varepsilon)\rangle\!\rangle, \quad \text{где} \quad (8.81)$$

$$\mathrm{Y}_\gamma^{[j]}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon}d\varpi\gamma(\varpi)\frac{(\varepsilon-\varpi)^{j-1}}{(j-1)!} = \int_0^{\varepsilon}d\varpi\mathcal{D}(\varpi)\frac{(\varepsilon-\varpi)^j}{j!} = \mathrm{Y}_{\mathcal{D}}^{[j+1]}(\varepsilon). \quad (8.82)$$

В d-мерии (12.36)–(12.44): $\gamma(\varepsilon,V_\mathrm{d})\equiv V_\mathrm{d}\dfrac{g_sB_\mathrm{d}}{h^\mathrm{d}}p^\mathrm{d}(\varepsilon)\mapsto\dfrac{A_\lambda}{\lambda}\varepsilon^\lambda$, где (8.83)

$\varepsilon(p)\mapsto ap^\ell$, $\lambda=\dfrac{\mathrm{d}}{\ell}$, откуда $\mathcal{D}(\varepsilon)\mapsto\mathcal{D}_\lambda(\varepsilon)=A_\lambda\varepsilon^{\lambda-1}$, $PV\mapsto\dfrac{U}{\lambda}$. (8.84)

Лекция 9

Флуктуации термодинамических величин

Итак, три *различных* статистических ансамбля: мИкроканонический, канонический и большой канонический, соответствуют *разным* фиксированным мАкроскопическим условиям, заданным различными наборами мАкропараметров, определяющих в равновесии различные термодинамические потенциалы: $S(E,V,N)$, $F(T,V,N)$, $J(T,V,\mu)$ соответственно. Покажем теперь, что в действительности можно забыть об этих ограничениях, поскольку результаты расчета термодинамических величин при использовании каждого из трех методов оказываются неразличимо близкими, и выбирать тот или иной ансамбль можно, руководствуясь только *удобством практических вычислений.* Т.е. имеет место полная

1 Эквивалентность равновесных ансамблей

Причина эквивалентности ансамблей – в малости отклонений мАкровеличин от их средних значений, т.е. в малости флуктуаций в равновесном состоянии. Так, если в мИкроканоническом ансамбле энергия $E = \overline{E}$ системы фиксирована, то в каноническом ансамбле она может быть любой, хотя мАкроскопически система в равновесии характеризуется средним значением $\ll E \gg$ (4.33). Однако для достаточно *большой системы* вероятность найти в ансамбле *ее копию* в состоянии с энергией вдали от $\ll E \gg$ будет ничтожно мала. Так что подавляющее большинство *ее копий* в каноническом (и большом каноническом) ансамбле группируется по энергии в окрестности этого среднего значения, совпадающего с колоссальной точностью с наиболее вероятным значением $\ll E \gg = \overline{E}$ (4.44). То же самое относится и к среднему числу частиц $\ll N \gg = \overline{N}$ в равновесной системе в большом каноническом ансамбле при условии, что $N \gg 1$.

2 Флуктуации энергии

Действительно, используя каноническое распределение (4.42), с учетом (4.40) для энергии $U(\beta, V, N)$ (4.39) (где: $-kT^2\partial/\partial T = \partial/\partial\beta$) имеем:

$$Z_N(\beta, V) = \sum_m e^{-\beta E_m}, \quad U(\beta, V, N) = \ll E \gg \equiv \sum_m w_m E_m = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)_V, \tag{9.1}$$

$$D_2(E) \equiv \ll (\Delta E)^2 \gg \equiv \ll (E - \ll E \gg)^2 \gg = \ll E^2 \gg - (\ll E \gg)^2 = \tag{9.2}$$

$$= \frac{1}{Z_N}\left(\frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2}\right)_V - \frac{1}{Z_N^2}\left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta}\right)_V^2 \equiv \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} = -\left(\frac{\partial \ll E \gg}{\partial \beta}\right)_V = kT^2 C_V. \tag{9.3}$$

Формулы (9.2), (9.3) выражают флукткацию энергии как ее абсолютную дисперсию $D_2(E)$ через измеряемую величину теплоемкости $C_V \simeq kN$. Относительная дисперсия при $\ll E \gg \simeq C_V T$ тогда равна:

$$\sigma_2(E) \equiv \frac{\sqrt{D_2(E)}}{\ll E \gg} \approx \sqrt{\frac{k}{C_V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1, \tag{9.4}$$

т.е. для систем с $N \gg 1$ относительная флуктуация мала, поскольку как $\ll E \gg \sim N$, так и $C_V \sim N$, а $\sigma_2(E) \sim 1/\sqrt{N} \longrightarrow 0$ при $N \to \infty$ (ср. (4.45)).

3 Флуктуации полного числа частиц

Метод большого канонического ансамбля (5.5), (5.6) примени́м также к системам с фиксированным числом частиц $\overline{N}$, которое должно тогда совпадать с $\ll N \gg$. Найдем флуктуации N в большом ансамбле, используя задаваемое им выражение для вероятности найти в системе N частиц:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N \exp(\gamma N), \quad \text{и} \quad 1 = \sum_{N=0}^{\infty} \widetilde{w}(N), \quad \widetilde{w}(N) = \frac{Z_N}{Q}\exp(\gamma N). \tag{9.5}$$

Т.е. (ср. (5.33)–(5.35)), аналогично (9.1), при $\gamma = \beta\mu$, $J = -PV$ находим:

$$\ll N \gg \equiv \sum_{N=0}^{\infty} N \widetilde{w}(N) \Longrightarrow \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \gamma}\right)_{T,V} = \tag{9.6}$$

$$= \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} \Longleftarrow V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T \equiv V\overline{n}(T, \mu). \tag{9.7}$$

Флуктуацией N будем также называть дисперсию – среднеквадратичное отклонение N от его среднего значения, то есть, как и выше в (9.2)

$$D_2(N) \equiv \ll (\Delta N)^2 \gg = \ll (N - \ll N \gg)^2 \gg = \ll N^2 \gg - (\ll N \gg)^2 \Rightarrow \tag{9.8}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial\gamma^2}\right)_{T,V} - \left(\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial\gamma}\right)^2_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial\gamma^2}\right)_{T,V} = \frac{1}{\beta^2}\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial\mu^2}\right)_{T,V} \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial\langle\!\langle N\rangle\!\rangle}{\partial\gamma}\right)_{T,V} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle\!\langle N\rangle\!\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = kTV\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial\mu}\right)_T \Leftarrow \langle\!\langle(\Delta N)^2\rangle\!\rangle, \quad (9.9)$$

в силу (9.7). Три интенсивных параметра T, P, μ являются зависимыми, согласно уравнению Гиббса-Дюгема: $\mu = \mu(T,P)$, или (5.34) $P = P(T,\mu)$, а, по уравнению состояния в виде (5.35), $\overline{n} = \overline{n}(T,\mu) = \overline{n}(T,P)$ связаны между собой и три интенсивных величины $T, P, \overline{n}$, поэтому:

$$\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial\mu}\right)_T = \left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_T\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\right)_T \equiv \overline{n}\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\right)_T = \overline{n}^2 K_T, \quad (9.10)$$

$$\text{так как, при } \overline{n} \equiv \frac{N}{V}: \quad K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{1}{\overline{n}}\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\right)_T, \quad (9.11)$$

есть изотермическая сжимаемость. Так что (сравни с (9.36)):

$$\langle\!\langle(\Delta N)^2\rangle\!\rangle = kT\left(\frac{\partial\langle\!\langle N\rangle\!\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \overline{n}^2 kTVK_T \equiv (\langle\!\langle N\rangle\!\rangle)^2\,\frac{kTK_T}{V}. \quad (9.12)$$

Тогда аналогичная (9.4) относительная флуктуация также стремится к нулю в **трд. прд.**, когда N, $V \to \infty$, и $kT/V \Rightarrow P/N$ (при $PV = NkT$):

$$\sigma_2(N) \equiv \sqrt{\frac{\langle\!\langle(\Delta N)^2\rangle\!\rangle}{(\langle\!\langle N\rangle\!\rangle)^2}} = \sqrt{\frac{kTK_T}{V}} \equiv \left(\frac{\partial(kT/V)}{\partial P}\right)^{1/2}_{T,N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0. \quad (9.13)$$

Малость $\sigma_2(N)$ означает, что определяющий большую статсумму ряд $Q(\zeta) = \sum\limits_{N=0}^{\infty}\zeta^N Z_N$ содержит (ср. (5.39)) максимальный член с $\widetilde{w}(\overline{N}) \approx 1$ из (9.5), дающий основной вклад, существенно превышающий вклады остальных N, выделяя в этой сумме <u>*слагаемое*</u> с наиболее вероятным (оно же среднее) значением числа частиц в системе $\langle\!\langle N\rangle\!\rangle = \overline{N} \gg 1$, для <u>*которого*</u> $F = J + \overline{N}\mu$. Условие этого максимума задает химпотенциал μ:

$$\frac{\partial\widetilde{w}(N)}{\partial N} = 0, \mapsto, \left(\frac{\partial\left(e^{\beta\mu N}Z_N\right)}{\partial N}\right)_{T,V,\mu} = 0, \quad \mu = -kT\,\frac{\partial\ln Z_N}{\partial N} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}. \quad (9.14)$$

Вычислим контурный интеграл (5.11) по $\zeta = \exp(\beta\mu)$, определяющий каноническую статсумму Z_N через большую статсумму $Q(\zeta) = \exp(-\beta J)$, используя метод перевала в комплексной плоскости μ при $N \gg 1$:

$$e^{-\beta F} = Z_N = \frac{1}{2\pi i}\oint\limits_C \frac{Q(\zeta)}{\zeta^{N+1}}\,d\zeta = \frac{\beta}{2\pi i}\oint\limits_{\widetilde{C}} d\mu\,\exp\left\{-\beta\left[J(T,V,\mu) + N\mu\right]\right\}. \quad (9.15)$$

Седловая точка задается обращением в нуль первой производной от функции в показателе экспоненты: $\partial(J+N\mu)/\partial\mu = 0$, или $N = -\partial J/\partial\mu$. Сравнив последнее с определением $\ll N \gg = -\partial J/\partial\mu$, видим, что в этом приближении $N \Rightarrow \ll N \gg$, а $Z_N \propto \exp(-\beta F)$, где вновь $F = J + N\mu$ есть свободная энергия системы.

Флуктуации N не всегда бывают малыми. Так, вблизи *критической точки* фазового перехода в критическую фазу сжимаемость газа неограниченно возрастает, следовательно, неограниченно растут и флуктуации числа частиц и объема (9.12), (9.36). Другой контрпример дают

4 Флуктуации ферми- и бозе- чисел заполнения

Согласно (8.49), вероятность того, что на уровне $|f\rangle$ с одночастичной энергией ε_f находится n_f частиц с полной энергией $E_f(n_f) = \varepsilon_f n_f$, равна:

$$w_{n_f} = \frac{1}{Q_f}\exp\left[-\beta(E_f(n_f) - \mu n_f)\right] = \frac{1}{Q_f}\exp\left[-\beta(\varepsilon_f - \mu)n_f\right]. \qquad (9.16)$$

Эти выражения означают, что n_f частиц в каждом невырожденном одночастичном состоянии $|f\rangle$ с энергией ε_f образуют квазинезависимую подсистему, находящуюся в термическом и химическом равновесии с остальными частицами системы, как с термостатом, и потому подчиняются большому канононическому распределению (5.5), (5.6). Флуктуации чисел заполнения n_f, как и среднее (8.50), можно, аналогично (9.8), (9.9), выразить через производные $\ln Q_f^{(\eta)}$ по $\gamma = \beta\mu$. Так как, согласно (8.50):

$$\ll n_f^\eta \gg \equiv \ll n_\eta(\varepsilon_f) \gg = \left(\frac{\partial \ln Q_f^{(\eta)}}{\partial\gamma}\right)_\beta = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_f - \gamma} - \eta}, \quad \text{то имеем:} \qquad (9.17)$$

$$D_2^{(\eta)}(n_f) \equiv \ll (\Delta n_f^\eta)^2 \gg = \ll (n_f)^2 \gg - \left(\ll n_f^\eta \gg\right)^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Q_f^{(\eta)}}{\partial\gamma^2}\right)_\beta, \qquad (9.18)$$

$$\text{т.е.:}\ \ D_2^{(\eta)}(n_f) = \frac{\partial \ll n_f^\eta \gg}{\partial\gamma} = \ll n_f^\eta \gg \left(1 + \eta \ll n_f^\eta \gg\right), \quad \eta = \pm 1 = \begin{cases}\text{БЭ}\\ \text{ФД}\end{cases}, \qquad (9.19)$$

где $\dfrac{\partial}{\partial\gamma}\dfrac{1}{(e^{\beta\varepsilon-\gamma} - \eta)} = \dfrac{e^{\beta\varepsilon-\gamma} - \eta + \eta}{(e^{\beta\varepsilon-\gamma} - \eta)^2}$. Для статистики М-Б $\eta = 0$.

Тогда относительные **флуктуации** заселенностей $\ll n_f^\eta \gg$ с $\eta = \pm 1$ равны:

$$\sigma_2^\eta(n_f) = \sqrt{\frac{D_2^{(\eta)}(n_f)}{\left(\ll n_f^\eta \gg\right)^2}} = \sqrt{\frac{1}{\ll n_f^\eta \gg} + \eta} \equiv \sqrt{e^{\beta(\varepsilon_f - \mu_\eta(T))}} \underset{\varepsilon_0 = 0}{\longmapsto} \sqrt{e^{-\beta\mu_\eta(T)}}, \quad (9.20)$$

$$\text{или: } \sigma_2^{\mathrm{F}-}(n_f) = \sqrt{\frac{1}{\ll n_f^- \gg} - 1}, \qquad \sigma_2^{\mathrm{B}+}(n_f) = \sqrt{\frac{1}{\ll n_f^+ \gg} + 1}, \tag{9.21}$$

и **их** поведение при стремлении $T \to +0$, $\beta \to +\infty$, к основным состояниям $f = 0$, $\varepsilon_0 = 0$, у ферми- и бозе- систем будет в принципе разным.
В ферми-системе: $0 \le \ll n_f^- \gg \le 1$, $D_2^-(n_f) = \ll n_f^- \gg \left(1 - \ll n_f^- \gg\right) \le 1/4$. Тогда для состояний с $0 \le \varepsilon_f < \mu_{\mathrm{F}}^-(0)$ флуктуации вообще отсутствуют: $\sigma_2^{\mathrm{F}}(n_f) \to 0$, и в (9.17)–(9.21) $\ll n_f^- \gg|_{T=0} \to 1$, что означает полную детерминированность, тогда как для $\varepsilon_f > \mu_{\mathrm{F}}^-(0)$ имеем $\ll n_f^- \gg \to 0$ и $\sigma_2^{\mathrm{F}}(n_f) \to \infty$.
В бозе-системе: $\mu_{\mathrm{B}}^+(T) \le 0$, т.к. $\ll n_0^+ \gg > 0$, и при $T \to 0$ флуктуации $D_2^+(n_f) = \ll n_f^+ \gg \left(1 + \ll n_f^+ \gg\right)$ могут неограниченно возрастать, т.к. заселенность основного состояния $\varepsilon_0 = 0$ становится мАкроскопической: $\ll n_0^+ \gg \sim N$, т.е. $D_2^+(n_0) \sim (\ll N \gg)^2$ и $\sigma_2^{\mathrm{B}}(n_0) \to 1$, что указывает на наличие фазового перехода – конденсацию бозонов в основном состоянии. Так как при этом $e^{-\beta\mu(T)} \mapsto 1$, то необходимо, чтобы уже: $\mu_{\mathrm{B}}^+(T_B \ge T > 0) \equiv 0$.

5 Термодинамическая теория флуктуаций

Вероятности отдельных невырожденных <u>*равновесных*</u> квантовых *мИкросостояний* системы с энергией E_m: $w_m = w(E_m)$, (3.3), (4.42), (5.21) чудовищно малы. **В** вероятности $dW^{eq}(E) = \widetilde{\mathcal{W}}^{eq}(E)dE$ <u>*равновесного*</u> мАкро-*состояния* (3.20), (3.25), (4.19), (4.43) при $E_m \approx E$ в интервале $(E, E+dE)$ эти малости компенсируются громадным числом $\Delta\Gamma(E)$ или $\Omega(E, dE) = dE\,[\Delta\Gamma(E)/\Delta E(E)]$ таких **мИкросостояний** в мАкроскопически малом интервале $\Delta E(E)$ (3.5), (3.42) или dE (3.16)–(3.18), **представляющих** это мАкросостояние. *Отклонение* этой вероятности от своего максимального при $E = \overline{E}$ <u>*равновесного*</u> значения в *неравновесном* **мАкросостоянии** с <u>*той же*</u> полной энергией $\overline{E}(=\overline{E}_{\Pi})$, при $\widetilde{\mathcal{W}}^{eq}(\overline{E}) \simeq \widetilde{\mathcal{W}}(\overline{E})$:

$$dW^{eq}(E) = w(E)\frac{\Delta\Gamma(E)}{\Delta E(E)}dE \xmapsto[E=\overline{E}]{n.e} dW(E) \propto w(\overline{E})\frac{\Delta\Gamma(\overline{E})}{\Delta E(\overline{E})}\frac{\Delta\Gamma^{ne}(E)}{\Delta\Gamma(\overline{E})}dE, \tag{9.22}$$

обусловлено резким изменением **его** *статистического веса*[1] (3.11)$\mapsto$(3.12), (5.16) $\Delta\Gamma^{ne}(E) = \exp\left(S^{ne}/k\right)$ с энтропией S^{ne} *неравновесного состояния*: (3.26), (3.43)$\mapsto$(3.13), (5.23) лишь как формальной функцией полной энергии E в смысле [6] §112 и (Рис. 9.1): $S^{ne}|_{\overline{E}} = S(E) < S(\overline{E})$, где $E < \overline{E}$.
[На (Рис. 9.1): $S^{ne}|_{\overline{E}} \Rightarrow S_{\Pi}^{ne} = \overline{S}_{\Pi}$, $\overline{E} \Rightarrow \overline{E}_{\Pi}$, $E \Rightarrow E_{\Pi} = \overline{E}_{\Pi} - \Delta R_{min}$, $S(E) \Rightarrow S_{\Pi}(E_{\Pi})$.]
При $k = 1$, $\Delta S(E) = S(E) - S(\overline{E}) < 0$, *отклонение* (9.22) примет вид [8]:

[1] характеризующего "степень размазанности" (3.5) мАкросостояния по мИкросостояниям.

$$dW(E) \propto \widetilde{\mathcal{W}}^{eq}(\overline{E})e^{\Delta S(E)}dE, \text{ который, как: } dW(x) = \overline{A}e^{\Delta S(x)}dx, \quad (9.23)$$

будет справедлив *и для любой* термодинамической величины x, характеризующей систему в равновесии. Отвлекаясь от неизвестной нормировки $\overline{A} = \widetilde{\mathcal{W}}(\overline{x})$, согласно (3.27), (3.34), можно заменить *чи́сла состояний* $\Delta\Gamma$ *в слоях* $\Delta E(E)$ и $\Delta E(\overline{E})$ на *их полные чи́сла* Γ (3.18), так что $e^{\Delta S(E)} = \Gamma^{ne}(E)/\Gamma(\overline{E})$ окончательно возвращает нас к "размазанному" мИкроканоническому ансамблю (3.3), (3.41) с его полным равноправием равновесных и "отклоненных от равновесия" мИкросостояний (3.12), (3.13) [8] и в силу (9.4) вновь демонстрирует его эквивалентность в равновесии *любому* из равновесных ансамблей. Так как в состоянии статистического равновесия при $x = \overline{x}$ имеем $\widetilde{\mathcal{W}}(\overline{x}) = max\{\widetilde{\mathcal{W}}(x)\}$ и, по второму началу термодинамики, энтропия такой *замкнутой* системы максимальна, то вблизи этого максимума по переменной $-\infty \leq x \leq \infty$ согласно закону возрастания энтропии при $\overline{x} = \ll x \gg$ т.е. $\ll x - \overline{x} \gg = 0$:

$$S(x) = S(\overline{x}) + \Delta S = S(\overline{x}) - \frac{\alpha}{2}(x-\overline{x})^2, \text{ и, т.к. } \int dW(x) = 1, \text{ где} \quad (9.24)$$

$$dW(x) = \overline{A}\exp(\Delta S)dx = \overline{A}\exp\left\{-\frac{\alpha}{2}(x-\overline{x})^2\right\}dx \equiv \widetilde{\mathcal{W}}(x)dx, \text{ то:} \quad (9.25)$$

$$\overline{A} = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} = \widetilde{\mathcal{W}}(\overline{x}) \simeq \widetilde{\mathcal{W}}^{eq}(\overline{x}), \quad D_2(x) \equiv \ll(\Delta x)^2\gg = \ll(x-\overline{x})^2\gg = \frac{1}{\alpha} \quad (9.26)$$

есть <u>та же</u> **дисперсия** <u>равновесных</u> распределений (9.2), (9.8), характеризующая *равновесное* состояние независимо от способа **ее** вычисления[2]. В случае ℓ переменных для $x_i \leftrightarrow \Delta x_i$, т.е. $\overline{x}_i = 0$ при $i = 1 \div \ell$ имеем:

$$S(x) = \overline{S} - \frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{\ell}\alpha_{ik}x_ix_k, \quad \widetilde{\mathcal{W}}(x) = Ae^{\Delta S} = A\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{\ell}\alpha_{ik}x_ix_k\right\}, \quad (9.27)$$

$$\widehat{\alpha} = \widehat{O}^T\widehat{\tilde{\alpha}}\widehat{O}, \quad \frac{1}{A} = \int d^\ell y \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{\ell}\tilde{\alpha}_{ii}y_i^2\right] = \prod_{i=1}^{\ell}\sqrt{\frac{2\pi}{\tilde{\alpha}_{ii}}} \Longrightarrow \frac{(2\pi)^{\ell/2}}{\sqrt{\det[\widehat{\alpha}]}}, \quad (9.28)$$

где симметричную положительно определенную $\sum_{i,k=1}^{\ell}\alpha_{ik}x_ix_k$ квадратичную форму в (9.27) всегда можно поворотом $y_i = (\widehat{O}\boldsymbol{x})_i$ привести к диагональному виду (9.28), в котором ее детерминант уже есть произведение ее собственных значений $\tilde{\alpha}_{ii}$ и не зависит от этой замены переменных, т.к. $\det[\widehat{O}] = 1$, а интегрирование по $d^\ell y \Leftarrow d^\ell x$ остается распространено на все пространство (имея в виду и быструю сходимость гауссовых интегралов).

---

[2]Строго это дает флуктуационно-диссипативная теорема физической кинетики [1, 6]

Теперь нетрудно найти произвольную среднеквадратичную корреляцию переменных $\ll x_i x_k \gg$, полагая, что по-прежнему $\ll x_i \gg \equiv \overline{x}_i = 0$:

$$\ll x_i x_k \gg = \int x_i x_k \widetilde{\mathcal{W}}(x) d^\ell x = -2A \frac{\partial}{\partial \alpha_{ik}} \int d^\ell x \exp\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{n,j=1}^{\ell} \alpha_{nj} x_n x_j \right\} =$$

$$= -2A \frac{\partial}{\partial \alpha_{ik}} \frac{1}{A} = \frac{\partial \ln A^2}{\partial \alpha_{ik}} = \frac{1}{\det[\widehat{\alpha}]} \frac{\partial \det[\widehat{\alpha}]}{\partial \alpha_{ik}} = \left(\widehat{\alpha}^{-1}\right)_{ik} = \ll x_k x_i \gg, \quad (9.29)$$

(ср. (9.26)). Здесь $\left(\widehat{\alpha}^{-1}\right)_{ik}$ - элементы матрицы, обратной к $\widehat{\alpha}$, выраженные через ее детерминант $\det[\widehat{\alpha}]$ и транспонированную матрицу алгебраических дополнений $\partial \det[\widehat{\alpha}]/\partial \alpha_{ik}$. Для любой гладкой функции $\varphi(x)$ при

$$\Delta\varphi(x) = \varphi(x) - \varphi(0) \Longrightarrow \sum_{i=1}^{\ell} x_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\bigg|_{x=0} \quad \text{тогда имеем:} \quad (9.30)$$

$$\ll (\Delta\varphi(x))^2 \gg = \left\langle\!\!\left\langle \sum_{i,k=1}^{\ell} x_i x_k \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}\bigg|_{x=0} \right\rangle\!\!\right\rangle = \sum_{i,k=1}^{\ell} \left(\widehat{\alpha}^{-1}\right)_{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}\bigg|_{x=0}.$$

С учетом симметрии $\alpha_{jk} = \alpha_{kj}$ и в силу (9.27) для величин X_k термодинамически взаимных к переменным x_k в том смысле, что:

$$dS = -\sum_{k=1}^{\ell} dx_k\, X_k, \quad \text{т.е.} \quad X_k \equiv -\frac{\partial S}{\partial x_k} \Longrightarrow \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_{kj} x_j, \quad (9.31)$$

$$\text{найдем:} \quad \ll X_k x_i \gg = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_{kj} \ll x_j x_i \gg = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_{kj} \left(\widehat{\alpha}^{-1}\right)_{ji} = \delta_{ik}, \quad (9.32)$$

$$\ll X_i X_k \gg = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_{ij} \ll x_j X_k \gg = \sum_{j=1}^{\ell} \alpha_{ij} \delta_{jk} = \alpha_{ik}. \quad (9.33)$$

Согласно Эйнштейну, в (9.23) вероятность $\widetilde{\mathcal{W}} \propto \exp(\Delta S_\Pi)$ отклонения от равновесия замкнутой, теплоизолированной системы определяется изменением при флуктуации ее полной энтропии: $\Delta S_\Pi = \Delta S_0 + \Delta S < 0$, где слагаемое ΔS_0 отвечает равновесной части системы как среды – термостата с параметрами T_0, P_0, E_0, V_0, а ΔS, E, V отвечают погруженной в эту среду рассматриваемой *малой флуктуирующей подсистеме*, отделенной от нее тонкими подвижными стенками. Изменение энтропии *равновесной* среды определяется количеством переданного подсистеме тепла $\delta Q = -\delta Q_0$ при флуктуациях их энергий $\Delta E = -\Delta E_0$ и объемов $\Delta V = -\Delta V_0$ для постоянных $E_\Pi = E_0 + E$ и $V_\Pi = V_0 + V$. И для двух *различных* путей виртуального перехода из *равновесного* состояния T_0, P_0 полной системы в *неравновесное* состояние “b” на (Рис.9.1) имеем,

$$\text{т.к. локально: } \Delta S_\Pi = -\frac{dS_\Pi(E_\Pi)}{dE_\Pi}\,\Delta R_{min} \equiv -\frac{1}{T_0}\,\Delta R_{min} = \Delta S_0 + \Delta S,$$

$$\text{и у равновесной среды: } \Delta S_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0} = \frac{\Delta E_0 + P_0\Delta V_0}{T_0} = \frac{-\Delta E - P_0\Delta V}{T_0},$$

$$\text{то: } \widetilde{\mathcal{W}} \propto \exp(\Delta S_\Pi) \equiv \exp\left[-\frac{\Delta R_{min}}{T_0}\right] \Rightarrow \exp\left[-\frac{\Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V}{T_0}\right],$$

где $\Delta R_{min} > 0$ – минимальная положительная работа[3], необходимая для получения *обратимым путем* (Рис.9.1) тех же *и даже не малых* флуктуаций ΔE, ΔS, ΔV *параметров подсистемы*. Разлагая ΔE в ряд до второго порядка по **малым** отклонениям от равновесия ее *независимых* переменных $\Delta S, \Delta V$, найдем:

$$\Delta E(S,V) = dE + \frac{1}{2}d^2E \equiv dE + \frac{1}{2}d(dE) = \qquad (\text{при } dS \Rightarrow \Delta S \text{ и } dV \Rightarrow \Delta V)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left[\Delta S\, d\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V\, d\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow T_0\Delta S - P_0\Delta V + \frac{1}{2}\left[\Delta S\Delta T - \Delta V\Delta P\right], \text{ где, вблизи равновесия:}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T_0,\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P_0,\ d\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Longrightarrow \Delta T,\ d\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Longrightarrow -\Delta P,$$

и, вернув постоянную Больцмана k, придем (при $T_0 \mapsto T$) к базовой формуле для вычисления флуктуаций термодинамических величин:

$$\widetilde{\mathcal{W}} \propto \exp\left(\frac{\Delta S_\Pi}{k}\right) = \exp\left[-\frac{\Delta R_{min}}{kT}\right] \Rightarrow \exp\left[-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta P\Delta V}{2kT}\right], \quad (9.34)$$

с матрицей устойчивости в показателе экспоненты. Она работает просто.

Например, для вычисления флуктуаций температуры T и объема V подставим в нее разложения остальных величин по их приращениям:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V, \text{ и, по определению, } \ll T \gg \equiv T.$$

$$\text{Получим: } \widetilde{\mathcal{W}} \propto \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right]. \quad (9.35)$$

Сравнение с (9.26), (9.29) с учетом (9.4), (9.13) немедленно дает, что:

---

[3]дополнительного виртуального теплоизолированного внешнего источника работы.

$$\ll(\Delta T)^2\gg = \frac{kT^2}{C_V}, \qquad \ll(\Delta V)^2\gg = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = kTVK_T, \tag{9.36}$$

$$\ll\Delta V\Delta T\gg = 0, \ \ \sigma_2(T) \equiv \sqrt{\frac{\ll(\Delta T)^2\gg}{T^2}} = \sqrt{\frac{k}{C_V}} \approx \sigma_2(E) \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{9.37}$$

$$\sigma_2(V) \equiv \sqrt{\frac{\ll(\Delta V)^2\gg}{V^2}} = \sqrt{\frac{kTK_T}{V}} \equiv \left(\frac{\partial(kT/V)}{\partial P}\right)_T^{1/2} \equiv \sigma_2(N) \longmapsto \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{9.38}$$

– для идеального газа с уравнениями состояния: $PV = NkT$, $C_V \sim kN$, $S = C_P - N\mu/T$.

Аналогично для вычисления флуктации энтропии S в паре с флуктуацией давления P подставим в (9.34) разложение по ним вариаций остальных величин:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_P}\Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta P, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P, \ \text{ и, т.к. } \ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -VK_S,$$

$$\text{получим:} \quad \widetilde{\mathcal{W}} \propto \exp\left[-\frac{(\Delta S)^2}{2kC_P} - \frac{VK_S}{2kT}(\Delta P)^2\right].$$

Сравнение с (9.26), (9.29) с учетом (9.4), (9.13) теперь дает, что:

$$\ll(\Delta S)^2\gg = kC_P, \quad \ll(\Delta P)^2\gg = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{kT}{VK_S}, \quad \ll\Delta S\Delta P\gg = 0, \tag{9.39}$$

$$\sigma_2(S) \equiv \sqrt{\frac{\ll(\Delta S)^2\gg}{S^2}} = \frac{\sqrt{kC_P}}{S} \simeq \sqrt{\frac{k}{C_P}} \longmapsto \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{9.40}$$

$$\sigma_2(P) \equiv \sqrt{\frac{\ll(\Delta P)^2\gg}{P^2}} = \sqrt{\frac{kT}{PV}\frac{1}{PK_S}} \equiv \sqrt{-\frac{kT}{PV}\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln V}\right)_S} \longmapsto \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{9.41}$$

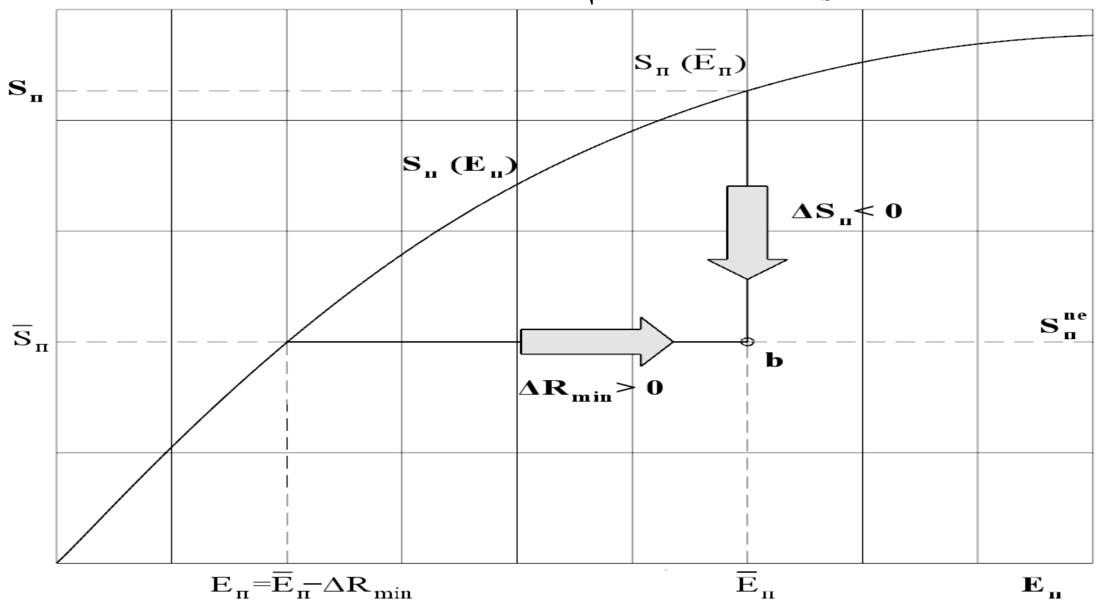

Рис. 9.1. Минимальная работа $\Delta R_{min} > 0$ при обратимом уходе в состояние b, где полная энтропия остается равной $S^{ne}_{\Pi} \equiv \overline{S}_{\Pi} = S_{\Pi}(\overline{E}_{\Pi} - \Delta R_{min})$, и флуктуация полной энтропии $S^{ne}_{\Pi}|_{\overline{E}_{\Pi}} - S_{\Pi}(\overline{E}_{\Pi}) = \Delta S_{\Pi} < 0$ перед необратимым возвратом на кривую равновесия $S_{\Pi}(E_{\Pi})$.

([3] §X.10, [4] §20-22, [5] §71–73, [6] §6,7,8,20,110–112, [7] §I.4, [8] §I.3, [56])

Задачи

15.1. Объяснить результаты (9.37), используя $E(T) \approx C_V T$, $N(V) = \overline{n}V$.

15.2. Показать, что (относительные) флуктуации плотности из (9.13) и температуры (9.37) связаны соотношениями ([24] N 153-162).

$$\frac{\ll(\Delta\overline{n})^2\gg}{\overline{n}^2} = kT\frac{K_T}{V}, \qquad \frac{\ll(\Delta T)^2\gg}{T^2} = \frac{\ll(\Delta\overline{n})^2\gg}{\overline{n}^2}\left(\frac{C_P - C_V}{C_V\alpha_P^2 T^2}\right), \qquad (9.42)$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \text{– коэффициент объемного расширения.}$$

15.3. Используя (9.30), найти флуктуацию диэлектрической проницаемости, как функции температуры T и плотности $\overline{n}$: $\epsilon = \epsilon(\overline{n}, T)$ ([57], §2.1).

15.4. Получить обобщение базовой формулы (9.34) для флуктуаций N, μ:

$$\widetilde{\mathcal{W}} = \mathcal{A}\exp\left[-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta P\Delta V + \Delta N\Delta\mu}{2kT}\right]. \qquad (9.43)$$

15.5. Для замкнутой системы N спинов 1/2 из Примера 1, (3.30)–(3.32), найти вероятность отдельного невырожденного мИкросостояния w_m. Найти статистический вес $\Omega_N(m)$ *неравновесного*, в отсутствие внешнего поля, мАкросостояния с N_+ спинами вдоль и N_- спинами против оси z, с полным магнитным моментом $M = m\mu_B$. Показать что *вероятность* такого *неравновесного* мАкросостояния (флуктуауции) при $m \ll N$ стремится к гауссову распределению (9.25) (ср. с Зад. 20.5.) ([21] §6):

$$\widetilde{\mathcal{W}}_N(m) = \frac{\Omega_N(m)}{\Gamma_N} = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{N_+!N_-!} \longmapsto \sqrt{\frac{1}{2\pi N}}\exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right), \qquad (9.44)$$

$$1 = \sum_{m=-N}^{N}\widetilde{\mathcal{W}}_N(m) \equiv \sum_{N_+=0}^{N}\widetilde{\mathcal{W}}_N(2N_+ - N) = \left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)^N, \quad (\Delta m = 2). \quad (9.45)$$

15.6. Используя метод перевала при обращении статистического интеграла, выяснить, как плотность равновесного распределения $\widetilde{\mathcal{W}}^{eq}(x)$ термодинамической величины x согласована при $N \to \infty$ с гауссовым распределением ее флуктуаций $\widetilde{\mathcal{W}}(x)$ в смысле (9.26) ([7] §I.4) (ср. (9.44)):

$$\widetilde{\mathcal{W}}^{eq}(\overline{x}) \simeq \widetilde{\mathcal{W}}(\overline{x}) = \left(2\pi\ll(x-\overline{x})^2\gg\right)^{-1/2} \equiv \left(2\pi\ll(\Delta x)^2\gg\right)^{-1/2}.$$

15.7. $\forall$ мАкровеличины $E = \sum_{j=1}^{N}\varepsilon_j$ как суммы мИкровеличин ε_j со средними для

$$j \neq l:\ \ll\varepsilon_j\varepsilon_l\gg \Rightarrow \ll\varepsilon_j\gg\ll\varepsilon_l\gg \Rightarrow (\ll\varepsilon\gg)^2, \ \text{и}\ \ll\varepsilon_j^2\gg \Rightarrow \ll\varepsilon^2\gg, \qquad (9.46)$$

имеем: $\ll E\gg = N\ll\varepsilon\gg$, $\quad \ll(\Delta E)^2\gg = N\ll(\Delta\varepsilon)^2\gg$, $\quad \sigma_2(E) = \dfrac{\sigma_2(\varepsilon)}{\sqrt{N}}$.

Лекция 10

Идеальный квантовый газ

1 Связь давления с внутренней энергией газа

Согласно (8.57), (8.46) для *идеального* квантового газа:

$$\ll N\gg\equiv\sum_f\ll n_\eta(\varepsilon_f)\gg,\quad \ll E\gg\equiv\sum_f\varepsilon_f\ll n_\eta(\varepsilon_f)\gg,\quad P_\eta V\equiv kT\sum_f\ln Q_f^{(\eta)}. \quad (10.1)$$

Суммы по невырожденным дискретным уровням f здесь можно заменить суммой по различным ε_f с кратностью вырождения $g(\varepsilon_f)$, а в квазиклассическом приближении – интегралами по энергии $\varepsilon_f\Rightarrow\varepsilon$ с плотностью состояний на единичном интервале энергии (7.2), (7.4) при $\{f\}\mapsto\{\mathbf{p},\sigma\}$:

$$d^{\mathrm{d}}\mathrm{x}\frac{d^{\mathrm{d}}\mathrm{p}}{h^{\mathrm{d}}}\rightleftharpoons d\varepsilon\mathcal{D}(\varepsilon,V)=d\gamma(\varepsilon,V),\quad \gamma(\varepsilon,V)=\int_0^\varepsilon d\varepsilon'\mathcal{D}(\varepsilon',V),\quad \gamma(0,V)=0,\quad (10.2)$$

$$\sum_f=\sum_{\varepsilon_f}g(\varepsilon_f)\Rightarrow\int_0^\infty d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon,V),\quad \varepsilon_f=\varepsilon_p\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\frac{\mathbf{p}^2}{2m},\quad \mathcal{D}(\varepsilon,V)\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}A_{3/2}\,\varepsilon^{1/2}; \quad (10.3)$$

$$\frac{\ll N\gg}{V}\underset{\{?\}}{\Rightarrow}\overline{n}_\eta=\frac{1}{V}\int_0^\infty d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon,V)\ll n_\eta(\varepsilon)\gg\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\frac{1}{V}\int_0^\infty\frac{d\varepsilon\,A_{3/2}\,\varepsilon^{1/2}}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]-\eta},\quad (10.4)$$

$$\ll E\gg\Rightarrow U_\eta=\int_0^\infty d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon,V)\,\varepsilon\ll n_\eta(\varepsilon)\gg\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\int_0^\infty\frac{d\varepsilon\,A_{3/2}\,\varepsilon^{3/2}}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]-\eta}.\quad (10.5)$$

Аналогично для давления, из (8.45), (8.46) для плотности спектра (10.3):

$$P_\eta V\Rightarrow\frac{1}{\beta}\int_0^\infty d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon,V)\ln Q^{(\eta)}(\varepsilon)\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\frac{1}{\beta}\int_0^\infty d\varepsilon\,A_{3/2}\,\varepsilon^{1/2}\ln Q^{(\eta)}(\varepsilon),\quad (10.6)$$

$$Q_f^{(\eta)}=Q^{(\eta)}(\varepsilon)=\Big(1-\eta\exp\left[-\beta(\varepsilon-\mu)\right]\Big)^{-\eta},\quad A_{3/2}=g_s2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}.\quad (10.7)$$

Интегрирование (10.6) по частям (10.2), (10.7) и сравнение с (10.5) дает,

$$\text{т.к. с учетом (9.17):}\quad \frac{\partial\ln Q^{(\eta)}(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\equiv-\frac{\partial\ln Q^{(\eta)}(\varepsilon)}{\partial\mu}=-\beta\ll n_\eta(\varepsilon)\gg,\quad (10.8)$$

$$\text{что:}\quad P_\eta V=\int_0^\infty d\varepsilon\,\gamma(\varepsilon,V)\ll n_\eta(\varepsilon)\gg\underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow}\frac{2}{3}\int_0^\infty\frac{d\varepsilon\,A_{3/2}\,\varepsilon^{3/2}}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]-\eta},\quad (10.9)$$

$$\text{т.е.:}\quad P_\eta V=\frac{2}{3}U_\eta\quad\text{или}\quad P_\eta=\frac{2}{3}\frac{U_\eta}{V}=\frac{2}{3}\ll u(T)\gg.\ \Big(\text{при }\varepsilon_p\sim p_{(\mathrm{d})}^{\ell}\text{: }\frac{2}{3}\mapsto\frac{\ell}{\mathrm{d}}\Big)\quad (10.10)$$

Второе уравнение в (10.10) связывает давление с плотностью внутренней энергии $\ll u(T)\gg$ идеального газа. Оно справедливо для идеальных нерелятивистских ферми-, бозе- и максвелловского газов (6.27) $\mapsto$ (10.27).

2 Параметрическая запись уравнения состояния

Вводя безразмерные переменную $x = \beta\varepsilon$ и параметр $z = e^{\beta\mu}$, представим уравнение $P = P(T, \overline{n})$ при $\Lambda(T) = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ в параметрическом виде как плотность $\overline{n}_\eta(T,\mu)$ (10.4) и давление $P_\eta(T,\mu)$ (10.9):

$$\overline{n}_\eta(T,\mu) = \frac{g_s z}{\Lambda^3(T)} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{dx\ x^{1/2}}{\exp(x) - \eta z} = \frac{g_s}{\Lambda^3(T)}\, z\Phi_{3/2}(\eta z) \underset{\{?\}}{\Longleftarrow} \frac{\ll N \gg}{V}, \quad (10.11)$$

$$P_\eta(T,\mu) = \frac{g_s z}{\Lambda^3(T)}\, kT\, \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{dx\ x^{3/2}}{\exp(x) - \eta z} = \frac{g_s}{\Lambda^3(T)}\, kT\, z\Phi_{5/2}(\eta z). \quad (10.12)$$

Разделив (10.12) на (10.11), с учетом (10.15) найдем другой его вид:

$$P_\eta(T,\mu) = \overline{n}_\eta(T,\mu)kT \left\{\frac{\Phi_{5/2}(\eta z)}{\Phi_{3/2}(\eta z)}\right\} \equiv \overline{n}_\eta\, kT \left\{z \frac{d}{dz} \ln\left(z\, \Phi_{5/2}(\eta z)\right)\right\}^{-1}, \quad (10.13)$$

где с учетом значений $\Gamma(s)$ -функции Эйлера и $\zeta(s)$ -функции Римана, функция $\Phi_s(y)$ определена для $s \geq 0$, $-\infty < y < 1$, или $s > 1$, $y \leq 1$, интегральным представлением и рядом [дающими все равенства из (10.14)–(10.17)], где она положительна и монотонно возрастает: $\Phi_0(y) = (1-y)^{-1}$,

$$\Phi_s(y) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int\limits_0^\infty \frac{dx\ x^{s-1}}{\exp(x) - y} = \Phi_s(-y) + \frac{y}{2^{s-1}}\Phi_s(y^2) \underset{|y|\leq 1}{\Longrightarrow} \sum_{j=0}^\infty \frac{y^j}{(j+1)^s}, \quad (10.14)$$

$$\frac{d}{dy}\Big(y\Phi_s(y)\Big) = \Phi_{s-1}(y), \quad y\Phi_1(y) = \ln\!\left(\frac{1}{1-y}\right), \quad \Phi_s(y) > 0, \quad \Phi_s'(y) > 0. \quad (10.15)$$

$$\text{Т.к.:}\ \ \frac{x^{s-1}}{\Gamma(s)} \underset{s\to 0}{\longmapsto} \delta(x), \quad \text{то:}\ \forall\, s \geq 0:\ \Phi_s(1) = \zeta(s), \quad \Phi_s(0) = 1, \quad (10.16)$$

$$1 > \Phi_s(-1) = \left(1 - 2^{1-s}\right)\zeta(s) \geq \frac{1}{2} = \Phi_0(-1) = -\zeta(0), \quad \Phi_s(-\infty) = 0. \quad (10.17)$$

$$\Gamma(s) = \int\limits_0^\infty t^{s-1} e^{-t} dt, \quad \Gamma(s+1) = s\Gamma(s), \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \Gamma(1) = 1. \quad (10.18)$$

$$\zeta(1) = \infty, \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,61, \quad \zeta(2) = \pi^2/6 \approx 1,645, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,34, \quad (10.19)$$

$$\zeta(3) \approx 1,202, \quad \zeta(4) = \pi^4/90 \approx 1,082, \quad \zeta(5) \approx 1,037, \quad \zeta(\infty) = 1.$$

$\Phi_s(y)$ является аналитической функцией y, регулярной в плоскости с разрезом при $y > 1$, вещественной при $y \leq 1$. Перестановка интеграла и суммы законна, если ряд по y под интегралом сходится равномерно, т.е.

$$\frac{1}{e^x - y} = e^{-x} \sum_{j=0}^\infty (ye^{-x})^j, \quad y = \eta z, \quad \text{при условии: } ze^{-x} = e^{\beta(\mu-\varepsilon)} < 1, \quad (10.20)$$

или $\mu < \varepsilon$, при $\beta = 1/kT$, что для произвольных $\varepsilon \geq 0$ означает: $\mu < 0$, т.е. $z = e^{\beta\mu} < 1$. Случай $\mu = 0$ потребует отдельного изучения.

3 Больцмановский предел уравнения состояния квантового газа

Больцмановский (классический) предел $P = \overline{n}kT$ для уравнения (10.13) реализуется, если отношение в скобке $\{-\} \to 1$. Из (10.14), (10.16) легко видеть, что это имеет место при $0 \leq z \ll 1$, когда можно пренебречь всеми членами ряда, кроме первого: $\Phi_s(0) = 1$. Величина $z = e^{\beta\mu}$ мала, очевидно, только в случаях, когда произведение $\beta\mu < 0$ и велико по абсолютной величине. К такому условию мы уже приходили. Для получения распределения М-Б (8.53) из распределений **Б-Э и Ф-Д** (8.51) необходимо и достаточно, чтобы $e^{-\beta\mu} \gg 1$, т.е. $\mu \to -\infty$. Запишем **их** теперь в приближении непрерывного спектра (10.3) с *произвольной* $\mathcal{D}(\varepsilon, V)$, вводя *полное среднее число частиц* в интервале энергий $(\varepsilon,\ \varepsilon + d\varepsilon)$ с $\eta = \pm 1, 0$:

$$dN_\eta(\varepsilon, T) = \ll n_\eta(\varepsilon) \gg \mathcal{D}(\varepsilon, V)\, d\varepsilon \equiv \widehat{\mathcal{F}}_\eta(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{с плотностью} \tag{10.21}$$

$$\text{распределения:}\quad \widehat{\mathcal{F}}_\eta(\varepsilon) = \frac{dN_\eta(\varepsilon, T)}{d\varepsilon} = \frac{\mathcal{D}(\varepsilon, V)}{\exp\left[\beta(\varepsilon - \mu)\right] - \eta} = V\mathcal{F}^T_\eta(\varepsilon), \tag{10.22}$$

– сравни с (11.55). Тогда в больцмановском пределе $e^{-\beta\mu} \gg 1$ получим, естественно, распределение Максвелла – Больцмана вида (6.29), (6.33), также соответствующее здесь формальному переходу в (8.53) к $\eta = 0$, но, в отличие от (6.28), нормированное уже *на полное число частиц*:

$$N \overset{\{?\}}{\Longrightarrow} \ll N_\eta(T) \gg, \quad \widehat{\mathcal{F}}_{\eta=0}(\varepsilon) \equiv \widehat{\mathcal{F}}_{MB}(\varepsilon) = \mathcal{D}(\varepsilon, V) \exp\left[-\beta(\varepsilon - \mu)\right], \tag{10.23}$$

$$\ll N_\eta(T) \gg = \int\limits_0^\infty \widehat{\mathcal{F}}_\eta(\varepsilon) d\varepsilon \underset{\eta=0}{\Longrightarrow} e^{\beta\mu} \int\limits_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} \mathcal{D}(\varepsilon, V) d\varepsilon \equiv e^{\beta\mu} Z_1(T, V), \tag{10.24}$$

$$\text{(ср. (11.57), (11.58)) откуда:}\quad \beta\mu \equiv \ln z = \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right), \quad \mu = kT \ln\left(\frac{\overline{n}V}{Z_1}\right). \tag{10.25}$$

Разделив (10.23) на (10.24), получим вероятностное распределение (6.29), где, в отличие от (10.22), химпотенциал μ уже *полностью исчезает*

$$\textit{для } \eta = 0\text{:}\quad \frac{\widehat{\mathcal{F}}_{MB}(\varepsilon)}{\ll N_0(T) \gg} = \frac{dw_{MB}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \equiv \tilde{f}_T(\varepsilon) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z_1} \mathcal{D}(\varepsilon, V). \tag{10.26}$$

Для $\mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon, V)$ вида (10.3) в отсутствие внешнего поля вновь придем к распределению Максвелла (6.27), (6.29) по кинетическим энергиям:

$$\varepsilon = \varepsilon_p \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \tilde{f}_T(\varepsilon) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{2\sqrt{\varepsilon} \exp\{-\varepsilon/(kT)\}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(\beta\varepsilon)^{3/2}}{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon}. \tag{10.27}$$

Определим зависимость $z = e^{\beta\mu} = z(\overline{n}, T)$, предполагая, что в (10.11), (10.14) $0 < z \ll 1$ (квантовые системы ниже могут разрывать эту связь {?}):

$$\frac{N}{V} \equiv \overline{n} \underset{\{?\}}{\Longrightarrow} \overline{n}_\eta(T,\mu) \equiv \overline{n}_0(T,\mu)\Phi_{3/2}(\eta z) \simeq \frac{g_s\, z}{\Lambda^3(T)}\left(1+\frac{\eta z}{2^{3/2}}\right). \quad (10.28)$$

Отбрасывая сперва в (10.28) и слагаемое $O(z^2)$, получим (ср. (7.18)), что:

$$\frac{N}{V} \equiv \overline{n} \Rightarrow \overline{n}_0(T,\mu) \equiv \frac{g_s\, z}{\Lambda^3(T)}, \quad z \approx \overline{\delta}(\overline{n}, T) \equiv \frac{\overline{n}}{g_s}\Lambda^3(T) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{N\beta^{\,3/2}}{A_{3/2}}. \; (10.29)$$

Таким образом, малость z обусловлена именно малостью параметра вырождения $\overline{\delta}(\overline{n}, T) \ll 1$, означающей малую плотность частиц и/или высокую температуру газа. Первое же выражение (10.29) является точным для больцмановского газа в согласии с (10.25) при $Z_1 \Rightarrow Z_1^{Blm} = g_s V/\Lambda^3(T)$ (ср. с (6.40) или с (6.44), (6.45)), откуда:

$$\mu \equiv kT\ln z \Longrightarrow kT\ln\overline{\delta}(\overline{n}, T) \equiv kT\ln\left[\frac{\overline{n}}{g_s}\Lambda^3(T)\right] \underset{\overline{\delta}\to 0}{\longrightarrow} -\infty, \quad (10.30)$$

для которого тогда и в (10.11) – (10.13), (10.28) можно принять $\eta = 0$. Итак, в больцмановском приближении $\overline{\delta}(\overline{n}, T) \ll 1$, а сам химический потенциал принимает большие отрицательные значения: $\mu \to -\infty$.

Низшие поправки на квантовую статистику к больцмановскому уравнению состояния задаются линейными по ηz членами, но не в (10.12), а **именно** {!!} в (10.13), где затем z берется в приближении (10.29):

$$P_\eta(T,\mu) = \overline{n}_\eta kT\left\{\frac{1+\eta z/2^{5/2}+o(z)}{1+\eta z/2^{3/2}+o(z)}\right\} \underset{\{!!\}}{\Longrightarrow} \overline{n}_\eta kT\left[1-\frac{\eta z}{2^{5/2}}+o(z)\right]. \; (10.31)$$

Для *идеальных* бозе-, ферми- и максвелл-больцмановского газов найдем:

$$P_\eta(T,\overline{n}_\eta) \underset{\{!!\}}{\Longrightarrow} \overline{n}_\eta kT\left[1-\frac{\eta\overline{\delta}(\overline{n}_\eta, T)}{2^{5/2}}+o(\overline{\delta})\right], \quad \eta = \pm 1, 0 = \begin{cases}\text{БЭ}\\ \text{ФД}\end{cases}, \text{ МБ.} (10.32)$$

Т.е. эта квантовая добавка к давлению оказывается положительна для фермионов в соответствии с их взаимным отталкиванием по принципу Паули и отрицательна для тяготеющих к слипанию бозонов. Применение же (10.12): $P_\eta(T,\mu) = \overline{n}_0(T,\mu)kT\Phi_{5/2}(\eta z)$ привело бы здесь к противоположным – ошибочным выводам. Т.е. при $\eta \neq 0$: $\overline{n}_\eta \Longleftrightarrow \overline{n} \neq \overline{n}_0$, {!!}.

Классическому пределу $h \to 0$ в силу (10.29) отвечает $\overline{\delta} \Longrightarrow 0$, и лишь формально $\eta = 0$; в последнем случае $P_{\text{Б}} \Rightarrow P_{\text{Ф}} \Rightarrow P_{\text{М}} = \overline{n}kT$. Как ряд по степеням плотности, (10.32) аналогичен вириальному разложению для *классического неидеального* газа (15.45), рассмотренному ниже.

Поправки на квантовую статистику становятся существенными с ростом параметра вырождения уже при $\overline{\delta} \geq 1$, ($\overline{\delta} \simeq 5$). При $g_s \simeq 1$ этот параметр представляет, по сути, долю квантового объема $N\Lambda^3(T)$ всех $\ll N \gg \equiv N$ частиц в полном объеме V газа: $\overline{\delta} = \Lambda^3(T)/\overline{v}$, где $\overline{v} = V/N$. Так как среднее межчастичное расстояние $\overline{r} \sim \overline{v}^{1/3}$, то $\overline{\delta} \sim (\Lambda/\overline{r})^3$ показывает, как велика по сравнению со средним расстоянием между частицами газа квантовая неопределенность $\Lambda(T)$ координаты частицы с энергией порядка kT. Естественно, что квантовые эффекты (вырождение газа) необходимо принимать во внимание, когда волновые функции частиц могут перекрываться: $\overline{r} \sim \Lambda(T)$ и $\overline{\delta} \sim 1$. Если же $\overline{r}$ велико: $\overline{r} \gg \Lambda(T)$, то: $\overline{\delta} \sim (\Lambda/\overline{r})^3 \ll 1$, и справедливо больцмановское приближение. Резюмируя, можно сказать, что больцмановский газ – это газ тяжелых частиц с низкой плотностью и большим спином, нагретый до высоких температур. Переход (10.22) $\mapsto$ (10.26) вскрывает определенный "квантовый смысл" химического потенциала μ, с которым связано также

4 Вырождение бозе – газа массивных частиц и конденсация Бозе – Эйнштейна при $T \to 0$

Изучение термодинамических свойств *сильно вырожденного идеального* бозе - газа начнем с *условия вырождения* $\overline{\delta}(\overline{n}, T) > 1$, которое, согласно (10.29), можно представить, *как* $T < T_B(\overline{n})$. Уточним эту $T_B(\overline{n})$, зафиксировав плотность $\overline{n}$ и понижая температуру T в (10.11) ($\eta = +1$) как

$$\overline{\delta}(\overline{n}, T) \equiv \frac{\overline{n}}{g_s}\Lambda^3(T) \equiv \frac{\overline{n}}{g_s}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \equiv \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{T_B(\overline{n})}{T}\right)^{3/2} = z\Phi_{3/2}(z), \quad (10.33)$$

где $z\,\Phi_{3/2}(z) \leq \Phi_{3/2}(1)$ в силу (10.15), (10.16), существует как вещественная и однозначная функция только при $z \leq 1$, принимая в $z = 1$ т.е. $\mu = 0$ свое максимальное вещественное значение (10.19). Т.е. уравнение (10.33) разрешимо *лишь при* $T \geq T_B(\overline{n})$. Сократив в нем на $T^{-3/2}$, или положив $T = T_B$ при $z = 1$, для **фиксированного** *полного числа частиц* $N \equiv \ll N \gg$ (10.1) и $\overline{n} = N/V$ найдем:

$$\Phi_{3/2}(1) \equiv \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \equiv \overline{\delta}(\overline{n}, T_B) \equiv \frac{\overline{n}}{g_s}\Lambda^3(T_B) \equiv \frac{\overline{n}}{g_s}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT_B}\right)^{3/2}, \quad (10.34)$$

$$\text{т.е.:}\quad kT_B \equiv kT_B(\overline{n}) = \frac{h^2}{2\pi m}\left[\frac{\overline{n}}{g_s\zeta(3/2)}\right]^{2/3} = \left(\frac{2N}{A_{3/2}\,\zeta(3/2)\sqrt{\pi}}\right)^{2/3}. \quad (10.35)$$

В то же время из распределения Бозе – Эйнштейна видно, что средняя заселенность основного уровня частиц идеального бозе - газа, с $\varepsilon = \varepsilon_0 = 0$:

$$\ll n_+(0) \gg \equiv \ll n_0^+ \gg \equiv \frac{1}{\exp(-\beta\mu) - 1} \equiv \left(\frac{1}{z} - 1\right)^{-1} = \frac{z}{1-z}, \quad (10.36)$$

при $z \to 1$ становится: $\ll n_0^+ \gg \sim \ll N \gg \equiv N \to \infty$ и мАкроскопически велика. И обратно (см. текст после (9.21)), так как при этом, из (10.36):

$$\mu \equiv -kT \ln\frac{1}{z} = -kT \ln\left(1 + \frac{1}{\ll n_0^+ \gg}\right) \simeq -kT \frac{1}{\ll n_0^+ \gg} \longrightarrow -0,$$

то, при $\ll n_0^+ \gg \to \ll N \gg$, химический потенциал становится мАкроскопически малой величиной, исчезающей в термодинамическом пределе $\ll N \gg \equiv N \to \infty$. Т.е. будучи отрицательным $\mu < 0$ в силу условия $\ll n_0^+ \gg \geq 0$, химический потенциал системы должен стремиться к нулю: $z \to 1-0$, $\mu = kT\ln z \to -0$ при $T \to T_B + 0$, и $\mu \equiv 0$, при $0 < T < T_B$.

Увеличиние плотности $\overline{n}$ при фиксированной температуре выявляет этот фазовый переход как наличие критической плотности $\overline{n}_c(T)\Lambda^3(T)/g_s \equiv \overline{\delta}(\overline{n}_c, T) = \zeta(3/2)$ такой, что значения $\overline{n} > \overline{n}_c(T) = g_s\zeta(3/2)/\Lambda^3(T)$ уже несовместимы с уравнением (10.33).

Ограниченность описания уравнениями (10.4) = (10.11) = (10.33) обязана исчезновению при $\varepsilon \to 0$ *квазиклассической плотности состояний* (10.3): $\mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon, V) \sim \varepsilon^{1/2} \to 0$. Так что в квазиклассическом приближении для квазинепрерывного энергетического спектра **вклад** *основного одночастичного состояния* с $f = 0$, $\varepsilon_0 = 0$ оказался **выброшен** из сумм по спектру (10.1) $\mapsto$ (10.3). Но из (9.19), (9.21), (10.36) видно, что флуктуации числа частиц в этом основном состоянии при $T \to 0$ неограниченно возрастают, поскольку когда при $T \to 0$ вся система стремится перейти *в свое основное состояние* с полной $E = 0$, средняя заселенность $n^+_{f=0}$ (10.36) основного уровня с $f = 0$, $\varepsilon_0 = 0$ идеального бозе - газа неограниченно возрастает, т.к. число бозонов в одном состоянии ничем не ограничено. Т.е. при $T \leq T_B$ вклад этого одночастичного уровня в **термодинамику всей системы** (10.1) $\mapsto$ (10.3) $\mapsto$ (10.4) становится определяющим.

Исправление **ее описания** состоит в том, чтобы, вернувшись от (10.4), (10.28) к **точной сумме** в (10.1), (10.3), *явно учесть в ней этот вклад основного уровня с* $f = 0$, и считать, что при $T \leq T_B$: $\mu \equiv 0$, $z \equiv 1$, а уравнения (10.4) = (10.11) $\equiv$ (10.33), как и (10.5), (10.9), (10.12), задают вклады *только возбужденных* состояний с $\varepsilon > 0$. Так что при фиксированном **полном** числе частиц $\ll N \gg \equiv N = \overline{n}V$ среднее число частиц $\ll N_>(T) \gg$ типа (10.21) – (10.24), но с энергией $\varepsilon > 0$ при $T < T_B$ равно:

$$N - \ll n_0^+ \gg = \ll N_>(T) \gg = \int_0^\infty \frac{\mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon, V) d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V g_s \Phi_{3/2}(1)}{\Lambda^3(T)} \equiv V \overline{n}_c(T). \quad (10.37)$$

Подставляя сюда выражения для $\Lambda^3(T)$ и T_B из (10.33) – (10.35), получим среднее число возбужденных частиц $\ll N_>(T) \gg$ (10.37) и среднюю заселенность основного состояния (10.36) при $T < T_B$ как разрыв связи {?}:

$$\ll N_>(T) \gg = \overline{n} V \left(\frac{\Lambda(T_B)}{\Lambda(T)} \right)^3 \equiv N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} A_{3/2} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) (kT)^{3/2}, \quad (10.38)$$

$$\ll n_0^+ \gg = N - \ll N_>(T) \gg = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right] \underset{T \to 0}{\longrightarrow} N. \quad (10.39)$$

Явление перехода мАкроскопической доли частиц бозе–газа в основное состояние называют конденсацией Бозе – Эйнштейна, а соответствующую температуру перехода $T = T_B$, (10.35), являющуюся корнем уравнений $z(\overline{n}, T_B) = 1$, $\mu(\overline{n}, T_B) = 0$, при которой конденсат возникает (исчезает), $\ll N_>(T_B) \gg = N$, называют температурой бозе - конденсации. **Положив** в (10.10) – (10.13) $z \mapsto 1$ получим выражения с $\ll N \gg \mapsto \ll N_>(T) \gg$ (10.37), (10.38) для внутренней энергии и давления бозе-газа при $T < T_B$:

$$\ll N \gg kT \left\{ \frac{\Phi_{5/2}(z)}{\Phi_{3/2}(z)} \right\} \underset{T > T_B}{\Longleftarrow} \frac{2}{3} U \equiv PV \underset{T < T_B}{\overset{*}{\Longrightarrow}} \ll N_>(T) \gg kT \left\{ \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \right\}, \quad (10.40)$$

обусловленных **только** частицами в состояниях с $\varepsilon > 0$; *идеальный бозе-газ конденсируется лишь в импульсном пространстве*[1]. Подставив (10.38) в (10.40), **и т.к.** $F \overset{\mu=0}{\Longrightarrow} J = -PV$ влечет (4.41) $\overset{\mu=0}{\Longrightarrow}$ (5.36), **то** аналогично насыщенному пару и излучению, **найдем**, что давление, а также объемные плотности внутренней энергии, энтропии и теплоемкости вырожденного бозе-газа, как и его $\overline{n}_>(T) = \overline{n}_c(T)$, **не зависят** от его **полной** концентрации $\overline{n}$ (от его объема), но только от его температуры T [14]:

$$\frac{2U_*}{3V} \underset{T < T_B}{\overset{*}{\Longrightarrow}} P_*(T) = \overline{n}\, kT \, \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \equiv g_s \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2}, \quad (10.41)$$

$$\frac{S_*}{V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\mu \underset{T < T_B}{\overset{*}{\Longrightarrow}} \frac{5}{2} \frac{P_*(T)}{T}, \quad C_{V*} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \underset{T < T_B}{\overset{*}{\Longrightarrow}} \frac{3}{2} S_* = \frac{15}{4} \frac{P_*(T) V}{T}. \quad (10.42)$$

Т.е., в отличие от излучения и фононов {?}, **полная** концентрация – плотность числа частиц $\overline{n} \equiv N/V$ и для вырожденного бозе–газа *остается независимой* термодинамической переменной, а поведение при $T \to 0$:

[1] Такую систему можно представить, как смесь конденсата и нормального газа с $\varepsilon > 0$. Число частиц в нормальной фазе не сохраняется: они могут уходить в конденсат, где исчезает их вклад в давление и внутреннюю энергию, и приходить из него. В такой системе $\mu \equiv 0$.

$$U_* \sim P_* \sim T^{5/2}, \qquad S_* \sim C_{V*} \sim \ll N_>(T) \gg \sim T^{3/2} \to 0 \qquad (10.43)$$

согласовано с законом Нернста. Тогда как $\left\{\Phi_{5/2}(z)/\Phi_{3/2}(z)\right\} \underset{z\to 0}{\longrightarrow} 1$, и при $T \gg T_B(\overline{n})$, $z \ll 1$ снова приходим к классическим выражениям (6.45):

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad P(T,\mu) = e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{5/2} = \overline{n}kT, \quad \ll N_>(T) \gg \mapsto N.$$

Вблизи точки конденсации при $T \geq T_B$, $z \leq 1$ химпотенциал определяется **разностью** уравнений (10.34) и (10.33): $\Phi_{3/2}(1) - z\Phi_{3/2}(z)$, равной

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left[1 - \left(\frac{T_B}{T}\right)^{3/2}\right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty x^{1/2}dx\left[\frac{1}{e^x - 1} - \frac{1}{e^{x-\beta\mu} - 1}\right] \Longrightarrow$$

которая, однако, не разлагается по целым степеням μ, или $z-1$, т.к., согласно (10.15), (10.14), **ее** производная $-\Phi_{1/2}(z)$ не существует при $z = 1$. Поскольку вблизи точки перехода химпотенциал $|\mu|$ очень мал, основной вклад в этот интеграл идет из области малых x, где в обоих слагаемых под интегралом: $e^{\phi(x)} - 1 \approx \phi(x)$. Откуда при $\mu < 0$ так как весь интеграл остается сходящимся, полагая $x = \beta|\mu|t^2$, имеем:

$$\Rightarrow \frac{2\beta|\mu|}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty \frac{dx}{x^{1/2}(x + \beta|\mu|)} = 2\sqrt{\pi\beta|\mu|}, \quad \frac{\mu(T)}{kT} = -\frac{\zeta^2(3/2)}{4\pi}\left[1 - \left(\frac{T_B}{T}\right)^{3/2}\right]^2.$$

Отсюда с учетом (10.11), (10.12), (5.33)-(5.36) можно найти поведение других термодинамических величин. Для теплоемкости с учетом (6.42), (10.35) найдем (ср. (10.42)):

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} - \frac{(\partial N/\partial T)^2_{V,\mu}}{(\partial N/\partial \mu)_{V,T}}\right] \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{15PV}{4T} - \frac{9N^2}{4T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T}\Bigg|_{T=T_B}. (10.44)$$

Если $\mu(T) \equiv 0$ (см. ниже фотоны, фононы), то газ вырожден при *любой* температуре, и *формальные* $T_B = \infty$, $\ll n_0^+ \gg = \ll N \gg \equiv N \Rightarrow \infty$ теряют смысл. Однако формулы (10.38) – (10.43) *с конечным* $NT_B^{-3/2} = \overline{\mathrm{A}}$ из (10.35) дают термодинамику идеального газа магнонов со спектром (10.3) в ферромагнетике (переворот спина – всегда целое число) и закон Блоха [49] для намагниченности: $M(0) - M(T) = \mathrm{g}\mu_B \ll N_>(T) \gg = \mathrm{g}\mu_B\overline{\mathrm{A}}T^{3/2}$.

Конденсация *идеального* бозе-газа проявляется в сверхтекучести жидкого гелия He^4. Лишь включение притяжения между частицами приводит к наблюдаемости бозе-конденсации в координатном пространстве.

([5] §34,35,37,38,63, [6] §40,53-56,62, [7], [10], [13], [24] N107, [33], [36], [49])

Задачи

16.1. Получить (10.44) для C_V. Найти при $T = T_B \pm 0$ поведение производных сжимаемости и теплоемкости и характер фазового перехода. Как он меняется при включении внешнего поля тяжести (7.7) ([6] §62, [13])?

16.2. Для идеального d- мерного квантового газа частиц с законом дисперсии $\varepsilon_p = ap^\ell$ с постоянными a и ℓ найти вид давления $P(T,\mu)$, энтропии $S(T,V,\mu)$, теплоемкости C_V и уравнений адиабаты, в том числе, как функций температуры T и плотности числа частиц $\overline{n} = N/V$, $N = \mathrm{const}$.

16.3. Показать, что давление этого газа связано с плотностью энергии как $\lambda P = U/V \equiv \ll u(T) \gg$, $\lambda = \mathrm{d}/\ell$. Убедиться, что: $U + PV = TS + \mu N$,

$$\mathcal{D}(\varepsilon, V_\mathrm{d}) \equiv \frac{g_s V_\mathrm{d} C_\mathrm{d}}{h^\mathrm{d}} \frac{p^{\mathrm{d}-1}(\varepsilon)}{v(\varepsilon)} \Rightarrow A_\lambda \varepsilon^{\lambda-1}, \quad A_\lambda = \frac{g_s V_\mathrm{d} C_\mathrm{d}}{\ell h^\mathrm{d} a^\lambda}, \quad C_\mathrm{d} = \frac{2\pi^{\mathrm{d}/2}}{\Gamma(\mathrm{d}/2)}. \quad (10.45)$$

16.4. Найти химические потенциалы, уравнения состояния и параметр вырождения идеальных ультрарелятивистских одномерных квантовых газов бесспиновых бозонов, и фермионов со спином 1/2, с плотностью $\overline{n}_{(B),(F)} = N_{(B),(F)}/L$, при температуре T. Сравнить их энергии, давления и энтропии для химпотенциала $\mu_{(F),(B)} = 0$. ([61])

16.5. Найти зависимость энтропии S и теплоемкости C_V идеального вырожденного бозе-газа от T и V, считая известным его давление P.

16.6. Получить квантовую поправку к уравнению состояния идеального газа в терминах одночастичной статсуммы $Z_1(\beta)$ (6.20) ([4] N VI.10):

$$P_\eta = \overline{n}_\eta kT \left[1 - \frac{\eta}{2} N \frac{Z_1(2\beta)}{Z_1^2(\beta)}\right], \quad \text{где:} \quad Z_1(\beta) = \sum_f \exp(-\beta\varepsilon_f). \quad (10.46)$$

16.7. Решение парадокса Гиббса (Зад. 5.3.) на языке матрицы плотности (2.9)–(2.11) для описания спиновых степеней свободы частиц идеальных газов как среднего арифметического матриц отдельных компонент, при одинаковых P,V,T. Для чистых состояний двух компонент $|\psi_a\rangle$, $|\psi_b\rangle$ скачек энтропии при их смешивании принимает вид [39], [41]:

$$\Delta S_{ab} \longmapsto -2kN\,Tr\,(\widehat{\varrho}\ln\widehat{\varrho}) = -2kN \sum_{\sigma=\pm} \lambda_\sigma \ln\lambda_\sigma, \quad \text{где} \quad (10.47)$$

$$\widehat{\varrho}_a = |\psi_a\rangle\langle\psi_a|, \quad \widehat{\varrho} = \frac{\widehat{\varrho}_a + \widehat{\varrho}_b}{2}, \quad \text{и:} \quad \lambda_\pm = \frac{1 \pm |\langle\psi_a|\psi_b\rangle|}{2}, \quad \text{есть}, \quad (10.48)$$

соответственно, матрица плотности смеси и ее собственные значения. При $\langle\psi_a|\psi_b\rangle = 0$ имеем $\Delta S_{ab} = 2kN\ln 2$, при $\langle\psi_a|\psi_b\rangle = 1$ имеем $\Delta S_{aa} = 0$.

16.8. Найти связь константы $\overline{\mathrm{A}}$ закона Блоха с параметрами спектра магнонов [49].

16.9. Точные связи {?} приводят к разной судьбе добавок в **трд. прд.**, имея вид [14]:

$$\overline{n} = \overline{n}_0(T,\mu)\Phi_{3/2}(z) + \frac{1}{V}\frac{z}{(1-z)}, \quad \frac{P(T,\mu)}{kT} = \overline{n}_0(T,\mu)\Phi_{5/2}(z) - \frac{1}{V}\ln(1-z). \quad (10.49)$$

16.10. Показать, что (10.42) есть уравнение Клапейрона-Клаузиуса фазового перехода 1-го рода при $\overline{v}_c = 1/\overline{n}_c$, **но** с $\overline{v}_0 = 0$ и $\overline{s}_0 = 0$ – для конденсата [14] Гл. 12 §3.

Лекция 11

Равновесное излучение

Важную роль при зарождении квантовой теории в недрах термодинамики и статистической физики сыграла фундаментальная задача о тепловом равновесии вещества и излучения. *Именно ее решением* явилась формула для спектральной плотности энергии излучения абсолютно черного тела (Планк, 1900) на основе представления о дискретности энергии осцилляторов ЭМП и существовании универсального кванта действия $\hbar$ и представление об излучении как о фотонном газе (Эйнштейн, 1909). Линейность уравнений электродинамики (принцип суперпозиции) означает отсутствие взаимодействия фотонов – они образуют действительно идеальный бозе-газ. Его термализация и поддержание в равновесии обязаны лишь процессам испускания и поглощения фотонов стенками объема V.

1 Волновые и квантовые свойства ЭМП. Фотоны

Поскольку векторы напряженности электрического $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r},t)$ и магнитного $\boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{r},t)$ полей в гауссовой системе единиц имеют одинаковую размерность, уравнения свободного ЭМП в вакууме записываются в виде:

$$(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\mathcal{E}}) = -\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{\mathcal{H}}}{\partial t}, \qquad (\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\mathcal{H}}) = \frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\partial t}, \tag{11.1}$$

$$(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}) = 0, \qquad (\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\mathcal{H}}) = 0. \tag{11.2}$$

Беря ротор от первой пары уравнений Максвелла (11.1) с учетом второй пары (11.2) при $(\boldsymbol{\nabla}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\mathcal{E}})) = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}) - \nabla^2\boldsymbol{\mathcal{E}} \Longrightarrow -\nabla^2\boldsymbol{\mathcal{E}}$, приходим к линейным волновым уравнениям с оператором Даламбера $\Box$ вида:

$$\Box\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r},t) = 0, \quad \Box\boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{r},t) = 0, \quad \Box\boldsymbol{A}(\mathbf{r},t) = 0, \text{ где } \Box = \nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}, \tag{11.3}$$

имеющим своим *частным* решением в системе покоя содержащего это излучение объема V плоскую монохроматическую **волну**, распространяющуюся со скоростью света c в направлении волнового вектора $\mathbf{k}$ с частотой $\omega_k = c|\mathbf{k}| = ck$, с *размерными* амплитудами электрической $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ и магнитной $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ напряженностей ЭМП, связанными с его вектор-потенциалом $\boldsymbol{A}(\mathbf{r},t)$ условием их градиентной инвариантности [30] при его калибровочных преобразованиях с любой гладкой функцией координат $\chi(\mathbf{r})$ вида

$$\boldsymbol{A}(\mathbf{r},t) \longmapsto \boldsymbol{A}'(\mathbf{r},t) = \boldsymbol{A}(\mathbf{r},t) + \boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}), \quad A_0'(\mathbf{r},t) = A_0(\mathbf{r},t) \equiv 0,$$

$$\boldsymbol{A}_{k\sigma} = \boldsymbol{a}_{k\sigma}(t)e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}, \quad \ddot{\boldsymbol{a}}_{k\sigma}(t) + \omega_k^2\boldsymbol{a}_{k\sigma}(t) = 0, \quad \boldsymbol{a}_{k\sigma}(t) = \frac{\mathbf{e}_{k\sigma}}{\sqrt{V}}e^{-i\omega_k t}, \quad (11.4)$$

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{k\sigma} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}_{k\sigma}}{\partial t} = ik\boldsymbol{A}_{k\sigma}, \quad \boldsymbol{\mathcal{H}}_{k\sigma} = (\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{A}_{k\sigma}) = i\left(\mathbf{k}\times\boldsymbol{A}_{k\sigma}\right), \qquad (11.5)$$

где $\boldsymbol{a}_{k\sigma}(t)$- ее нормированная на объем амплитуда, а $\mathbf{e}_{k\sigma}$- единичный вектор поляризации волны, в силу (11.2) определяющий направления колебаний векторов $\boldsymbol{A}_{k\sigma}$, $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{k\sigma}$, $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{k\sigma}$ как поперечные к волновому вектору $\mathbf{k}$:

$$(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}_{k\sigma}) \propto (\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{A}_{k\sigma}) = i(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{A}_{k\sigma}) = 0, \ (\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_{k\sigma}) = 0 = (\mathbf{k}\cdot(\mathbf{k}\times\mathbf{e}_{k\sigma})). \ (11.6)$$

Т.е. имеются только две независимые физические поляризации плоской волны $\sigma = 1,2$ в плоскости, перпендикулярной направлению ее распространения. Волна называется линейно поляризованной, если направление колебаний остается постоянным. Например, для волны, распространяющейся в направлении оси Z, поляризация вдоль осей X и Y задается, соответственно, векторами $\mathbf{e}_{k1} = (1,0,0)^\top$ и $\mathbf{e}_{k2} = (0,1,0)^\top$ (ср. с (2.22), (2.23)). Суперпозиция $\mathrm{a}\mathbf{e}_{k1} + \mathrm{b}\mathbf{e}_{k2}$ линейных поляризаций с комплексными коэффициентами a, b, $|\mathrm{a}|^2 + |\mathrm{b}|^2 = 1$ дает право-R или лево-L - эллиптическую поляризацию. Круговой поляризации отвечают векторы:

$$\left\{\begin{array}{c} \mathbf{e}_{kR} \\ \mathbf{e}_{kL} \end{array}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1, \pm i, 0\right)^\top. \qquad (11.7)$$

Общее решение волнового уравнения (11.3) есть вещественная суперпозиция плоских монохроматических поляризованных электромагнитных волн – волновой пакет $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r},t)$ (и соответственно, для $\boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{r},t)$) вида:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r},t) = \sum_{\mathbf{k},\sigma}\left[f_\sigma(\mathbf{k})\boldsymbol{\mathcal{E}}_{k\sigma} + (\text{к.с.})\right] = i\sum_{\mathbf{k},\sigma}k\left[f_\sigma(\mathbf{k})\boldsymbol{A}_{k\sigma} - f_\sigma^*(\mathbf{k})\boldsymbol{A}_{k\sigma}^*\right], \quad (11.8)$$

где $\sigma = 1,2$ или $\sigma = R,L$. Для ЭМП в ящике конечного объема $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\boldsymbol{\nu}}$ принимает дискретные значения при наложении периодических граничных условий: вдоль каждого ребра ящика $V = L_1L_2L_3$ должно укладываться $L_i = \nu_i\lambda_{\nu_i}$ целое число ν_i длин волн λ_{ν_i}, $i = 1,2,3$. Тогда волновой вектор $\mathbf{k}_{\boldsymbol{\nu}}$ и соответствующее условие нормировки амплитуд $\boldsymbol{A}_{k\sigma}$ (11.4) в ящике с учетом ортогональности векторов поляризации примут вид:

$$(\mathbf{k}_{\boldsymbol{\nu}})_i = k_i(\boldsymbol{\nu}) = \frac{2\pi}{\lambda_{\nu_i}} = \frac{2\pi}{L_i}\nu_i, \quad \boldsymbol{\nu} \equiv (\nu_1, \nu_2, \nu_3), \quad (\boldsymbol{e}^*_{k\sigma} \cdot \boldsymbol{e}_{k\sigma'}) = \delta_{\sigma\sigma'}, \qquad (11.9)$$

$$\int\limits_V \exp\left[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}^{'}) \cdot \mathbf{r}\right] d^3\mathrm{r} = V\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv V\delta_{\boldsymbol{\nu}\boldsymbol{\nu}'}, \quad \int\limits_V (\boldsymbol{A}^*_{k'\sigma'} \cdot \boldsymbol{A}_{k\sigma})\, d^3\mathrm{r} = \delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. (11.10)$$

Так как L_i мАкроскопически велики, **то** подавляющее число слагаемых во всех суммах (11.8) имеет $\nu_i \gg d\nu_i \equiv 1$, **и** относительный шаг дискретизации $d\nu_i/\nu_i$ будет мал и для волновых чисел (11.9): $\mathrm{k}_i \gg \Delta\mathrm{k}_i = 2\pi/L_i \underset{L\to\infty}{\longrightarrow} 0$, и от суммирования по $\mathbf{k}_{\boldsymbol{\nu}}$ в (11.8) можно перейти к интегрированию, аналогично правилу (6.24) для дискретных значений импульса:

$$\sum_\sigma \sum_{\mathbf{k}_{\boldsymbol{\nu}}} \equiv \sum_\sigma \sum_{\nu_1\nu_2\nu_3} 1^3 \longmapsto \sum_\sigma \int d^3\nu \equiv \sum_\sigma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathrm{k} \Longrightarrow \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathrm{k}, \quad (11.11)$$

где g – число независимых поляризаций $\sigma = 1, 2, ...$ каждой волны. Так что число различных монохроматических волн в **кубике** $d^3\mathrm{k}$ с $(\mathbf{k}; \mathbf{k} + d\mathbf{k})$ и в интервале абсолютных значений $(k, k + dk)$ есть, соответственно:

$$g1^3 \underset{1=d\nu_i}{\longmapsto} gd^3\nu = \frac{gV}{(2\pi)^3}\, d^3\mathrm{k} \equiv \widetilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}, V) d^3\mathrm{k}, \quad g = \sum_{\sigma=1,2} 1 \Longrightarrow 2, \qquad (11.12)$$

$$\text{и} \quad \overline{\overline{\mathcal{D}}}(k, V) dk = \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} d\vartheta\, \sin\vartheta\, \widetilde{\mathcal{D}}(\mathbf{k}, V) k^2 dk = g\frac{4\pi V k^2}{(2\pi)^3}\, dk. \qquad (11.13)$$

Переходя к циклической частоте $\omega_k = ck$, найдем полное число плосковолновых мод в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$, т.е., число различных осцилляторов поля в этом интервале частот:

$$\overline{\overline{\mathcal{D}}}(k, V) dk = \overline{\mathcal{D}}(\omega, V) d\omega = 2\frac{4\pi V\omega^2}{(2\pi)^3 c^3}\, d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}\, d\omega. \qquad (11.14)$$

Процедура квантования свободного ЭМП, как всякого волнового (колебательного) процесса (11.3), (11.4) с частотой ω_k, сводится к квантованию системы гармонических осцилляторов (8.58), и для полных энергии E и импульса $\mathbf{P}$ ЭМП уже известны вторично квантованные ответы (8.73):

$$E = \int\limits_V d^3\mathrm{r}\, \frac{\boldsymbol{\mathcal{E}}^2(\mathbf{r}, t) + \boldsymbol{\mathcal{H}}^2(\mathbf{r}, t)}{8\pi}, \qquad \mathbf{P} = \int\limits_V d^3\mathrm{r}\, \frac{(\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t) \times \boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, t))}{4\pi c}, \quad (11.15)$$

$$E \Longrightarrow \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{k\sigma}\hbar\omega_k, \qquad \mathbf{P} \Longrightarrow \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{k\sigma}\hbar\mathbf{k}, \qquad (11.16)$$

если при преходе от (11.15) к (11.16) заменить там и в (11.8) $f_\sigma(\mathbf{k}) \mapsto \widehat{a}_{k\sigma}$, т.е. $|f_\sigma(\mathbf{k})|^2 \mapsto \widehat{a}^+_{k\sigma}\widehat{a}_{k\sigma} = \widehat{n}_{k\sigma} \mapsto n_{k\sigma}$, отбросив бесконечную вакуумную **энергию** ЭМП, равную, согласно (8.73), сумме энергий основных состояний бесконечного числа осцилляторов поля: $E_0 = \sum\limits_{k,\sigma} \hbar\omega_k/2 \to \infty$, т.е. **ее** и приняв за начало отсчета энергии E в (11.16). Однако эта *расходящаяся* сумма для E_0 чувствительна к смене граничных условий на стенках объема V, что приводит к наблюдаемому эффекту притяжения Казимира, и такой рецепт борьбы с этой расходимостью требует уточнения [13].

Согласно (8.68)–(8.73), формулы (11.16) позволяют говорить о квантах ЭМП или фотонах (Эйнштейн, 1909) как о частицах, энергия и импульс которых определяются соотношениями $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$, $\boldsymbol{p} = \hbar\mathbf{k}$. Так как $\omega_k = ck$, то связь энергии фотона с его импульсом $\varepsilon_p = cp$ означает, что фотон – частица с нулевой массой покоя $m = 0$. *Число заполнения* $n_{k\sigma}$ *теперь имеет смысл числа́ фотонов в состоянии* $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ *с энергией* $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$, *импульсом* $\boldsymbol{p} = \hbar\mathbf{k}$ *и определенной проекцией спина, заданной поляризацией* σ. Волновая функция фотона $\boldsymbol{A}_{k\sigma}$ (11.4) – вектор, и ЭМП, как векторное поле, несет момент, равный единице. Однако его безмассовость через условие его поперечности (11.6) оставляет только две независимые спиновые степени свободы из трех. Им и отвечают два значения спиральности – проекции спина на направление импульса, соответствующие двум независимым круговым поляризациям (11.7): проекции спина на направление импульса, равной $+1$, соответствует правокруговая поляризация $\mathbf{e}_{kR}$ плоской монохроматической волны, а проекции, равной -1 – левокруговая поляризация $\mathbf{e}_{kL}$, глядя вслед улетающему фотону, и кратность вырождения по спину для фотона $g_s = g = 2$. Для свободного ЭМП не существует фотона с равной нулю проекцией спина на направление импульса. Т.к. спин равен 1, то фотон является бозе- частицей.

2 Идеальный газ фотонов и формула Планка

Итак, *равновесное* электромагнитное излучение можно рассматривать как идеальный газ фотонов, находящихся в объеме V при температуре T. Особенность этого газа в том, что тепловое равновесие в нем устанавливается не за счет выключаемого в равновесии взаимодействия друг с другом в газе N массивных частиц, а за счет *непрекращающегося испускания и поглощения* фотонов стенками объема V. Поэтому полное число фотонов N, не являясь фиксированным в принципе, определяется из условия равновесия для параметров T, V, N минимумом свободной энергии: $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu = 0$. Но, т.к. эта же производная *определяет* химический потенциал, то $\mu \equiv 0$, и равновесный фотонный газ ведет себя как насыщенный пар: $P(T,\mu) \mapsto P(T)$, (11.26), и $\overline{n}(T,\mu) \mapsto \overline{n}(T)$ (11.27), и в этом смысле вырожден при любой температуре, если условно сопоставить поглощение фотонов стенками их уходу в бозе - конденсат (см., однако, (11.34) и ниже). Т.е., в отличие от (10.37), ни давление, ни плотность (11.68) не являются более независимыми интенсивными термодинамическими переменными: $P = P(T) = \widetilde{P}(\overline{n})$, а среднее число фотонов $\ll n_{k\sigma} \gg$ в состоянии $|\mathbf{k},\sigma\rangle$ дается $\forall T$ формулой распределения Бозе-Эйнштейна с $\mu \equiv 0$:

$$\ll n_{k\sigma} \gg = \ll n_+(\varepsilon_{k\sigma}) \gg \Rightarrow [\exp(\beta\varepsilon_{k\sigma}) - 1]^{-1}, \quad \varepsilon_{k\sigma} = \hbar\omega_k. \tag{11.17}$$

<u>*Квазиклассическое число*</u> фотонных состояний с энергиями $\varepsilon = cp$, для их непрерывного при $V \to \infty$ спектра в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, равно:

$$\mathcal{D}(\varepsilon, V)d\varepsilon \equiv \frac{gV}{(h)^3} \int\limits_{\Omega=4\pi} d\Omega \, \frac{d^3p}{d\Omega} \equiv g\frac{4\pi V p^2}{(2\pi\hbar)^3}\, dp \Rightarrow \frac{V\varepsilon^2}{\pi^2(\hbar c)^3}\, d\varepsilon, \tag{11.18}$$

аналогично (6.24), (6.26). Переходя к частотам: $\varepsilon = \hbar\omega$, получим выражение, совпадающее с классическим волновым результатом (11.14):

$$\mathcal{D}(\varepsilon, V)d\varepsilon \Longrightarrow \overline{\mathcal{D}}(\omega, V)d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2c^3}\, d\omega. \quad \text{Всюду далее:} \quad \beta\varepsilon \equiv \frac{\hbar\omega}{k_BT}. \tag{11.19}$$

Если, исходя из теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы, приписать здесь каждой независимой *волновой осцилляторой моде* ω_k вклад k_BT, то суммарная энергия излучения в рамках такого классического статистического описания оказывается расходящейся величиной:

$$U \equiv \ll E \gg \underset{\varepsilon\to\infty}{\overset{?}{\longmapsto}} k_BT \int\limits_0^{\varepsilon} d\varepsilon' \mathcal{D}(\varepsilon', V) = k_BT\gamma(\varepsilon, V) \equiv k_BT\frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{\varepsilon}{\hbar c}\right)^3 \to \infty. \tag{11.20}$$

Поэтому если не сомневаться в самой возможности состояния теплового равновесия для излучения и в применимости к нему этой теоремы, то при $\varepsilon \to \infty$ должно видоизмениться само понятие его степеней свободы. Действительно, из (11.17) с учетом (11.19) находим *средние* число частиц (10.21) и *их энергию* в газе, *приходящиеся* на спектральный интервал $d\varepsilon$:

$$dN_\varepsilon(T) = \ll n_+(\varepsilon) \gg \mathcal{D}(\varepsilon, V)d\varepsilon \equiv \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\, \frac{\varepsilon^2}{[\exp(\beta\varepsilon) - 1]}\, d\varepsilon, \tag{11.21}$$

$$dE_\varepsilon(T) = \varepsilon dN_\varepsilon(T) = V\overline{u}(\varepsilon, T)d\varepsilon \equiv \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\, \frac{\varepsilon^3}{[\exp(\beta\varepsilon) - 1]}\, d\varepsilon, \tag{11.22}$$

Разделив $dE_\varepsilon(T)$ (11.22) на V и $d\varepsilon$, получим *спектральную плотность энергии* равновесного излучения или знаменитый Планковский "закон распределения энергии в нормальном спектре излучения" (Рис. 11.3).

$$\frac{dE_\varepsilon(T)}{Vd\varepsilon} = \overline{u}(\varepsilon, T) = \ll n_+(\varepsilon) \gg \frac{\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon, V)}{V} = \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3}\frac{\varepsilon^3}{[\exp(\beta\varepsilon) - 1]}. \tag{11.23}$$

3 Уравнения состояния фотонного газа

Из (5.34), (5.37) для $\mu \equiv 0$ вновь как для системы с нулевым потенциалом Гиббса $\Phi \equiv 0$, т.е. $F = J + \mu N \Rightarrow J = -PV$, имеем: $(\partial P/\partial V)_T \Rightarrow 0$ при

$$P \equiv -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \underset{!!!}{\Longrightarrow} P(T), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv T\,\frac{dP(T)}{dT} - P(T) \underset{!!!}{\Longrightarrow} \frac{U}{V}, \qquad (11.24)$$

а интегрирование по $d\varepsilon$ по частям вновь приводит (10.9) с учетом (11.18)–(11.20), (11.22) к уравнению состояния типа (10.10) для фотонного газа:

$$V\,dP_\varepsilon(T) = \ll n_+(\varepsilon) \gg \gamma(\varepsilon,V)d\varepsilon, \ \text{ и т.к. } \ \gamma(\varepsilon,V) = \frac{\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon,V)}{3}, \ \text{ то} \qquad (11.25)$$

$$\frac{dP_\varepsilon(T)}{d\varepsilon} = \frac{1}{3V}\,\frac{dE_\varepsilon(T)}{d\varepsilon} = \frac{1}{3}\,\overline{u}(\varepsilon,T), \ \text{ и } \ P(T) = \frac{1}{3}\,\frac{U}{V} \equiv \frac{1}{3}\,\langle\!\langle u(T)\rangle\!\rangle. \qquad (11.26)$$

Решение уравнений (11.24), (11.26): $T\partial_T P(T) = 4P(T)$, можно воспроизвести интегрированием (11.21), (11.22), (11.25) с учетом (10.14)–(10.19):

$$\overline{n}V \equiv \ll N(T) \gg = \int dN_\varepsilon(T) = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^2}{[\exp(\beta\varepsilon)-1]} = \frac{V(k_BT)^3}{\pi^2(\hbar c)^3}\mathrm{I}_3, \quad (11.27)$$

$$U \equiv \ll E(T) \gg = \int dE_\varepsilon(T) = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^3}{[\exp(\beta\varepsilon)-1]} = \frac{V(k_BT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3}\mathrm{I}_4, \quad (11.28)$$

$$\text{где: } \ \mathrm{I}_s = \int_0^\infty \frac{x^{s-1}dx}{\exp(x)-1} = \Gamma(s)\Phi_s(1) = \Gamma(s)\sum_{\ell=1}^\infty \frac{1}{\ell^s} = \Gamma(s)\zeta(s), \ \text{ т.е.:} \quad (11.29)$$

$$\mathrm{I}_3 = \Gamma(3)\zeta(3) = 2!\zeta(3) \approx 2,40; \quad \mathrm{I}_4 = \Gamma(4)\zeta(4) = 3!\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15} \approx 6,49, \quad (11.30)$$

и, подставив в (11.28), получить закон и константу Стефана – Больцмана

$$U = \sigma T^4 V, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} = 7,56\cdot 10^{-15}\,\text{эрг}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{K}^{-4}, \ \text{ а т.к.:} \quad (11.31)$$

$$-F \Longrightarrow PV = \frac{U}{3}, \ \text{ то и: } \ S \equiv \frac{U-F}{T} \equiv V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu \Longrightarrow \frac{4}{3}\,\sigma T^3 V \quad (11.32)$$

– энтропию фотонного газа, удовлетворяющие закону Нернста: $S \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0$.
Энергия, приходящаяся <u>*в среднем на одну частицу*</u> (ср. (10.40)), равна:

$$\frac{\ll E(T) \gg}{\ll N(T) \gg} = \frac{\mathrm{I}_4}{\mathrm{I}_3}k_BT = 3\,\frac{\zeta(4)}{\zeta(3)}\,k_BT, \quad \frac{\langle\!\langle u(T)\rangle\!\rangle}{3} = P = \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)}\,\overline{n}(T)k_BT, \quad (11.33)$$

$$\text{где: } \ \frac{\zeta(4)}{\zeta(3)} \approx 0,900 \hookrightarrow 1. \ \text{ Или } \ \frac{\mathrm{I}_4}{\mathrm{I}_3} \hookrightarrow 3, \ \text{ т.е. } \ \frac{\ll E(T) \gg}{3\ll N(T) \gg} \hookrightarrow k_BT, \quad (11.34)$$

при $\mathrm{I}_s \hookrightarrow \Gamma(s)$ – с отбрасыванием 1 в знаменателях (11.27)–(11.29) – в области *высоких* частот и *низких* температур, где фотонный газ (11.33) оказывается *очень похожим* на классический идеальный газ с *полным* числом $\ll N(T) \gg$ (11.27) частиц, с энергией $\varepsilon_p = c|\mathbf{p}|$. Формула (11.34) показывает, что при этом *в среднем* на одну *корпускулярную степень свободы* этого газа, в согласии с теоремой о *равнораспределении* энергии (6.7), (6.10), приходится почти $k_B T$, как и на одну осцилляторную волновую моду (11.4) ЭМП в (11.20). То есть при высоких частотах бесконечное число волновых степеней свободы плавно редуцируются к *конечному числу* $3\ll N(T)\gg$ корпускулярных степеней свободы. Так что согласно двойственной природе ЭМП, имеются **два классических предела** закона Планка:

• **Классический корпускулярный предел формулы (11.23):**

$$\beta\varepsilon \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1, \quad \ll n_+(\varepsilon) \gg = \left[\exp(\beta\varepsilon) - 1\right]^{-1} \Longrightarrow \exp(-\beta\varepsilon),$$

$$\overline{u}(\varepsilon, T) \Longrightarrow \frac{\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon, V)}{V} \exp(-\beta\varepsilon) = \frac{\varepsilon^3}{\pi^2 (\hbar c)^3} \exp(-\beta\varepsilon), \tag{11.35}$$

известный как формула Вина. Этот высокочастотный и в то же время низкотемпературный предел, тем не менее, при $\mu = 0$ отвечает *больцмановскому приближению* для частиц с энергией $\varepsilon = cp = \hbar\omega$ и плотностью состояний (11.18) и удовлетворительно описывает экспериментальные данные в области малых длин волн λ, т.е. высоких частот $\omega = 2\pi c/\lambda$.

• **Классический волновой предел формулы (11.23):**

$$\beta\varepsilon \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1, \quad \exp(\beta\varepsilon) - 1 \Longrightarrow \beta\varepsilon, \quad \varepsilon \ll n_+(\varepsilon) \gg \Longrightarrow \frac{1}{\beta} = k_B T,$$

$$\overline{u}(\varepsilon, T) \Rightarrow \frac{\mathcal{D}(\varepsilon, V)}{V\beta} = \frac{\varepsilon^2 \, k_B T}{\pi^2 (\hbar c)^3}, \quad \overline{\overline{u}}(\omega, T) \equiv \hbar \overline{u}(\varepsilon, T) \Rightarrow \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T, \tag{11.36}$$

он же – длинноволновый (низкочастотный), он же – высокотемпературный предел закона Планка, известный как формула Рэлея-Джинса. Попытка распространения этой формулы на область высоких частот возвращает нас к “ультрафиолетовой катастрофе” расходимости интеграла в (11.20). В следующей лекции аналог (12.6) этого интеграла для *конечного* числа степеней свободы фононного поля оказывается *конечен* и формулой (12.10) корректно воспроизводит закон равнораспределения энергии (6.10) в виде (11.34) для кристалла, но при высоких температурах.

4 Закон Кирхгофа

Задачу нахождения универсальной функции отношения излучательной и поглощательной способностей тела сформулировал и решил Г. Кирхгоф (1860). Излучательная способность тела $e(\omega)$ есть спектральная плотность потока энергии, излученного **телом** наружу с единицы площади **его** поверхности *по всем направлениям* в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ за 1 сек. Пусть на эту же единицу поверхности **тела** за 1 сек. падает отовсюду полный поток энергии излучения с плотностью I_ω, часть I_ω^a которого поглощается, часть I_ω^r отражается, и часть I_ω^d проходит сквозь тело:

$$\frac{I_\omega^a}{I_\omega} + \frac{I_\omega^r}{I_\omega} + \frac{I_\omega^d}{I_\omega} = a + r + d = 1, \ \text{(Строго это верно [6] только для } \int\limits_0^\infty I_\omega d\omega\text{)}. \quad (11.37)$$

где a – коэффициент поглощения, или поглощательная способность тела; r – коэффициент отражения; d – коэффициент прозрачности тела.

В состоянии теплового равновесия с излучением тело излучает столько же энергии, сколько поглощает: $e(\omega) = I_\omega^a = aI_\omega$. Если $a = 0$, $r = 0$, $d = 1$, то тело называют абсолютно прозрачным (в данном спектральном интервале); если $a = 0$, $r = 1$, $d = 0$ – абсолютно зеркальным; если же $a = 1$, $r = 0$, $d = 0$, то Кирхгоф назвал его абсолютно черным.

Рассмотрим две бесконечные плоские пластины A_1 и A_2, с зеркальными внутренними и теплоизолированными внешними сторонами, расположенные параллельно, на некотором расстоянии друг от друга. Их $d_1 = d_2 = 0$, а излучательные и поглощательные способности обозначим соответственно e_1, a_1 и e_2, a_2. Процесс установления теплового равновесия пластин и излучения в полости между ними на каждой единице площади поверхности пластин можно представить следующим образом. Из потока энергии e_1, излученного телом A_1, тело A_2 поглотит a_2e_1 и отразит $(1-a_2)e_1$. Тело же A_1 поглотит $a_1(1-a_2)e_1$, и отразит $(1-a_1)(1-a_2)e_1$; в свою очередь, тело A_2 поглотит $a_2(1-a_1)(1-a_2)e_1$, а отразит $(1-a_1)(1-a_2)^2e_1$, и т.д. Почти то же самое можно сказать и о той части потока энергии излучения e_2, которая испускается телом A_2. После отражения от A_1 к A_2 возвращается $(1-a_1)e_2$, поглощается $a_2(1-a_1)e_2$ и т.д. Суммируя эти две геометрические прогрессии, найдем весь поток энергии излучения, поглощаемый в 1 сек. пластиной A_2 из падающего на нее полного потока энергии $I_\omega^{A_2}$:

$$I_\omega^{a_2} = a_2\left[I_\omega^{e_1} + (1-a_1)I_\omega^{e_2}\right] = a_2\left[e_1\sum_{k=0}^{\infty} q^k + (1-a_1)e_2\sum_{k=0}^{\infty} q^k\right], \text{ т.е.}$$

$$I_\omega^{a_2} = a_2 I_\omega^{A_2} = a_2\left[e_1 + (1-a_1)e_2\right]\sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{a_2e_1 + a_2(1-a_1)e_2}{1-q}, \quad (11.38)$$

где знаменатель прогрессии $q = (1-a_1)(1-a_2) < 1$, а $I_\omega^{e_i}$ – **полный** переизлученный – переотраженный поток энергии с единицы площади i -ой пластины. Подставляя (11.38) в условие теплового равновесия тела A_2 с излучением, $e_2 = I_\omega^{a_2}$, найдем закон Кирхгофа:

$$e_2 = a_2 \frac{e_1 + (1-a_1)e_2}{1-(1-a_1)(1-a_2)}, \quad \text{или:} \quad I_\omega^{A_2} \equiv \frac{e_2}{a_2} = \frac{e_1}{a_1} \Rightarrow \frac{e}{a} \equiv e_0(\omega, T), \ \textbf{т.е.:}. \qquad (11.39)$$

Отношение излучательной способности тела к поглощательной в состоянии теплового равновесия с излучением является некоторой универсальной, независящей от тела функцией $e_0(\omega,T)$ только от ω и T.

При $a = 1$ имеем универсальную функцию $e_0(\omega,T)$ закона Кирхгофа (11.39) как излучательную способность абсолютно черного тела. Она выражается через спектральную плотность излучения $\overline{\overline{u}}(\omega,T)$ равенством, аналогичным формуле для полной плотности потока максвелловского газа $\mathcal{J}_\Sigma(\mathbf{N}_\Sigma) = \overline{n} \ll v_{\rm N}\theta(v_{\rm N})\gg$ из отверстия Σ в сосуде с заданной плотностью $\overline{n}$ числа частиц газа: $\mathcal{J}_\Sigma(\mathbf{N}_\Sigma) = \overline{n} \ll v\gg/4$, где $v_{\rm N} = v\cos\vartheta$ (Зад. 12.2.), (Рис.11.1). Действительно, запишем выражение для энергии, излученной черным телом в спектральном интервале $d\omega$ за время Δt с площадки Σ в направлении вектора $\mathbf{n}(\vartheta,\varphi)$, под углом ϑ к нормали $\mathbf{N}_\Sigma$ к этой площадке, $\cos\vartheta = (\mathbf{n}\cdot\mathbf{N}_\Sigma)$, в элемент телесного угла $d\Omega = d\Omega(\mathbf{n}) = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$:

$$dE_{\omega\Sigma}^{\vartheta,\varphi} = \overline{\overline{u}}(\omega,T)d\omega\,\Delta V_\vartheta \frac{d\Omega}{4\pi} \Rightarrow dI_{\omega\Sigma}^{\vartheta,\varphi}\Delta t\Sigma d\omega = \mathcal{I}_\omega(\mathbf{n})\cos\vartheta d\Omega\Delta t\Sigma d\omega, \quad (11.40)$$

$$\text{где (Рис.11.1):} \quad \mathcal{I}_\omega(\mathbf{n}) \equiv \mathcal{I}_\omega(\mathbf{r}=0,\mathbf{n}) \Longrightarrow \frac{c}{4\pi}\overline{\overline{u}}(\omega,T) = \mathcal{I}_\omega^0, \ \text{– есть} \qquad (11.41)$$

лучевая интенсивность на Σ излучения в единицу телесного угла в направлении вектора $\mathbf{n}$, в равновесии не зависящая от $\mathbf{n}$. В общем случае $\mathcal{I}_\omega(\mathbf{r},\mathbf{n})$ - есть лучевая интенсивность [58] излучения в точке $\mathbf{r}$, в направлении вектора $\mathbf{n}$, пришедшего в нее из точки $\mathbf{r}=0$ на реальной или воображаемой излучающей поверхности Σ, а $\Delta V_\vartheta = c\Delta t\Sigma\cos\vartheta$ – объем косого цилиндра, который заполняют за время Δt излученные в $d\Omega$ фотоны. Излучательную способность – плотность $I_{\omega\Sigma}(\mathbf{N}_\Sigma)$ потока энергии излучения, отнесенную к спектральному интервалу $d\omega$, получим, проинтегрировав (11.40) по всем возможным направлениям излучения $\mathbf{n}$ *с одной стороны* площадки и разделив результат на $\Delta t\Sigma d\omega$: $[\overline{\overline{u}}(\omega,T)d\omega = \overline{u}(\varepsilon,T)d\varepsilon]$,

$$I_{\omega\Sigma}(\mathbf{N}_\Sigma) = \int dI_{\omega\Sigma}^{\vartheta,\varphi} = \frac{1}{4\pi\Delta t\Sigma}\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\pi/2}\sin\vartheta\,d\vartheta\,\Delta V_\vartheta\,\overline{\overline{u}}(\omega,T) \overset{!!!}{=} e_0(\omega,T) = \quad (11.42)$$

$$= \int\mathcal{I}_\omega(\mathbf{n})(\mathbf{n}\cdot\mathbf{N}_\Sigma)d\Omega = \mathcal{I}_\omega^0\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\pi/2}\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta = \pi\mathcal{I}_\omega^0 = \frac{c}{4}\overline{\overline{u}}(\omega,T), \quad (11.43)$$

т.е.: $\ll v\gg \mapsto c, \quad \overline{n} \mapsto \overline{\overline{u}}(\omega,T), \quad \mathcal{J}_\Sigma(\mathbf{N}_\Sigma) \mapsto I_{\omega\Sigma}(\mathbf{N}_\Sigma)$, (ср. (11.64)).

5 “Молекулярно-кинетическое” дополнение.

Множество идеальных систем, где в равновесии $PV/U = \lambda =$ безразмерной const (Зад. 2.11., 16.3.) отнюдь не пусто. В их числе: идеальный газ точечных частиц с $\lambda = 2/3$, излучение и газ фононов в кристалле с $\lambda = 1/3$, и т.д., а также гипотетическая “темная энергия” с $\lambda = -1$. Давление P и энергия U этих систем обязаны лишь кинетическим степеням свободы составляющих их “частиц” с энергией $\varepsilon = \varepsilon_p$ в отсутствие их столкновений и взаимодействий. Но если термализация (релаксация к равновесию) фотонов излучения или фононов кристалла происходит за счет их поглощения и испускания стенками объема или кристаллической решеткой, то для точечных частиц идеального газа возможны только упругие столкновения со стенками, и вопрос о его термализации остается открытым.

Пусть имеется N таких частиц в объеме V с равновесной плотностью $\overline{n}$. Если $d\widetilde{w}_T(\varepsilon) = \tilde{f}_T(\varepsilon)d\varepsilon$ – есть дифференциальная вероятность в любой момент времени t найти в этом газе одну частицу с кинетической энергией в интервале $(\varepsilon,\, \varepsilon + d\varepsilon)$, и $\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon = \overline{n}\tilde{f}_T(\varepsilon)d\varepsilon$ – есть тогда **среднее** число частиц с такой энергией в единице объема, а $\Delta V\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon$ – есть среднее их число в объеме ΔV, то средняя энергия одной частицы $\ll\!\varepsilon\!\gg$, ее средняя абсолютная скорость $\ll\! v\!\gg$ и средняя энергия в единице объема – объемная плотность энергии $\langle\!\langle u(T)\rangle\!\rangle$ при температуре T равны:

$$\ll\!\varepsilon\!\gg = \int\limits_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon \tilde{f}_T(\varepsilon), \quad \ll\! v\!\gg = \int\limits_0^\infty d\varepsilon\, v(\varepsilon)\tilde{f}_T(\varepsilon), \quad \int\limits_0^\infty d\varepsilon\, \tilde{f}_T(\varepsilon) = 1, \tag{11.44}$$

$$\ll\!\overline{n}\!\gg = \int\limits_0^\infty d\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) \underset{\{?\}}{\Longleftarrow} \overline{n} \equiv \frac{N}{V}, \quad \langle\!\langle u(T)\rangle\!\rangle = \int\limits_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) = \overline{n}\ll\!\varepsilon\!\gg = \frac{U}{V}. \tag{11.45}$$

Согласно гипотезе молекулярного хаоса, вследствие однородности и изотропности пространства и времени в равновесии, число частиц с энергиями в том же интервале $d\varepsilon$, вылетающих из мАкроскопически малого объема ΔV в элемент телесного угла $d\Omega(\mathbf{n}) = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ в направлении единичного вектора $\mathbf{n}(\vartheta,\, \varphi) = \mathbf{e}_1 \sin\vartheta\cos\varphi + \mathbf{e}_2 \sin\vartheta \sin\varphi + \mathbf{e}_3 \cos\vartheta$ (Рис.11.2) за время dt равно $d\aleph(\varepsilon, \mathbf{n}) = \Delta V \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon d\Omega(\mathbf{n})/4\pi$. Причем в равновесии ровно столько же частиц за то же время влетает в этот же малый объем через тот же или такой же телесный угол, как в том же, так и в противоположном $-\mathbf{n} = \mathbf{n}(\pi - \vartheta,\, \varphi + \pi)$ или в любом другом направлении. Т.е. в силу малости ΔV влетающие и вылетающие из него в одном и том же направлении в единицу времени или за малый интервал времени dt частицы оказываются по сути неразличимы между собой.

При встрече со стенкой на площадке $d\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{N} d\Sigma$ с нормалью $\mathbf{N}$, как на основании объема косого цилиндра (Рис.11.1) $\Delta V = v_\varepsilon dt\, d\Sigma \cos\vartheta$ в направлении вектора $\mathbf{n}(\vartheta,\, \varphi)$, где $\cos\vartheta = (\mathbf{N}\cdot\mathbf{n})$, каждая из частиц, имеющая в нем абсолютную скорость v_ε и абсолютный импульс p_ε в направлении вектора $-\mathbf{n}$, передает этой стенке в направлении вектора нормали $-\mathbf{N}$ импульс: от $2p_\varepsilon \cos\vartheta$ – при абсолютно упругом ударе в случае идеального газа точечных частиц массы m, до $p_\varepsilon \cos\vartheta$ – при абсолютно неупругом ударе и поглощении в случае фотонов равновесного излучения с абсолютно черным телом (Рис.11.1). Однако в последнем случае равновесие означает также излучение стенкой с площадки $d\boldsymbol{\Sigma}$ ровно того же числа таких же фотонов в направлении вектора $\mathbf{n}$ за тот же интервал времени dt, каждый из которых "добавляет" к передаче импульса еще $p_\varepsilon \cos\vartheta$, восстанавливая результат абсолютно упругой передачи. Т.е. для любых дифференциальных потоков равновесного излучения (и не обязательно чернотельного [7]!): $d\boldsymbol{J}_{\text{пад}} + d\boldsymbol{J}_{\text{исход}} = 0$, и зеркально (упруго) отраженные, диффузно рассеянные, поглощенные и излученные фотоны перераспределяются между собой "внутри" этой 2-ки, оставляя ее неизменной!

Компоненты передачи импульса параллельные стенке во всех случаях автоматически компенсируются противоположными вкладами с направлений с тем же ϑ, но с $\varphi \mapsto \varphi + \pi$, т.е. $\Delta p(\varepsilon, \vartheta) = 2p_\varepsilon \cos\vartheta$, это полный импульс, переданный стенке "в среднем одной частицей" в равновесии. Велична $d\Sigma\cos\vartheta$ на (Рис.11.1) и в выражении для ΔV есть в точности площадь основания конуса телесного угла $d\Omega(\mathbf{n})$ на (Рис.11.2), т.е. частицы в (из) ΔV прилетают (улетают) из (в) $d\Omega(\mathbf{n})$. Тогда полная передача импульса стенке $dp_\varepsilon(\mathbf{n})$ за время dt всеми частицами из объема ΔV и соответствующие сила $dF_\varepsilon(\mathbf{n})$ и давление $d\Pi_\varepsilon(\mathbf{n})$ равны:

$$dp_\varepsilon(\mathbf{n}) = \Delta p(\varepsilon, \vartheta) d\aleph(\varepsilon, \mathbf{n}) = 2p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon \cos^2\vartheta \frac{d\Omega(\mathbf{n})}{4\pi} d\Sigma dt, \tag{11.46}$$

$$dF_\varepsilon(\mathbf{n}) = \frac{dp_\varepsilon(\mathbf{n})}{dt}, \quad d\Pi_\varepsilon(\mathbf{n}) = \frac{dF_\varepsilon(\mathbf{n})}{d\Sigma} = 2p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon \cos^2\vartheta \frac{d\Omega(\mathbf{n})}{4\pi}, \tag{11.47}$$

$$\text{т.е.:} \quad dP_\varepsilon(T) = \int\limits_{2\pi} d\Pi_\varepsilon(\mathbf{n}) = \frac{2p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon}{4\pi} \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi/2} d\vartheta \sin\vartheta \cos^2\vartheta, \tag{11.48}$$

$$\text{или:} \quad dP_\varepsilon(T) = \frac{1}{3} p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad P(T) = \frac{1}{3} \int\limits_0^\infty p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{11.49}$$

Полученные выражения годятся для любого одночастичного спектра $\varepsilon(p)$ и **равновесного распределения** $\mathcal{F}(\varepsilon)$. Для нерелятивистского идеального газа точечных частиц $p_\varepsilon = mv_\varepsilon$ и $p_\varepsilon v_\varepsilon = 2\varepsilon$. Для газа ультрарелятивистских частиц и фотонов $p_\varepsilon v_\varepsilon = p_\varepsilon \mathrm{c} = \varepsilon$. Тогда согласно (11.45):

$$P_g(T) = \frac{2}{3}\int_0^\infty \varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\overline{n}m\langle\!\langle v^2\rangle\!\rangle}{3} \equiv \frac{2}{3}\frac{U}{V}, \quad P_r(T) = \frac{1}{3}\int_0^\infty \varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{3}\frac{U}{V}. \tag{11.50}$$

(Для темной энергии формально имеем $p_\varepsilon v_\varepsilon \mapsto -3\varepsilon$, т.е. $v_\varepsilon = d\varepsilon/dp$, $\varepsilon_p = Cp^{-3}$).

Если $d\mathbf{\Sigma}$ есть площадь отверстия в стенке сосуда с нормалью $\mathbf{N}$, то дифференциальный элемент потока $dJ_{\mathrm{N}}(\mathbf{n})$ через него частиц в направлении вектора $\mathbf{n}(\vartheta,\,\varphi)$ есть то же число частиц $d\aleph(\varepsilon,\mathbf{n})$ в объеме того же косого цилиндра ΔV (Рис.11.1). Аналогично (11.46) – (11.49), для плотности потока **частиц** $dj_{\mathrm{N}}(\varepsilon)$ в функции лишь энергии ε это дает:

$$dJ_{\mathrm{N}}(\mathbf{n}) = d\aleph(\varepsilon,\mathbf{n}) = \Delta V\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon\frac{d\Omega(\mathbf{n})}{4\pi} = v_\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon\cos\vartheta\frac{d\Omega(\mathbf{n})}{4\pi}d\Sigma dt, \tag{11.51}$$

$$dj_{\mathrm{N}}(\varepsilon) = \int_{2\pi}\frac{dJ_{\mathrm{N}}(\mathbf{n})}{d\Sigma dt} = \frac{v_\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi/2}d\vartheta\sin\vartheta\cos\vartheta = \frac{v_\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon}{4}. \tag{11.52}$$

$$\text{Т.е.:}\ \ \langle\!\langle \mathrm{j_N}\rangle\!\rangle \equiv \langle\!\langle\overline{n}\,v_{\mathrm{N}}\theta(v_{\mathrm{N}})\rangle\!\rangle = \int_0^\infty dj_{\mathrm{N}}(\varepsilon) = \frac{1}{4}\int_0^\infty v_\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\overline{n}\langle\!\langle v\rangle\!\rangle}{4}, \tag{11.53}$$

согласно определениям (11.44), есть полная плотность потока частиц, выносимых через это отверстие в направлении вектора нормали $\mathbf{N}$. Так что одна функция распределения $\mathcal{F}(\varepsilon)$ позволяет описать всю кинетику идеальной равновесной системы, независимо от ее природы. Плотность вероятности различных значений ε в самом выносимом потоке равна:

$$d\widetilde{w}_j(\varepsilon) = \frac{dj_{\mathrm{N}}(\varepsilon)}{\langle\!\langle \mathrm{j_N}\rangle\!\rangle} = \frac{v_\varepsilon}{\langle\!\langle v\rangle\!\rangle}d\widetilde{w}_T(\varepsilon) = \frac{v_\varepsilon}{\langle\!\langle v\rangle\!\rangle}\widetilde{f}_T(\varepsilon)d\varepsilon. \tag{11.54}$$

Для идеального квантового газа любой статистики $\eta = \pm1, 0$ из определений (6.26), (10.21) – (10.24), (10.45), (11.44), (11.45), (11.53) при

$$\mathcal{F}(\varepsilon) \Rightarrow \mathcal{F}^T_\eta(\varepsilon) = \frac{\mathcal{D}(\varepsilon,V)}{V}\langle\!\langle n_\eta(\varepsilon)\rangle\!\rangle \underset{\mathrm{d=3}}{\Longrightarrow} g_s\frac{4\pi}{h^3}\frac{p^2(\varepsilon)}{v(\varepsilon)}\langle\!\langle n_\eta(\varepsilon)\rangle\!\rangle, \tag{11.55}$$

$$\text{т.е.:}\ \ \mathcal{F}^T_\eta(\varepsilon) = \frac{\mathcal{D}(\varepsilon,V)}{V[e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - \eta]},\ \ \text{и}\ \ z = e^{\beta\mu},\ \ \text{находим, что:} \tag{11.56}$$

$$\langle\!\langle\overline{n}\rangle\!\rangle_\eta \equiv \overline{n}_\eta(T,z) = \int_0^\infty\mathcal{F}^T_\eta(\varepsilon)d\varepsilon \underset{\mathrm{d=3}}{\Longrightarrow} g_s\frac{4\pi}{h^3}\int_0^\infty\frac{p^2(\varepsilon)}{v(\varepsilon)}\langle\!\langle n_\eta(\varepsilon)\rangle\!\rangle d\varepsilon,\ \ \text{и:} \tag{11.57}$$

$$\langle\!\langle\overline{n}v_\varepsilon\rangle\!\rangle_\eta \equiv \overline{n}_\eta(T,z)\,\langle\!\langle v\rangle\!\rangle_\eta = \int_0^\infty v_\varepsilon\mathcal{F}^T_\eta(\varepsilon)d\varepsilon \underset{\mathrm{d=3}}{\Longrightarrow} g_s\frac{4\pi}{h^3}\int_0^\infty p^2(\varepsilon)\langle\!\langle n_\eta(\varepsilon)\rangle\!\rangle d\varepsilon, \tag{11.58}$$

$$\overline{n}_\eta(T,z) \ll\upsilon\gg_\eta \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} g_s \frac{8\pi m}{h^3}\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\left[e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-\eta\right]} = \overline{n}_0(T,z) \ll\upsilon\gg_0 \Phi_2(\eta z), \quad (11.59)$$

где с учетом (10.11) – (10.16), (10.28) и т.к. $\eta = 0$ отвечает статистике Больцмана, имеем для $z \mapsto \xi = e^{\beta w} = ze^{-\beta \mathrm{W}}$ с работой выхода W, при:

$$\overline{n}_\eta(T,z) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \overline{n}_0(T,z)\Phi_{3/2}(\eta z), \quad \upsilon_\eta(T,z) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\overset{\{!!\}}{\Longrightarrow}} \ll\upsilon\gg_0 \left\{\frac{\Phi_2(\eta z)}{\Phi_{3/2}(\eta z)}\right\}, \quad (11.60)$$

$$\text{где:} \quad \ll\upsilon\gg_\eta \equiv \upsilon_\eta(T,z), \quad \ll\upsilon\gg_0 \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}, \quad \overline{n}_0(T,z) \equiv \frac{g_s z}{\Lambda^3(T)}, \quad (11.61)$$

$$\text{что:} \quad \ll\mathrm{j_N}\gg_\eta \overset{\{!!\}}{=\!=} \frac{1}{4}\overline{n}_\eta(T,\xi)\upsilon_\eta(T,\xi) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{1}{4}\overline{n}_0(T,\xi) \ll\upsilon\gg_0 \Phi_2(\eta\xi), \quad (11.62)$$

есть квантовая формула Ричардсона для $\ll\mathrm{j_N}\gg_\eta = \ll\overline{n}\,\upsilon_\mathrm{N}\theta(\upsilon_\mathrm{N}-\upsilon_\mathrm{N}^0)\gg_\eta$ (ср. (11.53)), где и по смыслу: $\mu \mapsto w = \mu - \mathrm{W}$, $z \mapsto \xi$ при $\mathrm{W} = m\left(\upsilon_\mathrm{N}^0\right)^2/2$.

Для равновесного излучения физический смысл имеет лишь планковская функция спектральной плотности распределения энергии $\varepsilon = \hbar\omega$:

$$\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon) \underset{(11.23)}{\Longrightarrow} \overline{u}(\varepsilon,T) = \frac{1}{\pi^2(\hbar c)^3}\frac{\varepsilon^3}{[\exp(\beta\varepsilon)-1]} = \frac{\overline{\overline{u}}(\omega,T)}{\hbar}, \quad (11.63)$$

которая и присутствует в (11.50). Т.е. для него имеет смысл не плотность потока частиц, число которых **никак не** фиксировано $\{?\}$, а только плотность потока энергии, что при $\upsilon_\varepsilon \mapsto c$ в (11.51)–(11.53) отвечает замене $\mathcal{F}(\varepsilon) \mapsto \varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)$ и далее (11.63). Та же геометрия формул Ричардсона (11.52), (11.53), (11.62) для тока термоэлектронной эмиссии с учетом (11.45) дает вновь закон Кирхгофа (11.43) для дифференциальной и полной плотностей потока **энергии** излучения абсолютно черного тела:

$$\overline{e}_0(\varepsilon,T) \Longrightarrow \varepsilon\frac{dj_\mathrm{N}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{\upsilon_\varepsilon}{4}\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon) \Longrightarrow \frac{c}{4}\overline{u}(\varepsilon,T), \quad \text{и} \quad (11.64)$$

$$\mathcal{J}_\mathrm{N}^0(T) = \int\limits_0^\infty \overline{e}_0(\varepsilon,T)d\varepsilon \Longrightarrow \int\limits_0^\infty \varepsilon dj_\mathrm{N}(\varepsilon) = \frac{1}{4}\int\limits_0^\infty \upsilon_\varepsilon\varepsilon\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon \Longrightarrow \quad (11.65)$$

$$\Longrightarrow \frac{c}{4}\int\limits_0^\infty \overline{u}(\varepsilon,T)d\varepsilon = \frac{c}{4}\left\langle\!\left\langle u(T)\right\rangle\!\right\rangle = \mathcal{J}_\mathrm{N}^0(T). \quad (11.66)$$

Дело в том, что представление о движущемся со скоростью света c фотоне, как о локализованной в пространстве частице не являеся корректным ввиду принципиально полевой природы излучения, как вторично квантованного поля. При этом фотон, как квант этого безмассового поля с определенной энергией $\varepsilon = \hbar\omega$ и с определенным импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ на самом деле (также как и фонон) занимает **весь** предоставленный этому полю излучения мАкроскопический объем V как волна с частотой $\omega = kc$, имея естественно своей волновой функцией плоскую волну (11.4).

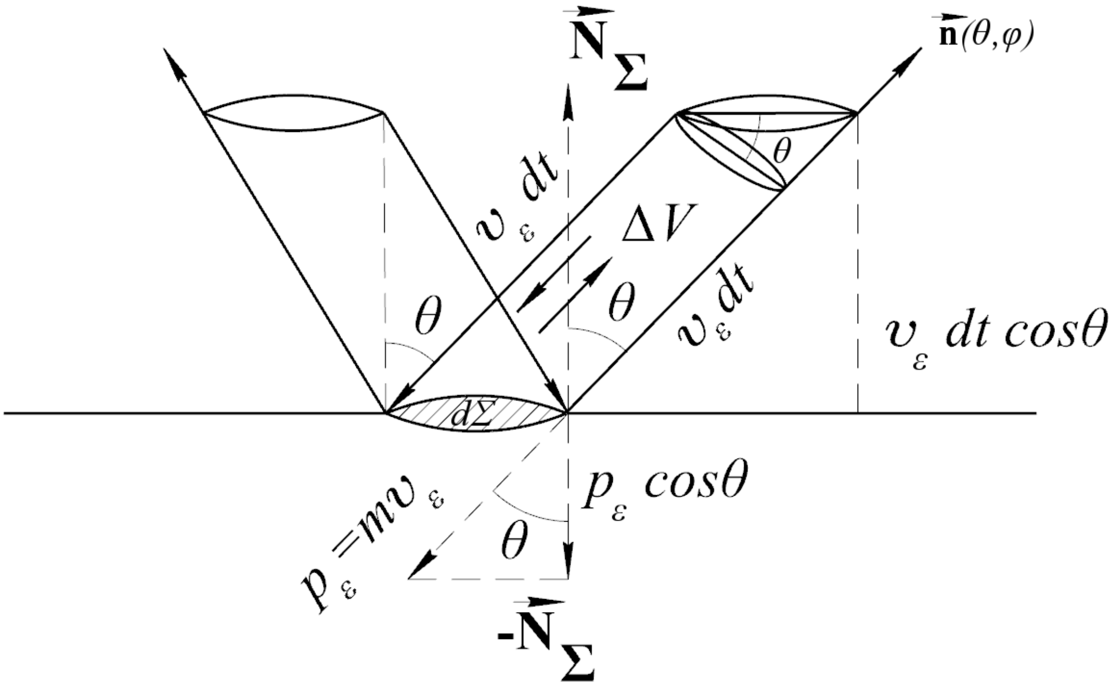

Рис. 11.1. Давление как передача импульса стенке и плотность потока через отверстие.

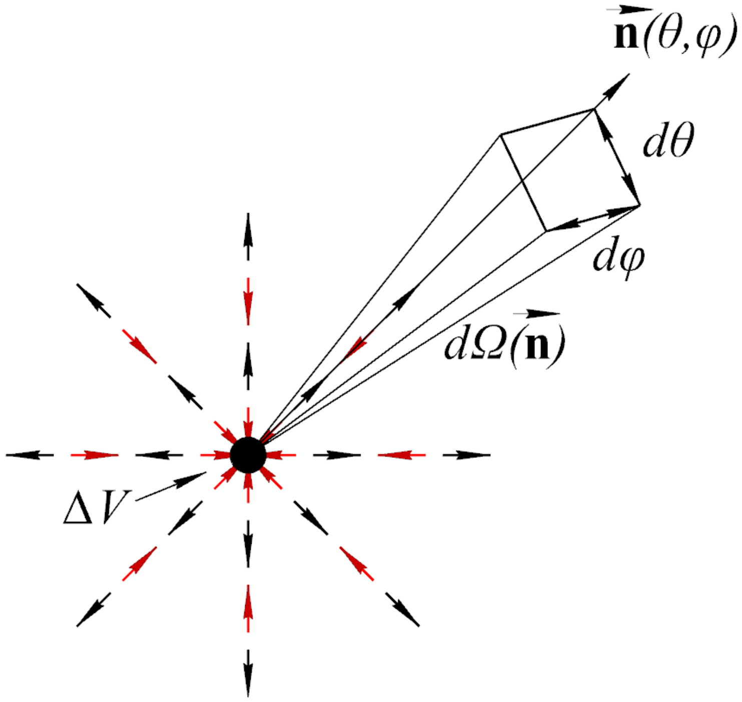

Рис. 11.2. Гипотеза молекулярного хаоса.

([5] §52, [6] §63, [7], [10], [12], [13], [36])

Задачи

17.1. Получить исходную формулу (11.40) из (11.21)–(11.23), в рамках гипотезы молекулярного хаоса: $\Delta\aleph_{\omega,\Delta V,d\Omega} = N_\omega(\Delta V/V)(d\Omega/4\pi)$ ([3] §I.6).

17.2. Получить представления (11.16) из (11.15), (11.4), (11.8) ([12]).

17.3. Будет ли теорема о равнораспределении энергии (6.10) в приближении типа Вина (11.35) для фотонов с энергией $\varepsilon_p = c\sqrt{p_x^2+p_y^2+p_z^2}$, (т.е. $\mathrm{I}_s \to \Gamma(s)$), верна и для фотонов с $\varepsilon_p = c\,(|p_x|+|p_y|+|p_z|)$ (см. (6.8))?

17.4. Доказать неизменность лучевой интенсивности из формулы (11.40), для свободного излучения в направлении $\mathbf{n}$ вдоль этого же направления: $\mathcal{I}_r = \mathcal{I}(\mathbf{r}=r\mathbf{n},\mathbf{n}) = \mathrm{const}$, $(\mathcal{I}_{r1}d\Sigma_1 d\Omega_2 = \mathcal{I}_{r2}d\Sigma_2 d\Omega_1)$ ([3] §I.7, [58] §7.2).

17.5. Солнце излучает как равновесное черное тело с интенсивностью (11.41) с единицы поверхности, независящей от направления излучения $\mathbf{v}$, т.е. $\mathcal{I}_\omega(\mathbf{r},\mathbf{v}) = \mathcal{I}^0_\omega$, при $|\mathbf{r}| = a_\odot$. Найти зависимость от $\mathbf{r}=r\mathbf{n}$ плотности энергии излучения $\mathrm{u}(r) = \ll u(T_r) \gg$ и полной радиальной плотности потока $\mathcal{J}_r(\mathbf{n}) = \int d\omega I_{\omega r}(\mathbf{n})$, где $I_{\omega r}(\mathbf{n})$ – спектральная плотность потока вида (11.42), и установить связь между ними при $|\mathbf{r}| \gg a_\odot$, и $|\mathbf{r}| = a_\odot$. Считая Землю черным телом, находящимся на ее орбите в тепловом равновесии с излучением Солнца, чей видимый с нее угловой диаметр $2\beta \approx 0.01$, найти связь температур их поверхностей ([25] N 7.17, [58] §7.2.).

17.6. Найти доплнительный множитель: $n^3(\omega)\,[1 + d\ln n(\omega)/d\ln\omega]$, приобретаемый спектральной плотностью энергии излучения (11.23) в среде с показателем преломления $n(\omega)$ ([24] N 149).

17.7. Рассеяние света в воде вызвано флуктуациями ее показателя преломления $n(\omega)$, т.е. диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega,T,\overline{n})$, обязанными флуктуациям температуры и плотности (Зад. 15.3.). Исходя из аналога уравнений Максвелла (11.1), (11.2), для монохроматической волны в среде, найти амплитуду рассеяния ([58] §2.4) и интенсивность рассеянного света на расстоянии r от рассеивающего объема V ([57] §2.1, [13]).

17.8. Найти геометрическую связь величин (11.40)–(11.41) с давлением (11.26) равновесного излучения на черную или зеркальную стенку ([7]т.1 §I.5), и с вектором Умова-Пойтинга (11.15) ([58] §7.8).

17.9. Можно ли найти относительную дисперсию числа фотонов исходя из выражения вида (см. (9.7), (9.9), [5] §§71,72,73):

$$\sigma_2(N) = \left[\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial\mu^2}\right)_{T,V}\Big/\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\mu}\right)^2_{T,V}\right]^{1/2} \; ? \qquad (11.67)$$

17.10. Найти средние флуктуации энергии и числа фотонов чернотельного излучения в заданном интервале частот $\Delta\omega$ ((9.19), [3] §X.9, [20]).

17.11. Показать, что среднее число реликтовых фотонов в $1\,\mathrm{cm}^3$ Вселенной равно 398, если температура этого равновесного чернотельного реликтового излучения равна $2,7\,K$ и, согласно (11.27), (11.30):

$$\overline{n}(T) = \frac{\Gamma(3)\zeta(3)}{\pi^2}\frac{(k_BT)^3}{(\hbar c)^3} \approx \frac{2,40}{\pi^2}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3, \quad \text{где, при} \quad T = 1K: \tag{11.68}$$

$$k_BT = k_B 1K = 1,38\cdot 10^{-23}\text{Дж} = 1,38\cdot 10^{-16}\,\text{эрг} = 8,61\cdot 10^{-5}\,\text{эВ}, \tag{11.69}$$

$$1\,\text{эрг} = 10^{-7}\text{Дж} = 624\cdot 10^{9}\,\text{эВ}, \quad 1\,\text{эВ} = k_B\,1,16\cdot 10^{4}K, \tag{11.70}$$

$$1\,\text{эВ} = 1,6\cdot 10^{-19}\text{Дж}, \;\; \text{а при } \hbar = c = 1:\; 1\,\text{эВ} = 5,068\cdot 10^{4}\,\text{см}^{-1}. \tag{11.71}$$

17.12. Найти d-мерное обобщение формул (11.18)–(11.35) для излучения и сравнить вытекающие из (11.35) законы смещения Вина по ω и по λ.

17.13. Образование атомов водорода в ранней Вселенной сопровождалось равновесным излучением с $T \approx 3000\,K$. Во сколько раз Она расширилась, если теперь его $T \approx 3\,K$?

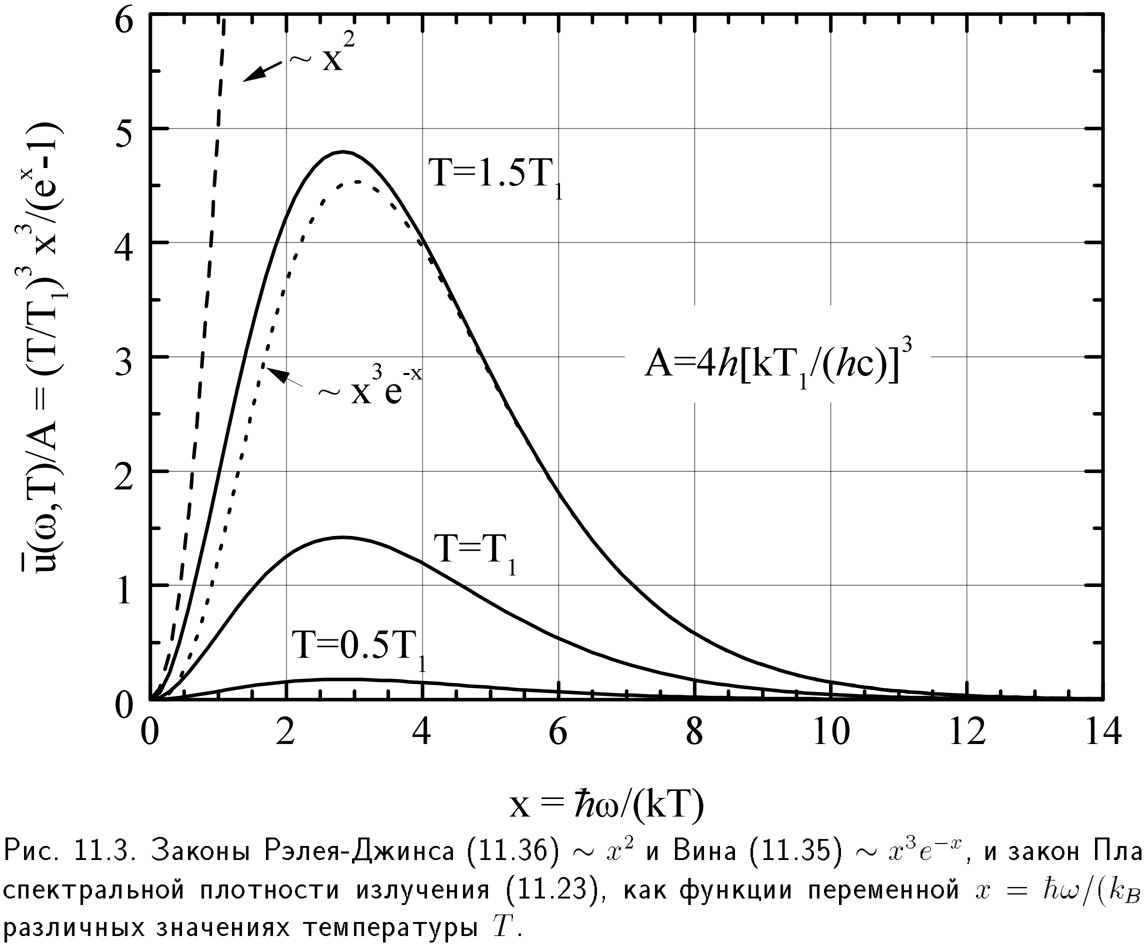

Рис. 11.3. Законы Рэлея-Джинса (11.36) $\sim x^2$ и Вина (11.35) $\sim x^3e^{-x}$, и закон Планка для спектральной плотности излучения (11.23), как функции переменной $x = \hbar\omega/(k_BT)$, при различных значениях температуры T.

Таким образом, плотность числа частиц $\overline{n}$ для **поля** излучения (11.27), (11.68) как бы "растворилась" в функции $\mathcal{F}^T_\eta(\varepsilon)$ (11.55) – (11.58) и в понятии чисел заполнения.

Лекция 12

Теплоемкость кристаллов

Закон Дюлонга - Пти (1819) для теплоемкости твердого тела $\mathrm{C}_V = 3Nk$ получил объяснение в рамках классической статистической физики именно как следствие хоть и очень большого, но конечного числа $3N$ степеней свободы всех N атомов простого кристалла. По теореме о равнораспределении каждая такая его колебательная степень свободы дает во внутреннюю энергию U вклад, равный kT, т.е. $U = (3N-6)kT \approx 3NkT$. Однако $\mathrm{C}_V^{\text{мол}} \approx 3R$ оказалось лишь в довольно узком интервале комнатных температур. В соответствии с законом Нернста наиболее сильная *зависимость* от T была обнаружена при низких температурах. *Ее* качественное объяснение было дано А.Эйнштейном (1907) путем распространения идей Планка на колебания атомов в кристаллической решетке и явного предположения о квантовании энергии гармонического осциллятора. Твердое тело рассматривалось им как совокупность $3N$ совершенно одинаковых несвязанных гармонических осцилляторов с одной и той же характеристической частотой $\omega_{\ni}$. Количественное согласие с наблюдаемой при $T \to 0$ теплоемкостью $C_V \sim T^3$ было достигнуто в модели П. Дебая (1912). Изложенные ниже результаты теорий Эйнштейна и Дебая основаны, в конечном счете, на концепции бозе-квазичастиц – фононов.

1 Фононы

Структурной единицей кристалла является элементарная ячейка, периодическое повторение которой $Y \gg 1$ раз воспроизводит всю кристаллическую решетку. Отсюда видно, что основное фундаментальное свойство симметрии кристалла связано с *операцией* и с соответствующим *ей* **оператором** трансляции $\mathbf{T}_{l\boldsymbol{a}}$ на величину $l\boldsymbol{a}$, т.е. l- кратную минимальным векторам решетки $\boldsymbol{a}_{1,2,3}$. Действие **его** *на волновую функцию* произвольного атома, с учетом наложенных *на нее* циклических по $\boldsymbol{L}_j = N_j\boldsymbol{a}_j$ граничных условий, переводит *ее* в ту же *волновую функцию* того же атома, представи́мую в виде *той же* суперпозиции тех же плоских волн $\boldsymbol{a}_j \mapsto \boldsymbol{a}$:

$$\mathbf{T}_{N\boldsymbol{a}}\psi(\mathbf{x}) = \exp(N(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\nabla}))\psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}+N\boldsymbol{a}) \Longrightarrow \psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})}. \quad (12.1)$$

Для одномерного кристалла это условие периодичности[1] в форме Борна – Кармана примет вид: $\exp(ikaN) = 1$, или $k_\nu = 2\pi\nu/(aN)$, где $\nu = 0, \pm1, \pm2, .., +N/2$. Т.е. для цепочки длиной $L = aN$ из N атомов имеется ровно N неэквивалентных значений волнового числа k на интервале $(-\pi/a, \pi/a)$ в роли *первой зоны Бриллюэна одно*мерного кристалла. С *вектором обратной решетки* $\boldsymbol{b}_i = \epsilon_{ijl}(\boldsymbol{a}_j \times \boldsymbol{a}_l)/v \Rightarrow \boldsymbol{a}_i/a^2$, $(\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j) = \delta_{ij}$ при $|\boldsymbol{a}_i| \Rightarrow a$ и объемом элементарной ячейки $v = |(\boldsymbol{a}_3 \cdot (\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2))| \Rightarrow a^3$ в простой кубической решетке <u>*этой зоне*</u> отвечает аналогичный (11.9) при $L_i = a_iN_i$ **волновой вектор** с компонентами $(\mathbf{k}_\nu)_i \Rightarrow 2\pi\nu_i/L_i$, в базисе

$$\mathbf{e}_i = a_i\boldsymbol{b}_i: \;\; \mathbf{k}_\nu = 2\pi\sum_{i=1}^{3}\frac{\nu_i}{N_i}\boldsymbol{b}_i, \quad -\frac{1}{2}N_i < \nu_i \leq \frac{1}{2}N_i, \text{ при: } N_1N_2N_3 = N \quad (12.2)$$

– полном числе атомов. Но, в отличие от излучения **он** определен здесь лишь с точностью до произвольного целого вектора обратной решетки:

$$\boldsymbol{g} = 2\pi\sum_{i=1}^{3}\mathrm{m}_i\boldsymbol{b}_i, \quad (\mathrm{m}_i = 0, \pm1, ...) \text{ (Рис. 12.3). Так что: } \mathbf{k} \to \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \boldsymbol{g}, \quad (12.3)$$

отвечает процессу переброса, где $\boldsymbol{p} = \hbar\mathbf{k}_\nu$, **не** сохраняясь как обычный импульс, сохраняется лишь по модулю $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar\boldsymbol{g}$, как *квазиимпульс*.

Считая кристалл формально одной большой многоатомной "молекулой", для колебаний решетки в гармоническом приближении, аналогично (7.32)–(7.39), с $\mathrm{f} = 3N - 6 \Rightarrow 3N$ колебательными степенями свободы имеем спектр нормальных колебаний α- того осциллятора снова в виде:

$$\varepsilon_n^\alpha = \hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad \text{где:} \quad n_\alpha = 0, 1, 2, \ldots, \quad \alpha = 1 \div \mathrm{f}. \quad (12.4)$$

Однако, с одной стороны, огромное число $N \sim Y \gg 1$ атомов и соответствующее ему число $\mathrm{f} = 3N$ мод нормальных колебаний $\mathbf{k}_\nu$ (12.2), а, с другой стороны, наличие у кристалла определенной симметрии приводят к существенным отличиям. Они состоят в том, что при числе ячеек $Y \gg 1$ в кристалле в **трд. прд.** $L_i \to \infty$ можно перейти от суммы по $\alpha = (\boldsymbol{\nu}, \sigma)$ с $\boldsymbol{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ т.е. волновым числам $\mathbf{k}_\nu$ (12.2) к интегрированию $d^3\mathrm{k}$ по квазинепрерывному множеству их значений и соответствующему непрерывному распределению по частотам ω различных осцилляторов. Это вводит аналогичную излучению (11.14) меру спектра нормальных

---

[1]Т.е. $\forall j : e^{i(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{a}_j)N_j} = 1$. Для одномерного кольца из N атомов: $e^{ik_\nu a}$ = корням $(1)^{1/N}$.

колебаний кристалла как плотность $\overline{\mathcal{D}}(\omega, V)$ числа нормальных мод на единицу частоты $\omega_\alpha = \omega$ в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ с: $1^3 = d^3\nu$, $|\mathbf{k}_\nu| = k_{(\sigma)}(\omega)$,

$$\sum_{\alpha=1}^{\mathrm{f}}(..) \equiv \sum_{\sigma,\mathbf{k}}^{\mathrm{f}}(..) \equiv \sum_{\sigma,\boldsymbol{\nu}}^{\mathrm{f}}(..) \Rightarrow \sum_{\sigma} \int_{-N_i/2}^{N_i/2} d^3\nu(..) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma} \int d^3\mathrm{k}_{(\sigma)}(..) = \int d\omega \overline{\mathcal{D}}(\omega, V)(..). \tag{12.5}$$

Здесь, в отличие от излучения, у кристалла, **во первых**, возникают *различные* *непрерывные ветви* колебательного спектра, т.е. $\omega_\alpha \mapsto \omega_{k\sigma}$ с $|\mathbf{k}_\nu| \Rightarrow k_{(\sigma)}(\omega)$. Если число элементарных ячеек, составляющих данный образец, равно Y, а число атомов в каждой элементарной ячейке равно ℓ, $N = Y\ell$, то *полное число ветвей* $\sigma = 1 \div 3\ell$. Из этих 3ℓ ветвей 3 и только *три*, $\sigma = 1, 2, 3$ – акустические ветви, в длинноволновом пределе, при $k \to 0$, имеют вид $\omega_{k\sigma} \approx c_\sigma k \to 0$. Они задают моды трех акустических (звуковых) волн: одной продольной и двух поперечных, распространяющихся также в сплошной твердой среде [для которой [45] в (12.2) $\boldsymbol{a}_i \to 0$, $N_i \to \infty$ при фиксированном $N_i a_i = L_i$, а в (12.3) $\mathbf{k}' \Rightarrow \mathbf{k}$ в смысле $\boldsymbol{g} \to \infty$. В жидкости и газе останется лишь одна продольная акустичекая мода.] Акустические ветви представляют колебания элементарной ячейки как целого, отвечая $3Y$-степеням свободы кристалла из $3N$. Остальные оптические $3(\ell - 1)$ ветви с $\omega_{k\sigma} > 0$, $\forall\, k$ представляют оставшиеся $3Y(\ell - 1)$ мод колебаний атомов *внутри* относительно центров масс элементарных ячеек (зад. 18.1).
Во вторых, непрерывность ветвей и наличие у каждой их них максимального волнового вектора вида $k_{max} \simeq \sqrt{3}\,\pi/a$ означает наличие у каждой ветви и максимальной частоты $\omega_{k\sigma} \le \omega_\sigma^{max}$ и $\omega_M = \max_\sigma \omega_\sigma^{max}$. Т.е. спектр собственных колебаний кристалла $\omega_{k\sigma}$ объединяет в себе свойства спектров излучения и многоатомной молекулы (см. Рис. 12.2).

Далее, как и в случае излучения, можно ввести понятие кванта энергии $\varepsilon_{k\sigma} = \hbar\omega_{k\sigma} = \hbar\omega_\sigma(k)$. В данном случае это кванты распространяющихся по решетке волн упругих акустических или оптических колебаний. Такие кванты (квазичастицы) называют фононами. В спектре (12.4), при замене индекса $\alpha \mapsto (\mathbf{k},\, \sigma)$: $\varepsilon_{k\sigma} = \hbar\omega_{k\sigma}$ – есть энергия одного фонона в состоянии $|\mathbf{k},\, \sigma\rangle$, а $n_\alpha \mapsto n_{k\sigma}$ – есть число фононов в этом состоянии.

Хотя фононы похожи на кванты ЭМП, имеются и существенные отличия. Импульс фонона не определен, но с фононом нормальной моды $\mathbf{k}_\nu$ можно связать квазиимпульс $\hbar\mathbf{k}_\nu$ (12.2), который, за исключением редких процессов переброса (12.3), сохраняется при электрон–фононных, фотон–фононных и фонон–фононных взаимодействиях. *Конечное* число 3ℓ ветвей спектра $\omega_\sigma(k)$ означает, что для каждого фонона возможны уже 3 состояния поляризации и существует максимальная частота ω_M, выше которой фононов нет и в (12.5) $\overline{\mathcal{D}}(\omega, V) \equiv 0$ при $\omega > \omega_M$. Причем число нормальных мод гармонической системы равно числу ее степеней свободы, которое здесь, в отличии от *поля излучения* (11.20), является *конечным* и равным полному числу независимых осцилляторов поля фононов:

$$3Y\ell = \mathrm{f} = \sum_{\alpha=1}^{\mathrm{f}} 1 = \sum_{\sigma,\mathbf{k}}^{\mathrm{f}} 1^3 = \sum_{\sigma,\boldsymbol{\nu}}^{\mathrm{f}} 1^3 \Rightarrow \sum_{\sigma} \int\limits_{-N_i/2}^{N_i/2} d^3\nu = \int\limits_0^{\omega_M} d\omega\, \overline{\mathcal{D}}(\omega, V) = 3N, \qquad (12.6)$$

Таким образом, возникает возможность исследовать вклад колебаний в термодинамику кристалла в первом – гармоническом приближении изучая свойства газа невзаимодействующих квазичастиц – идеального газа фононов. Отсутствие взаимодействия фононов друг с другом обусловлено именно гармоническим приближением (12.31) для точного потенциала взаимодействия соседних атомов кристаллической решетки. Химпотенциал такого газа как и в случае равновесного излучения, естественно, равен нулю: $\mu_{pn} \equiv 0$, так как фононы постоянно порождаются и поглощаются решеткой. Средние чи́сла фононов моды $\varepsilon_{k\sigma} = \hbar\omega_{k\sigma}$ в состоянии $|k, \sigma\rangle$ даются тогда соответствующим распределением Бозе – Эйнштейна:

$$\ll n_{k\sigma} \gg = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon_{k\sigma}) - 1}, \ \text{ а } \ Z_{k\sigma} = \frac{1}{2\mathrm{sh}\,(\beta\varepsilon_{k\sigma}/2)} \ \text{ и } \ Z_N = \prod_{\mathbf{k},\sigma}^{\mathrm{f}} Z_{k\sigma} \qquad (12.7)$$

– каноническая статсумма *фиксированного* (12.6) числа f осцилляторов. С учетом статсуммы $Z_{k\sigma}$ (7.32) и средней энергии (7.35) отдельного осциллятора внутренняя энергия (4.39) такого идеального газа:

$$U(T, V) \equiv \ll E \gg = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)_V = \sum_{\mathbf{k},\sigma}^{\mathrm{f}} \hbar\omega_{k\sigma} \left(\ll n_{k\sigma} \gg + \frac{1}{2}\right) = \qquad (12.8)$$

$$= \sum_{\mathbf{k},\sigma}^{\mathrm{f}} \left[\frac{\hbar\omega_{k\sigma}}{\exp(\beta\hbar\omega_{k\sigma}) - 1} + \frac{\hbar\omega_{k\sigma}}{2}\right] = \sum_{\mathbf{k},\sigma}^{\mathrm{f}} \frac{\hbar\omega_{k\sigma}}{2} \,\mathrm{cth}\left(\frac{\beta\hbar\omega_{k\sigma}}{2}\right) \underset{(12.5)}{\Longrightarrow} \qquad (12.9)$$

$$\underset{(12.5)}{\Longrightarrow} \int\limits_0^{\omega_M(V)} d\omega\, \overline{\mathcal{D}}(\omega, V) \frac{\hbar\omega}{2} \,\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial(1/T)} \left(\frac{F(T, V)}{T}\right)\right)_V, \ [\mapsto] \qquad (12.10)$$

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z_N = k_B T \int\limits_0^{\omega_M(V)} d\omega\, \overline{\mathcal{D}}(\omega, V) \ln\left[2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right], \ (\mapsto) \quad (12.11)$$

где и в $F(T, V)$ также учтен *конечный* здесь вклад энергии нулевых колебаний, который *не влияет* на теплоемкость газа фононов ($x = \beta\hbar\omega$):

$$C_V = \left(\frac{\partial U(T,V)}{\partial T}\right)_V = k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial\beta^2}\right)_V = k_B\int\limits_0^{\omega_M} d\omega\overline{\mathcal{D}}(\omega,V)\mathcal{E}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right), \quad (12.12)$$

где: $\mathcal{E}(x) = -x^2\frac{d^2}{dx^2}\ln(\mathrm{sh}\,(x/2)) = -x^2\frac{d}{dx}\frac{1}{(e^x-1)} = \frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2} = \left[\frac{x/2}{\mathrm{sh}\,(x/2)}\right]^2$ (12.13)

– функция Эйнштейна (7.36), чье поведение с учетом (12.6) гарантирует выполнение в (12.12) закона Дюлонга - Пти, воспроизводя тем самым теорему о равнораспределении по степеням свободы для энергии (12.10) при высоких температурах *независимо* от явного вида функции $\overline{\mathcal{D}}(\omega,V)$:

$$\mathcal{E}(x) \underset{x\to 0}{\longrightarrow} 1 - \frac{x^2}{12} + \frac{x^4}{240} + \ldots, \qquad \mathcal{E}(x) \underset{x\to\infty}{\longrightarrow} x^2\exp(-|x|). \quad (12.14)$$

2 Модель Эйнштейна

Предположим, что *все* колебательные моды кристалла имеют одну и ту же характеристическую частоту $\omega_Э$, т.е. энергия фононов не зависит от импульса $\hbar k$: $\varepsilon_{k\sigma} = \hbar\omega_{k\sigma} \mapsto \hbar\omega_Э = \varepsilon_Э = \mathrm{const}$. Тогда равенства (12.6), (12.13) формально означают, что в (12.12) (и без учета акустических мод)

$$\overline{\mathcal{D}}_Э(\omega,V) \Longrightarrow 3\widetilde{N}\delta(\omega-\omega_Э), \ \text{ но } \ \widetilde{N} = Y(\ell-1) \overset{?}{\longmapsto} N, \ \text{ т.е.} \quad (12.15)$$

$$C_V \equiv k_Bx^2\left(\frac{\partial^2\ln Z_N}{\partial x^2}\right)_V \Longrightarrow 3\widetilde{N}k_B\mathcal{E}(x), \ \text{ где: } \ x \Rightarrow \frac{\hbar\omega_Э}{k_BT} = \frac{\theta_Э}{T}, \quad (12.16)$$

а $\theta_Э = \hbar\omega_Э/k_B$ – характеристическая “эйнштейновская температура”. В силу (12.14) при $T \gg \theta_Э$ поправка к закону Дюлонга - Пти такова:

$$C_V \simeq 3\widetilde{N}k_B\left[1-\frac{x^2}{12}\right] \overset{?}{\longmapsto} 3Nk_B, \quad \text{где: } \ x\to 0, \ \text{ при } \ T\to\infty. \quad (12.17)$$

При низких температурах, $T \ll \theta_Э$, выполняется закон Нернста (7.37):

$$C_V \simeq 3\widetilde{N}k_B\,x^2\,e^{-x} \longmapsto 0, \quad \text{где: } \ x\to+\infty, \ \text{ при } \ T\to 0. \quad (12.18)$$

Эти выражения дают лишь качественное согласие с экспериментом (Рис. 12.1), а замену $\widetilde{N} \mapsto N$ в (12.15) можно оправдать только при $\ell \gg 1$. На самом деле из всех $3N = 3Y\ell$ колебаний именно отброшенные здесь $3Y\cdot 1$ степеней свободы кристалла, заключенные в трех акустических модах, и определяют поведение теплоемкости при низких температурах.

3 Модель Дебая

Т.е. модель Эйнштейна слишком груба, т.к. на самом деле *три* акустических ветви $\omega_\sigma(k) \sim c_\sigma k$, отвечающие *трем* возможным поляризациям, возбуждаются при сколь угодно низких температурах. Допустим, что:

• оптические ветви, наоборот, или вовсе отсутствуют при $\ell = 1$, или не возбуждаются из-за низкой температуры $T \leq 10\ K$;

• для трех акустических ветвей справедливо длинноволновое приближение с линейной зависимостью *общей частоты* от волновых чисел (волновых векторов) у одной продольной и двух поперечных поляризаций: $\omega = c_l k_{(l)}$, $\omega = c_\perp k_{(\perp)}$, т.е. $|\mathbf{k}_{(\sigma)}| = k_{(\sigma)}(\omega) = \omega/c_\sigma$.

При замене суммы по волновым числам (векторам) $\mathbf{k}_{(\sigma)}$ интегрированием по правилу (12.5) для числа фононных мод с частотами в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ в телесном угле $\Omega = 4\pi$ вместо (11.12)–(11.14) имеем:

$$d\overline{\gamma}(\omega, V) = \sum_{\sigma,\Omega} 1^3 \Rightarrow V\sum_\sigma \int_\Omega \frac{d^3 \mathrm{k}_{(\sigma)}}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma=1}^{3} k^2_{(\sigma)} dk_{(\sigma)} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_\perp^3}\right) d\omega,$$

$$\text{откуда:}\quad \overline{\mathcal{D}}_D(\omega, V) = \frac{d\overline{\gamma}(\omega, V)}{d\omega} = \frac{3}{2}\frac{V\omega^2}{\pi^2 \bar{c}^3}, \quad \text{при:}\quad \frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_\perp^3}, \tag{12.19}$$

$\bar{c}$ - средняя обратно-кубическая скорость звука. Это отличается от формул (11.14) для фотонов лишь заменой $c \mapsto \bar{c}$ и отношением числа поляризаций фононов и фотонов: $g_{pn}/g_{pt} = 3/2$. Из (12.6) можно найти тогда максимальную частоту ω_M и функцию $\overline{\mathcal{D}}_D(\omega, V)$ как:

$$3N = \int_0^{\omega_M} d\omega \overline{\mathcal{D}}_D(\omega, V) = \frac{V\omega_M^3}{2\pi^2 \bar{c}^3}, \quad \overline{\mathcal{D}}_D(\omega, V) = 9N\frac{\omega^2}{\omega_M^3}, \quad \omega_M = \bar{c}\left(6\pi^2 \overline{n}\right)^{1/3}, \tag{12.20}$$

$\overline{n} = N/V$. Для теплоемкости из (12.12) находим, вводя при $\omega_M = \omega_M(V)$ температуру Дебая $\theta_D(V)$ и функцию Дебая $\overline{\Delta}(x)$ и полагая $t = \beta\hbar\omega$,

$$k_B\theta_D = \hbar\omega_M, \quad x = \beta\hbar\omega_M = \frac{\hbar\omega_M}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}, \quad \frac{\omega}{\omega_M} = t\,\frac{T}{\theta_D} = \frac{t}{x}\ : \tag{12.21}$$

$$C_V = \frac{9Nk_B}{\omega_M^3}\int_0^{\omega_M} d\omega\, \omega^2 \mathcal{E}\left(\beta\hbar\omega\right) = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} t^2 \mathcal{E}(t) dt, \tag{12.22}$$

$$C_V = 3Nk_B \overline{\Delta}\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad \overline{\Delta}(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x t^2 \mathcal{E}(t) dt \equiv 3\int_0^1 \xi^2 \mathcal{E}(x\xi) d\xi. \tag{12.23}$$

При $T \to \infty$ $(x \to 0)$ из (12.14), (12.23): $\overline{\Delta}(0) = 1 = \mathcal{E}(0)$, и немедленно приходим снова к закону Дюлонга-Пти: $C_V \approx 3Nk_B(1 - o(1))$, так как:

$$\overline{\Delta}(x) \Longrightarrow \begin{cases} 3\int\limits_0^1 d\xi\,\xi^2\left[1-\dfrac{x^2\xi^2}{12}\right] = 1-\dfrac{x^2}{20}, & x\to 0,\ T\to\infty, \\ \dfrac{3}{x^3}\int\limits_0^x t^2\mathcal{E}(t)\,dt = \dfrac{4\pi^4}{5x^3}\left[1-O(e^{-x})\right], & x\to\infty,\ T\to 0, \end{cases} \tag{12.24}$$

$$\text{где:}\quad \int\limits_0^\infty t^2\mathcal{E}(t)\,dt = -\int\limits_0^\infty t^4 d\left(\frac{1}{e^t-1}\right) = 4\mathrm{I}_4 = 4\,\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{4\,\pi^4}{15}, \tag{12.25}$$

$$\text{откуда:}\quad C_V \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\left(1-O(e^{-x})\right),\quad \text{то есть,} \tag{12.26}$$

при $T\to 0$ $(x\to\infty)$ ввиду сходимости последнее выражение (12.24), при интегрировании по частям (12.25) с учетом (12.13), (11.29) дает закон Дебая T^3 (12.26), согласующийся с зависимостью C_V от T при низких температурах. Формула Дебая (12.23) оказывается правильной в двух предельных случаях (12.24) и может рассматриваться как интерполяционная для произвольных температур (сравни $\mathcal{E}(x), \overline{\Delta}(x)$, на Рис. 12.1).

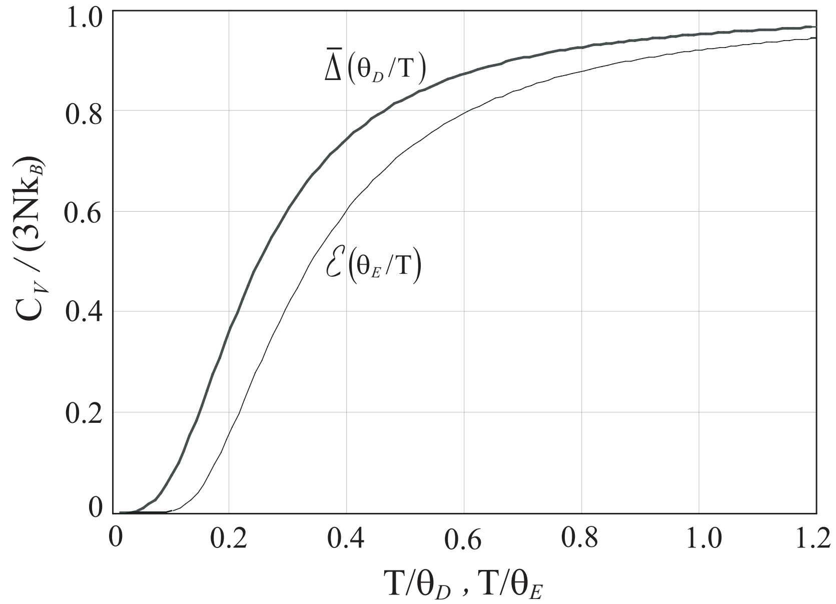

Рис. 12.1. Теплоемкость Дебая $\overline{\Delta}(\theta_D/T)$ и теплоемкость Эйнштейна $\mathcal{E}(\theta_Э/T)$.

	Al	Mg	Cu	Zn	Ag	Au
θ_D, K из $\bar{c}$	399	385,6	344,4	328	226,4	161,1
θ_D, K из C_V	394	404	345,2	305	226,0	164,7

Температура Дебая θ_D определяется независимо по измерениям как скорости звука $\bar{c}$ в (12.20), так и теплоемкости C_V (12.26). Тесная близость этих данных указывает на самосогласованность модели Дебая.

В отличие от излучения, в термическое уравнение состояния для фононов дополнительную зависимость от <u>*объема*</u> в F (12.11) вносят: энергия нулевых колебаний из (12.9) и зависящая от <u>*него*</u> максимальная частота $\omega_M(V)$ (12.6), (12.20). Однако при наличии единственного размерного параметра ω_M безразмерность величины $\omega_M\overline{\mathcal{D}}(\omega, V) = \Psi(\omega/\omega_M)$ отчасти факторизует эту зависимость (Зад. 18.3.) как для свободной энергии, так и для давления, и в модели Дебая вместо (11.26) из (12.11), следуя (12.21), (12.22) и учитывая (12.10), (12.20), находим[2], при $x = \theta_D/T$:

$$(\mapsto)\ F(T,V) = 9Nk_BT\left(\frac{1}{x}\right)^3\int\limits_0^x t^2\ln\left[2\,\mathrm{sh}\left(\frac{t}{2}\right)\right]dt \equiv 9Nk_BT\mathcal{R}(x), \qquad (12.27)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F(T,V)}{\partial V}\right)_T \Longrightarrow -9Nk_B\mathcal{R}'(x)\frac{d\theta_D(V)}{dV} = \lambda(V)\,\frac{U(T,V)}{V}\,, \qquad (12.28)$$

$$[\mapsto]\ \text{т.к.}\ \ U(T,V) \Rightarrow 9N\hbar\omega_M\mathcal{R}'(x),\ \ \lambda(V) = -\,\frac{d\ln\left[\omega_M(V)\right]}{d\ln V}\underset{(12.20)}{\Longrightarrow}\frac{1}{3}, \qquad (12.29)$$

– параметр Грюнайзена, $k_B\theta_D(V) = \hbar\omega_M(V)$, и то же для модели (12.15). Переносимый фононом средний импульс как переданный атомами стенке кристалла за период в гармоническом приближении равен нулю: $\langle\langle m_i\mathbf{v}_i\rangle\rangle = 0$ как среднее от периодической функции по периоду. Производная $\lambda(V)$ от частоты по объему в (12.28) означает, что давление фононного газа целиком обязано ангармоничности колебаний атомов как зависимости их частоты от их амплитуды [13]. Эта же кубическая ангармоничность <u>*межатомного*</u> потенциала $u(x) = \gamma x^2/2 - \eta x^3$ при усреднении с $e^{-\beta u(x)}$ [55] приводит к тепловому расширению твердых тел: $aT\alpha_P/3 \equiv \langle\langle x\rangle\rangle \Rightarrow 3\eta k_BT/\gamma^2$ и связи коэффициента объемного расширения α_P с параметром Грюнайзена: $V\alpha_P = \lambda(V)C_VK_T$ (зад. 18.7.), т.к. это расширение и вызвано ростом давления фононов P_{pn} (12.28) с температурой.

Итак, условие $\mu_{pn} \equiv 0$ **не приводит здесь** к уравнению состояния (11.24) $P = P(T)$ вместо (12.28). Заметим, что, в отличие от реальных газов и излучения, занимающих всегда весь предоставленный им объем и удерживаемых в нем лишь *внешними* силами его стенок, жидкости и, тем более, твердые тела – кристаллы – <u>*сами ограничивают свой объем*</u> за счет *дополнительного* давления *собственных* сил поверхностного натяжения. Поверхностная энергия, будучи неотъемлемой частью внутренней и

---

[2] Т.е.: $(\mapsto)\ F(T,V) = k_BT\int\limits_0^x\frac{dt}{x}\,\Psi\left(\frac{t}{x}\right)\ln\left[2\,\mathrm{sh}\left(\frac{t}{2}\right)\right] \equiv k_BT\widehat{\mathcal{R}}(x)$, и $PV = \lambda(V)U(T,V)$.

свободной энергии кристалла, является дополнительным источником их зависимости от размеров (поверхности). Хотя эта поверхностная энергия много меньше учтенной выше объемной энергии, ее производными, т.е. давлением, и приращениями, т.е. элементарной работой этих сил $\delta A_\Sigma = -\sigma(\mathbf{x})d\Sigma$, уже нельзя пренебречь при описании поверхностных явлений. Тогда полный термодинамический потенциал двухфазной системы (5.38) равен: $J = -P_1V_1 - P_2V_2 + \oint \sigma(\mathbf{x})d\Sigma$, и из условия его минимума при фиксированном $V_1 + V_2$ имеем: $P_\Sigma = P_1 - P_2 = \sigma(d\Sigma/dV_1)$. При фиксированных объеме V_1 и температуре T минимум его поверхностной части $J_\Sigma = \oint \sigma\, d\Sigma$ определяет равновесную огранку кристалла согласно *теореме Вульфа*: в равновесии в кристалле существует **точка**, расстояния ℓ_i **которой** от плоскостей граней Σ_i с уравнениями $(\mathbf{N}_{\Sigma i} \cdot \mathbf{x}) = \ell_i$ и поверхностными натяжениями σ_i таковы, что $\sigma_i/\ell_i = \mathrm{const}$ (Рис. 12.4) [6].

Т.е. фононный газ, являясь газом *гипотетических* частиц, описывает лишь часть P_{pn} (12.28) полного давления $P_{cr} = P_{pn} + P_\Sigma$, создаваемую колебаниями реальных атомов кристалла. Поэтому нулевой химпотенциал этого газа $\mu_{pn} = 0$ *не имеет* никакого отношения ни к химпотенциалу μ_{cr} атомов в кристалле, ни к его большому термодинамическому потенциалу и полному давлению P_{cr} внутри самого кристалла (Зад. 18.4.):

$$\mu_{cr} = \left(\frac{\partial F_{cr}(T, V, N)}{\partial N}\right)_{V,T}, \quad J_{cr}(T, V, \mu_{cr}) = F_{cr}(T, V, N) - N\mu_{cr} = -P_{cr}V. \tag{12.30}$$

Такое представление о фононах как о некоторых распространяющихся по решетке возбуждениях – квазичастицах – является частным случаем общего понятия, играющего важную роль в квантовой теории конденсированных систем, чьим дальнейшим обобщением является

4 Концепция квазичастиц

Всякое слабо возбужденное состояние мАкроскопического тела можно рассматривать как совокупность отдельных элементарных возбуждений, которые ведут себя, как некоторые квазичастицы, движущиеся в занимаемом телом объеме. Пока их число остается мало́, они не взаимодействуют между собой и их совокупность можно рассматривать как идеальный газ. Понятие элементарного возбуждения – квазичастицы – вводится как **способ описания** коллективного движения взаимодействующих друг с другом атомов тела путем диагонализации их взаимодействия к нормальным – невзаимодействующим модам и никак **не ассоциируется** с отдельным атомом или молекулой [60].

С колебаниями решетки связано множество разнообразных явлений, таких как неупругое рассеяние света на оптических фононах (эффект Рамана), эффективное притяжение электронов, обусловленное электрон–фононным взаимодействием (гамильтониан Фрелиха) и приводящее в конечном счете к сверхпроводимости. С процессами переброса и передачей импульса кристаллу как целому связаны механизм теплопроводности и резонансное поглощение без отдачи γ-кванта ядром в кристалле в эффекте Мессбауэра, и многое другое. Разные ветви колебаний решетки влияют на различные процессы: оптические (борновские) ветви – на поглощение и испускание инфракрасного излучения и его комбинационное рассеяние; продольные акустические ветви – на рассеяние нейтронов.

Вот лишь некоторые примеры квазичастиц, связанных так или иначе с различными ветвями колебаний решетки [60]:

поляритон – квант смеси оптических фононов и фотонов (квант поперечного электромагнитного поля, возбуждаемого при поперечных оптических колебаниях ионов решетки);

плазмон – квант продольной электромагнитной волны, возникающей при кулоновском взаимодействии электронов с ионами решетки (в металлах и полупроводниках);

полярон – автолокализованное состояние электрона, отвечающее взаимодействию электрона с оптическим фононом, т.е. электрон, движущийся в кристалле вместе с локальной поляризацией (электрон + облако виртуальных оптических фононов);

магнон – квант спиновых волн, т.е. распространяющихся в кристалле нарушений упорядоченности (переворота) спинов (см. текст после (10.44)).

([5] §53, [6] §64-71,154-156, [7], [10], [11], [12], [13], [36], [60])

Задачи

18.1. Функции Гамильтона одномерной линейной цепочки Борна - Кармана с одним и двумя атомами в элементарной ячейке при $N_1 = 1 \times Y$ и $N_2 = 2 \times Y$ соответственно, в гармоническом приближении имеют вид:

$$H_1 = \sum_{\ell=1}^{N_1} \left[\frac{p_\ell^2}{2m} + \frac{\gamma}{2}(\xi_\ell - \xi_{\ell-1})^2 \right], \quad H_2 = \sum_{\ell=1}^{Y} \left(\frac{p_{1\ell}^2}{2m_1} + \frac{p_{2\ell}^2}{2m_2} \right) + \tag{12.31}$$

$$+\frac{\gamma}{2} \sum_{\ell=1}^{Y} \left[(\xi_\ell^{(1)} - \xi_\ell^{(2)})^2 + (\xi_\ell^{(1)} - \xi_{\ell-1}^{(2)})^2 + (\xi_\ell^{(2)} - \xi_{\ell+1}^{(1)})^2 \right], \text{ диагонализуясь}$$

$$\text{вместо (11.4):} \quad \xi_\ell^{(i)}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k q_k^{(i)}(t) e^{ik\ell a}, \text{ при } q_k^{(i)}(t) = A_k^{(i)} e^{-i\omega_k t}, \tag{12.32}$$

γ- константа упругой связи соседних атомов; $\xi_\ell^{(i)}$- смещение относительно положения равновесия ℓ- го атома, или (i)- го атома в ℓ-ой ячейке. Координаты ξ_ℓ удовлетворяют циклическим условиям Борна-Кармана: $\xi_\ell = \xi_{\ell+N}$, моделирующим идеальную периодическую структуру; $p_{i\ell} = m_i\dot{\xi}_\ell^{(i)}$.

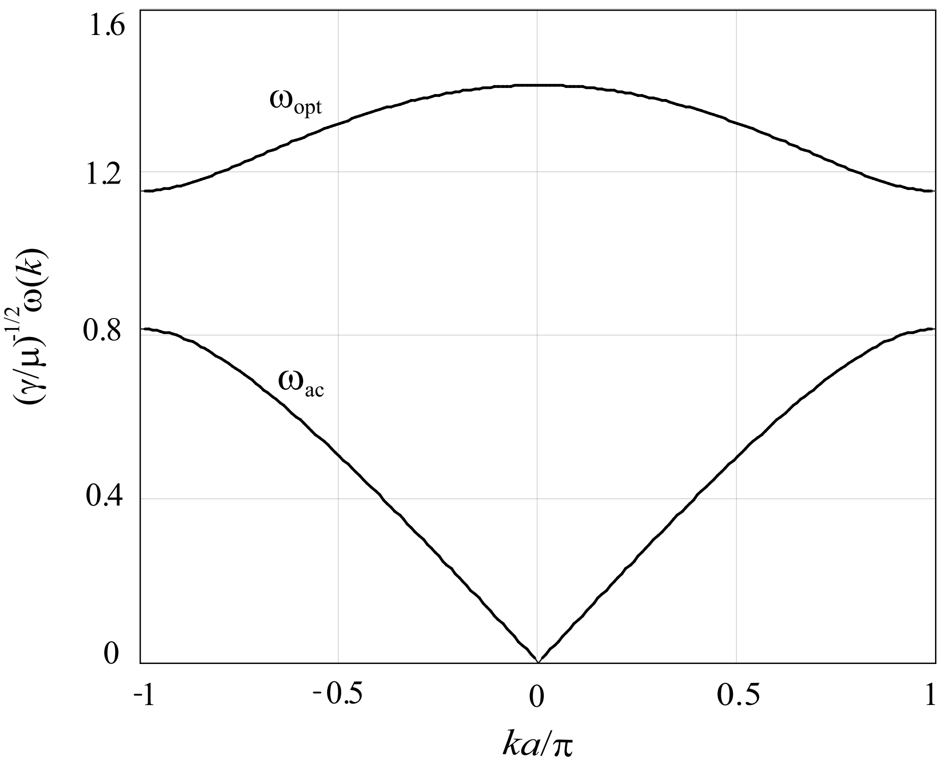

Рис. 12.2. Вид акустической $\omega_{ac}(k)$ и оптической $\omega_{opt}(k)$ ветвей при $m_2 = 2m_1$.

Показать, что закон дисперсии для колебаний цепочки, т.е. зависимость частоты колебаний ω от волнового числа k, в первом случае:

$$\omega_{ac}(k) = \sqrt{\frac{2\gamma}{m}\left[1-\cos(ka)\right]} = 2\left(\frac{\gamma}{m}\right)^{1/2}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \underset{k\to 0}{\Longrightarrow} \left(\frac{\gamma}{m}\right)^{1/2}|ka|, \qquad (12.33)$$

а во втором случае:

$$\omega_s(k) = \left(\frac{\gamma}{\mu}\right)^{1/2}\left\{1+(-1)^s\sqrt{1-\frac{4\mu}{(m_1+m_2)}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}\right\}^{1/2}, \quad \text{где:} \qquad (12.34)$$

$s = 1, 2$, а приведенная масса элементарной ячейки $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$, и потому множитель перед квадратом синуса $4\mu^2/(m_1m_2) \le 1$. Т.е., для одномерной цепочки двухатомных ячеек имеется две ветви колебаний:

1) *акустическая ветвь*, $s = 1$, аналогичная (12.33), где $\omega_{ac}(0) = 0$;

2) *оптическая ветвь*, $s = 2$, для которой $\omega_{opt}(0) = \sqrt{2\gamma/\mu}$.

В пределе $m_1 \to m_2$, с учетом замены $(a/2) \mapsto a$, (12.34) переходит в (12.33). Т.к. зависимость от k во всех случаях является периодической,

ее можно ограничить первой зоной Бриллюэна $|k| < \pi/a$ ([12], [44]).
18.2. В модели Дебая (12.14), (12.23) и Эйнштейна (12.17) найти квантовые поправки к закону Дюлонга и Пти, и поправку к закону Дебая (12.26). Почему приближение Дебая (12.20) дает правильный ответ и при высоких температурах, где оно заведомо непригодно (см.(6.7))?
18.3. Свободная энергия d-мерного кристалла в (12.30) содержит добавку к (12.11), определяющую форму кристалла $F_\Sigma = \oint \sigma(\mathbf{x}) d\Sigma$ при $T = 0$. Найти аналоги: представления (12.27) для $F_{cr} = F_{pn} + F_\Sigma$, уравнения состояния <u>Грюнайзена</u> (12.28) $P_{cr} = P_{pn} + P_\Sigma$ и <u>*его константы*</u> (12.29), если спектральная плотность $\overline{\mathcal{D}}(\omega, V) = N\overline{\mathcal{D}}(\omega, \overline{v})$ из соображений размерности задается единственным размерным параметром $\omega_M(V)$, аналогично (12.20), (12.27); а также при $\bar{c} \Rightarrow \mathrm{const}$ (12.19); при $\alpha_P = P\beta_V K_T$ в зад. 18.7.; при $L = Na$ в зад. 18.9. (ср. Зад. 16.3.) ([11], [18] II N 22, [24]).
18.4. Получить отсюда химпотенциал твердого тела (12.30) в виде:

$$\mu_{cr} = -q_0 - k_B T \ln G_s + k_B T \int\limits_0^{\omega_M} d\omega \overline{\mathcal{D}}(\omega, \overline{v}) \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right), \tag{12.35}$$

где: G_s - статсумма внутримолекулярных степеней свободы,

$$q_0 = -(\varepsilon_0 + P_0 \overline{v}), \quad \overline{v} = \frac{V}{N}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial N}\right)_V = -\frac{\overline{v}}{N}\frac{\partial}{\partial \overline{v}}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_N = \frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial \overline{v}},$$

q_0– скрытая теплота сублимации, $\overline{v}$– удельный объем, а P_0– давление при абсолютном нуле. Какой вклад является здесь основным ([3] §IX.3.)?
18.5. Найти среднеквадратичное смещение атома дебаевского кристалла из положения равновесия, предполагая статистическую независимость отдельных временны́х Фурье гармоник смещения, т.е. статистическую независимость отдельных нормальных колебаний. Рассмотреть предельные случаи $T \ll \theta_D$ и $T \gg \theta_D$. ([5] §53, [24] N 147, [7]).
18.6. Сравнить средние чи́сла $\ll N(T) \gg$ фононов и фотонов (11.27), а также их давления и теплоемкости при высоких и низких температурах.
18.7. Связать параметр Грюнайзена $\lambda(V)$ с объемным коэффициентом теплового расширения α_P: $V\alpha_P = \lambda(V) C_V K_T$ ([11], [24] N 134, [13], [55]).
18.8. С учетом $\Phi = F + PV$, показать: $V\alpha_P = C_P(d\ln\theta_M(P)/dP)_S$ ([56]).
18.9. Найти, что средняя тепловая раздвижка соседних атомов $\langle\langle x \rangle\rangle \Rightarrow aT\alpha_P/3 \Rightarrow 3\eta k_B T/\gamma^2$ в простой кубической решетке $L = aN$ с потенциалом $u(x) = \gamma x^2/2 - \eta x^3 = m\omega^2(x) x^2/2$ при $|x| \leq a$. Оценить $\lambda(L^3)$ ([13]).
18.10. Какова форма "огранки кристалла" с постоянным $\sigma(\mathbf{x}) = \mathrm{const}$?

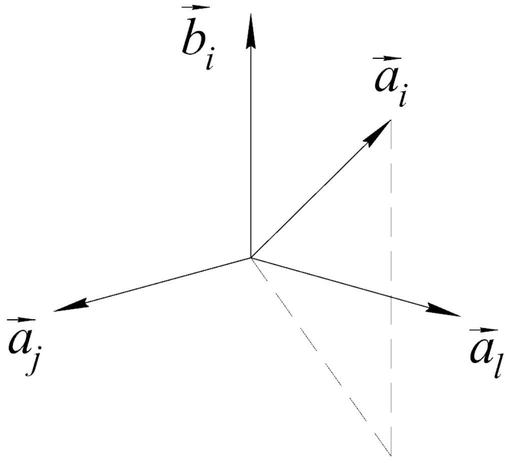

Рис. 12.3. Векторы обратной решетки.

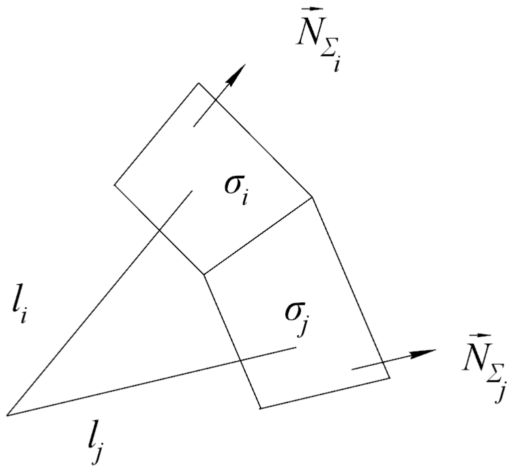

Рис. 12.4. К теореме Вульфа.

18.11. Используя (10.45), для Зад. 16.2., 16.3. найти, что длина тепловой волны де-Бройля $\Lambda_{\lambda(\mathrm{d})}(T)$, и обобщения (10.11) – (10.13), (11.58) – (11.61) имеют вид, при объеме единичного шара $B_\mathrm{d} = C_\mathrm{d}/\mathrm{d}$, $\varepsilon_p = ap^\ell$, $\lambda = \mathrm{d}/\ell$:

$$\frac{B_\mathrm{d}\Lambda^\mathrm{d}_{\lambda(\mathrm{d})}(T)}{h^\mathrm{d}} = \left(\frac{a}{kT}\right)^\lambda \frac{1}{\Gamma(\lambda+1)}, \quad \Lambda_{\lambda(\mathrm{d})}(T) = \frac{h}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{a}{kT}\right)^{1/\ell}\left[\frac{\Gamma\left(\frac{\mathrm{d}}{2}+1\right)}{\Gamma(\lambda+1)}\right]^{1/\mathrm{d}}, \tag{12.36}$$

$$\overline{n}_\eta(T,\mu) = \overline{n}_0(T,\mu)\Phi_\lambda(\eta z), \quad \overline{n}_0(T,\mu) = \frac{g_s\, z}{\Lambda^\mathrm{d}_{\lambda(\mathrm{d})}(T)}, \quad B_\mathrm{d} = \frac{\pi^{\mathrm{d}/2}}{\Gamma\left(\frac{\mathrm{d}}{2}+1\right)}, \tag{12.37}$$

$$P_\eta(T,\mu) = \overline{n}_0(T,\mu)\, kT\, \Phi_{\lambda+1}(\eta z) = \overline{n}_\eta(T,\mu)\, kT \left\{\frac{\Phi_{\lambda+1}(\eta z)}{\Phi_\lambda(\eta z)}\right\}, \tag{12.38}$$

$$\ll \overline{n} \upsilon_\varepsilon \gg_\eta \equiv \overline{n}_\eta(T,z) \ll \upsilon_\varepsilon \gg_\eta \underset{\mathcal{D}_\lambda}{\Longrightarrow} \overline{n}_0(T,z) \ll \upsilon_\varepsilon \gg_0 \Phi_{\lambda+1-1/\ell}(\eta z), \tag{12.39}$$

$$\text{где} \quad \ll \upsilon_\varepsilon \gg_\eta \equiv \upsilon_\eta(T,z) \underset{\mathcal{D}_\lambda}{\Longrightarrow} \ll \upsilon_\varepsilon \gg_0 \left\{\frac{\Phi_{\lambda+1-1/\ell}(\eta z)}{\Phi_\lambda(\eta z)}\right\}, \quad \text{при} \quad p_\varepsilon \upsilon_\varepsilon = \ell\varepsilon, \tag{12.40}$$

$$\upsilon_\varepsilon \underset{\mathcal{D}_\lambda}{\Longrightarrow} \ell a^{1/\ell}\varepsilon^{1-1/\ell}, \quad \text{и} \quad \ll \upsilon_\varepsilon \gg_0 \underset{\mathcal{D}_\lambda}{\Longrightarrow} \ell\, \frac{\Gamma(\lambda+1-1/\ell)}{\Gamma(\lambda)} a^{1/\ell}(kT)^{1-1/\ell}. \tag{12.41}$$

При $\varepsilon_p = cp$, т.е. $\ell = 1$ имеем $\forall\, \mathrm{d}$, $\eta = \pm 1, 0$, что $\ll \upsilon_\varepsilon \gg_\eta = \upsilon_\varepsilon = c = a$.

$$\text{Однако и } \forall\, \varepsilon_p: \quad \frac{g_s}{\Lambda^\mathrm{d}(T)} \equiv g_s \int \frac{d^\mathrm{d}p}{h^\mathrm{d}} e^{-\beta\varepsilon_p} = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\mathcal{D}(\varepsilon,V)}{V} e^{-\beta\varepsilon}, \quad \text{где} \tag{12.42}$$

$$\mathcal{D}(\varepsilon,V_\mathrm{d}) \equiv \frac{d\gamma(\varepsilon,V_\mathrm{d})}{d\varepsilon} \equiv V_\mathrm{d}\frac{g_s C_\mathrm{d}}{h^\mathrm{d}}\frac{p^{\mathrm{d}-1}(\varepsilon)}{\upsilon(\varepsilon)}, \quad \mathcal{F}^T_{\eta=0}(\varepsilon) = \frac{\mathcal{D}(\varepsilon,V)}{V} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}, \tag{12.43}$$

$$\text{и:} \quad \ll \overline{n} \gg_0 \equiv \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{F}^T_{\eta=0}(\varepsilon) \equiv \overline{n}_0(T,z) \equiv \frac{g_s\, z}{\Lambda^\mathrm{d}(T)}, \qquad z = e^{\beta\mu}. \tag{12.44}$$

Лекция 13

Теплоемкость электронного газа

Затруднения классической теории в описании теплоемкости твердых тел не исчерпывались ее решеточной частью. В классической теории электронной проводимости металлов Друде – Лоренца (1904) вклад в теплоемкость свободных валентных электронов проводимости, согласно теореме о равнораспределении: $C_{eV}^{кл} = (3/2)N_e k$, и должен быть сопоставим с решеточной теплоемкостью, а для одновалентных металлов с $N_e = N$ их сумма $C_V = 3Nk + C_{eV}^{кл}$ должна превышать решеточную теплоемкость в 1,5 раза. Однако экспериментально такой вклад не был обнаружен ни при каких разумно достижимых температурах. Эта "катастрофа" с электронной теплоемкостью металлов была устранена лишь применением квантовой статистики Ферми – Дирака (Зоммерфельд, 1928).

1 Приближение свободных электронов

Первое приближение в теории металлов связано с представлением о полностью делокализованных электронах, принадлежащих кристаллу в целом. В этом приближении металл считается состоящим из ионных остовов, окруженных каждый оболочкой сильно связанных электронов, и из большого числа практически *свободных электронов* – электронного газа в ящике. Хотя *последние* в реальных металлах отнюдь не являются реально свободными, взаимодействуя за счет дальнодействующих кулоновских сил и друг с другом, и с ионными остовами, имеются следующие факторы, позволяющие рассматривать в них эти *валентные электроны, как свободные*: 1) В достаточно большом объеме металла заряды ионов в среднем компенсируют заряды электронов; потенциал отдельного электрона экранируется другими электронами, что существенно уменьшает область, в которой их взаимодействие необходимо учитывать; 2) Не смотря на зонный характер спектра электронов в периодическом поле ионной решетки (Рис. 13.1), верхняя из *заполненных* – *валентных* – *зон* заполнена лишь частично, являясь в то же время нижней *зоной проводимости.* Так, для одновалентных металлов при $T \to 0$ число валентных электронов равно лишь половине числа уровней этой зоны, и вся дальнейшая зонная структура их спектра в периодическом поле решетки не играет существенной роли; 3) энергия электрона зависит квадратично от волнового вектора: $\varepsilon_k = \gamma \mathbf{k}^2$, по крайней мере, вблизи краев зоны (13.59); 4) в идеальном периодическом потенциале электроны НЕ испытывают сопротивления при движении, рассеиваясь только на примесях и неоднородностях решетки; 5) в итоге влияние этого потенциала сводится к изменению лишь инертных свойств электрона $m \to m^*$ (см. Зад. 19.10.).

Такой "электрон" и будем считать свободной частицей с *квазиимпульсом* $p = \hbar\mathbf{k}$ (12.2) и энергией $\varepsilon = p^2/2m^*$, где $m^* = \hbar^2/2\gamma$ – эффективная масса электрона; γ – постоянная, зависящая от его взаимодействия с кристаллической решеткой. Хотя $m^* \neq m$, но их отличие довольно мало́. Например, для Li $m^*/m = 1,19$, а для Na $m^*/m \approx 1,0$. Приближение свободных электронов дает хорошие результаты для щелочных металлов и неплохие – для благородных. Далее всюду вновь полагаем $k_B \equiv k$.

На основе концепции квазичастиц Л.Д. Ландау (1956) показал, что энергетический спектр возбуждений "электронной жидкости" основного состояния валентных электронов в металлах подобен спектру идеального ферми–газа невзаимодействующих частиц со спином 1/2: вблизи основного состояния, т.е. – при достаточно низких температурах, возбужденные состояния такой квантовой жидкости можно рассматривать как совокупность невзаимодействующих ферми-квазичастиц (Рис. 13.2).

2 Идеальный ферми–газ при $T = 0$

Рассмотрим термодинамические свойства идеального ферми-газа, имея в виду газ невзаимодействующих ферми-квазичастиц – элементарных возбуждений электронной ферми-жидкости в пределе сильного вырождения, когда для параметра вырождения (10.29) в силу (10.11), (10.15)–(10.17):

$$1 \ll \overline{\delta}(\overline{n}, T) \equiv \frac{\overline{n}}{g_s}\Lambda^3(T) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{\overline{n}}{g_s}\left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{3/2} \ll \frac{\overline{\delta}(\overline{n}, T)}{\Phi_{3/2}(-z)} = z = e^{\beta\mu}, \quad (13.1)$$

при $\mu \gg 0$ и $g_s = 2$ для квазиэлектронов. Будем кратко называть эти квазичастицы электронами и писать m вместо m^* там, где это возможно.

Согласно (9.20), (9.21), в основном состоянии при $T = +0$, $(z = +\infty)$, электроны с $2s_z = \sigma = \pm 1$, в силу принципа Паули, попарно заполняют все доступные уровни энергии: от низшего $\varepsilon_{p\sigma} = 0$ до граничного ε_F, который называется уровнем Ферми. Ему отвечает радиус $p = p_F$ сферы в импульсном пространстве: все пространство с $p < p_F$, внутри ферми – сферы заполнено, а внешние состояния $p > p_F$ – свободны. Так что распределение Ферми – Дирака при $T = 0$ имеет вид ступенчатой функции Хевисайда $\theta(p_F - p) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{p\sigma})$, возникающей как предел этого распределения при $T \to +0$, $\beta = 1/(kT) \to +\infty$:

$$\ll n_-(\varepsilon_{p\sigma})\gg = \{\exp[\beta(\varepsilon_{p\sigma} - \mu)] + 1\}^{-1}, \quad \mu \equiv \mu(T, \overline{n}), \text{ (Рис. 13.2)}, \quad (13.2)$$

$$\ll n_-(\varepsilon_{p\sigma})\gg \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{p\sigma}) \equiv \begin{cases} 1, & \varepsilon_{p\sigma} < \varepsilon_F , \\ 0, & \varepsilon_{p\sigma} > \varepsilon_F , \end{cases} \quad \varepsilon_F \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{p_F^2}{2m}, \text{ где} \quad (13.3)$$

химический потенциал при $T = 0$ и определяет уровень энергии Ферми:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_\sigma(p_F) = \mu_F(T = 0, \overline{n}) = \mu_0(\overline{n}) \equiv \mu_0 > 0, \quad (13.4)$$

в соответствии с (9.20), (9.21). Из (10.3), (10.4) найдем ε_F в газе *с заданным числом и плотностью* электронов $N \equiv V\overline{n} = V\overline{n}(T, \mu) \overset{T=0}{=\!=} V\overline{n}(0, \mu_0)$:

$$V\overline{n}(T, \mu) = \int_0^\infty d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon, V) \ll n_-(\varepsilon)\gg \overset{T=0}{=\!=} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon, V) \equiv \gamma(\varepsilon_F, V) \equiv \quad (13.5)$$

$$\equiv V\overline{n}(0, \mu_0) \equiv N \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} A_{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} A_{3/2}\, \varepsilon_F^{3/2} = \frac{2}{3} \varepsilon_F \mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon_F, V), \quad (13.6)$$

$$\text{откуда } \mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon_F, V) \equiv A_{3/2}\sqrt{\varepsilon_F} \Longrightarrow \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}, \quad A_{3/2} \equiv 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (13.7)$$

$$\text{и } \varepsilon_F = \left(\frac{3N}{2A_{3/2}}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \overline{n}^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\overline{n})^{2/3} \equiv B\, \overline{n}^{2/3} = \mu_0. \quad (13.8)$$

В отличие от бозе–системы (10.41), внутренняя энергия U_0 и давление P_0 такого *абсолютно вырожденного ферми-газа* с учетом (10.5)–(10.10) *не равны нулю* (при $m \to m^*$, имеем соответственно $B \to B^*$, $\varepsilon_F \to \varepsilon_F^*$):

$$U(T, V, N) = V\langle\langle u(T)\rangle\rangle = \int_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon, V)\varepsilon \ll n_-(\varepsilon)\gg \underset{T=0}{\Longrightarrow} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon, V)\varepsilon \equiv \quad (13.9)$$

$$\equiv U_0(V, N) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{2}{5} A_{3/2}\, \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N\varepsilon_F = \frac{3}{5} V\overline{n}\, \varepsilon_F = \frac{3}{5} VB\, \overline{n}^{5/3}, \quad (13.10)$$

$$P(T, \mu) = \frac{1}{V}\int_0^\infty d\varepsilon\, \gamma(\varepsilon, V) \ll n_-(\varepsilon)\gg \underset{T=0}{\Longrightarrow} \frac{1}{V}\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \gamma(\varepsilon, V) = P_0(\mu_0) = \quad (13.11)$$

$$= P_0(\overline{n}) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{2}{3}\frac{U_0(V, N)}{V} = \frac{2}{5}\overline{n}\varepsilon_F = \frac{4}{15}\frac{A_{3/2}}{V}\, \mu_0^{5/2} = \frac{2}{5} B\, \overline{n}^{5/3}. \quad (13.12)$$

3 Термодинамические свойства сильно, но не абсолютно вырожденного ферми–газа

Условие сильного вырождения $1 \ll \overline{\delta}$ в (13.1) при $T > 0$ с учетом (13.8) можно снова записать как неравенство с характерной температурой T_F:

$$1 \ll \left(\overline{\delta}\right)^{2/3} \equiv \frac{h^2}{2\pi mkT}\left(\frac{\overline{n}}{g_s}\right)^{2/3} = \frac{\varepsilon_F}{kT}\,\frac{1}{\pi}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3} = \frac{T_F}{T}\,\frac{4}{(9\pi)^{1/3}}, \qquad (13.13)$$

$$\text{т.е.}\;\; T \ll T_F, \;\; \text{где:}\;\; T_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{1}{k}\,\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\overline{n}^{2/3} = \frac{B}{k}\,\overline{n}^{2/3}, \qquad (13.14)$$

– температура вырождения ферми–газа, и *имеет такую же зависимость* от массы и плотности, что и температура бозе – конденсации T_B (10.35).

Тепловое возбуждение при $0 < T \ll T_F$ разморозит лишь малую часть поступательных степеней свободы электронов в узком слое $d\varepsilon \simeq \ell kT$ у поверхности Ферми. При этом исходная ферми-ступенька (13.3) “наклоняется”, а ширина этой области “размытия” $\forall\, T$ есть $2\ell kT$, $\ell = (2 \div 3)$. Принцип Паули определяет число выходящих за пределы сферы Ферми электронов числом занимаемых при этом ими, согласно (13.5) – (13.7), состояний (Рис. 13.2) со средней заселенностью $\ll\! n_-(\varepsilon_F)\!\gg = 1/2$:

$$\Delta N(T) \approx \mathcal{D}(\varepsilon_F, V)\,\ell kT \ll\! n_-(\varepsilon_F)\!\gg \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{3}{2}\,\frac{N}{\varepsilon_F}\,\ell kT\,\frac{1}{2} = \frac{3}{2}\,N\,\frac{\ell}{2}\,\frac{T}{T_F}. \qquad (13.15)$$

Так как каждый из этих электронов имеет энергию, *в среднем* превышающую фермиевский фон на величину порядка $\simeq (\ell/2)kT$, то соответствующее приращение внутренней энергии при $T \ll T_F$ (Рис. 13.2):

$$\Delta U \equiv U(T) - U_0 \approx \Delta N(T)\,\frac{\ell}{2}\,kT \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{3}{2}\,\frac{N}{\varepsilon_F}\left(\frac{\ell kT}{2}\right)^2, \qquad (13.16)$$

поэтому с учетом (13.14) **теплоемкость** электронного газа равна

$$C_{\mathrm{e}V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \approx \frac{3}{2}\,Nk\,\frac{\ell^2}{2}\,\frac{T}{T_F} = C_{\mathrm{e}V}^{\text{кл}}\,\frac{\ell^2}{2}\,\frac{T}{T_F}, \;\; \text{т.е.}\;\; C_{\mathrm{e}V} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0, \qquad (13.17)$$

в согласии с законом Нернста, и малá в сравнении с предсказанием классической теории, поскольку $T/T_F \ll 1$, т.к. $T_F \sim 10^4 K$ для большинства металлов, откуда $C_{\mathrm{e}V}/C_{\mathrm{e}V}^{\text{кл}} \sim 10^{-2}$. Отделить эту электронную теплоемкость **над** решеточной (12.26) можно лишь при температурах $T \leq T_1$:

$$\text{когда:}\;\; C_{pn,V}(T) \leq C_{\mathrm{e}V}(T), \;\; \text{где:}\;\; T_1 \simeq \frac{\theta_D}{\pi\sqrt{5}}\sqrt{\frac{\theta_D}{T_F}} \simeq (1 \div 10)\,K. \qquad (13.18)$$

Здесь использовано *точное* значение ℓ в теплоемкости (13.17). Они определяются *приближенным* вычислением при $\beta\mu \gg 1$ интеграла (13.57):

$$\equiv I_g^T(\mu) = \int\limits_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]+1}, \text{ например, разбиением его на два:} \quad (13.19)$$

$$I_g^T(\mu) = \int\limits_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]+1} + \int\limits_0^\mu \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]+1}, \quad \text{где} \quad (13.20)$$

$g(\varepsilon)$ - любая гладкая в окрестности $\varepsilon = \mu$ функция. В первом интеграле положим $\varepsilon = \mu + x$. Во второй же подставим тождество (13.60):

$$\frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]+1} \equiv \underline{1} - \frac{1}{\exp\left[\beta(\mu-\varepsilon)\right]+1}, \text{ при } \int\limits_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon \equiv I_g^0(\mu), \quad (13.21)$$

$$\text{и } \varepsilon = \mu - y: \ I_g^T(\mu) = \int\limits_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \int\limits_0^\infty \frac{g(\mu+x)dx}{\exp(\beta x)+1} - \int\limits_0^\mu \frac{g(\mu-y)dy}{\exp(\beta y)+1}. \quad (13.22)$$

Поскольку $\beta\mu \gg 1$ экспоненциальная сходимость позволяет в третьем интеграле также заменить верхний предел μ на $+\infty$, а тогда и $y \to x$:

$$I_g^T(\mu) = \int\limits_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \int\limits_0^\infty dx\, \frac{g(\mu+x)-g(\mu-x)}{\exp(\beta x)+1} + O\left(e^{-\beta\mu}\right). \quad (13.23)$$

Разлагая гладкую функцию $g(\mu \pm x)$ в точке μ в ряд Тейлора и полагая затем $\beta x = t$, получим с учетом (10.14), (10.16) (ср. с (13.57)):

$$I_g^T(\mu) \approx I_g^0(\mu) + 2\sum_{n=1}^\infty \frac{g^{(2n-1)}(\mu)}{\beta^{\,2n}}\Phi_{2n}(-1), \text{ где: } g^{(2n-1)}(\mu) \equiv I_g^{0(2n)}(\mu), \quad (13.24)$$

$$\Phi_{2n}(-1) = \left(1 - \frac{1}{2^{2n-1}}\right)\zeta(2n), \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \text{т.е.:} \quad (13.25)$$

$$I_g^T(\mu) \approx I_g^0(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(kT)^4 g'''(\mu) + \ldots, \quad \text{или:} \quad (13.26)$$

$$I_g^T(\mu) \equiv \int\limits_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) \ll n_-(\varepsilon) \gg \approx I_g^0(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu) + O\left((kT)^4\right). \quad (13.27)$$

Для разности интегралов (13.19) с $T > 0$ при $\mu = \mu(T, \overline{n})$ и с $T = 0$ при $\mu_0 = \mu(0, \overline{n})$, по 1-ой теореме о среднем, с учетом (13.4) находим:

$$I_g^T(\mu) - I_g^0(\mu_0) \approx I_g^0(\mu) - I_g^0(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu) = \quad (13.28)$$

$$= \int\limits_{\mu_0}^\mu d\varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu) \approx (\mu - \mu_0)g(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g'(\mu_0), \quad (13.29)$$

$$\text{т.е.} \quad I_g^T(\mu) - I_g^0(\mu_0) \approx g(\mu_0)\left[\mu - \mu_0 + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\,\frac{d\ln g(\mu_0)}{d\mu_0}\right]. \quad (13.30)$$

Найденные выраженя позволяют найти зависимость от температуры термодинамических величин <u>*электронного газа*</u> в первом порядке по $(kT)^2$. Начнем с вычисления <u>*его*</u> химпотенциала $\mu(T,\overline{n})$. Полагая $g(\varepsilon)=\mathcal{D}(\varepsilon)$ в (13.27)–(13.30), с учетом (13.4)–(13.6), для заданных числа частиц N и плотности имеем теперь $N \equiv I_{\mathcal{D}}^T(\mu) \equiv V\overline{n}(T,\mu) = V\overline{n}(0,\mu_0) \equiv I_{\mathcal{D}}^0(\mu_0)$. И для любой гладкой $\mathcal{D}(\varepsilon)\neq 0$, из (13.30) при $\mu_0=\mu_0(\overline{n})$, с точностью до

$$O\left(\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4\right) \approx 0 \equiv I_{\mathcal{D}}^T(\mu) - I_{\mathcal{D}}^0(\mu_0): \quad \mu-\mu_0 \approx -\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\,\frac{d\ln\mathcal{D}(\mu_0)}{d\mu_0}, \quad (13.31)$$

$$\text{т.е.:}\quad \mu(T,\overline{n}) = \mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\,\frac{d\left(\ln\mathcal{D}(\mu_0)\right)}{d(\ln\mu_0)}\right], \quad \text{где}\quad \frac{kT}{\mu_0}\equiv\frac{T}{T_F}. \quad (13.32)$$

Таким образом, мы получили выражение для химпотенциала в виде разложения по четным степеням малого параметра (T/T_F). При $\mathcal{D}(\varepsilon)\Rightarrow A\varepsilon^{1/2}$, согласно (13.5) – (13.8), находим, что $\mu_0\equiv\varepsilon_F\equiv kT_F\Rightarrow B\overline{n}^{2/3}$,

$$\mu(T,\overline{n}) \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + O\left(\left(\frac{T}{T_F}\right)^4\right)\right] < \mu_0, \quad B^{3/2}=\frac{3}{2}\,\frac{V}{A}. \quad (13.33)$$

Подставляя (13.31) в (13.30), вновь для *любой* гладкой $g(\varepsilon)$ теперь имеем:

$$I_g^T(\mu) - I_g^0(\mu_0) \approx \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \mu_0\, g(\mu_0)\,\frac{d}{d(\ln\mu_0)}\ln\left[\frac{g(\mu_0)}{\mathcal{D}(\mu_0)}\right]. \quad (13.34)$$

Полагая здесь $g(\varepsilon)=\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon)$ *с произвольной* $\mathcal{D}(\varepsilon)=\mathcal{D}(\varepsilon,V)$, имеем приращение энергии (13.9) и теплоемкость вырожденного электронного газа:

$$\Delta U(T)\equiv U(T)-U_0 \approx \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\mathcal{D}(\mu_0), \quad C_{eV}\approx\frac{\pi^2}{3}k\mathcal{D}(\mu_0)\,kT, \quad (13.35)$$

и для (13.5)–(13.10) найдем плотность энергии и теплоемкость в виде:

$$\frac{U(T)}{V} = \frac{U_0+\Delta U(T)}{V} \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{3}{5}\,\overline{n}\,\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + O\left(\left(\frac{T}{T_F}\right)^4\right)\right], \quad (13.36)$$

$$C_{eV} \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{\Longrightarrow} \frac{\pi^2}{2}Nk\,\frac{kT}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2}Nk\,\frac{T}{T_F} \quad \text{при}\quad \mathcal{D}_{3/2}(\mu_0)=\frac{3}{2}\,\frac{N}{\mu_0}. \quad (13.37)$$

В согласии с Зад. 19.9., в оценке (13.17) это отвечает $\ell=\pi\sqrt{2/3}=2,565$.

Для щелочных металлов $\mu_0=\varepsilon_F$ – порядка нескольких электронвольт: $\varepsilon_F^{Li}=4,72$ эВ, $\varepsilon_F^{Na}=3,12$ эВ и, соответственно: $T_F^{Li}=5,48\cdot10^4$K, $T_F^{Na}=3,62\cdot10^4$K, где, согласно (11.70), $1\,\text{эВ}=k_B\,1,16\cdot10^4K$, поэтому даже для "комнатных" температур параметр T/T_F мал, и электронный газ является вырожденным и практически не дает вклада в теплоемкость этих металлов. Результат (13.37) – большой успех квантовой статистики, объяснившей казавшиеся загадочными свойства металлов. Металл является наиболее распространенным объектом, который в нормальных условиях обнаруживает мАкроскопические квантовые свойства.

Давление электронного газа найдем, подставляя в (10.10) выражение для внутренней энергии (13.36), что, в согласии с (13.12), дает:

$$P(T,\overline{n}) = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5}\,\overline{n}\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] = \frac{2}{5}B\,\overline{n}^{5/3}+\frac{\pi^2}{6}\frac{(kT)^2}{B}\,\overline{n}^{1/3}, \quad (13.38)$$

$$\text{где:}\quad \mu_0=\varepsilon_F=B\,\overline{n}^{2/3},\ \text{и:}\quad P\sim P_0(\overline{n})\sim\varepsilon_F^{5/2}\sim\overline{n}^{5/3},\ \text{т.е.:}\ \ \overline{n}\sim P^{3/5}. \quad (13.39)$$

Используя оценку плотности числа электронов в металлах $\overline{n}\sim 10^{22}\text{см}^{-3}$, найдем, что соответствующее давление электронного газа в нормальных условиях очень велико: $P\sim 10^4$ атм. Высокая прочность металла в значительной степени обязана именно малой сжимаемости (9.11) вырожденного электронного газа в основном состоянии (как ферми-жидкости):

$$K_T^{(e)} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{1}{\overline{n}}\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\ln\overline{n}}{\partial P}\right)_T \simeq \frac{3}{5P}\sim 10^{-4}\ \text{атм}^{-1}. \quad (13.40)$$

При $T\ll T_F$, из уравнения состояния (13.38) найдем для нее, так как

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\overline{n}}\right)_T = \frac{2}{3}B\,\overline{n}^{2/3}+\frac{\pi^2}{18}\frac{(kT)^2}{B\overline{n}^{2/3}} = \frac{2}{3}\mu_0\left[1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right],\quad \text{что} \quad (13.41)$$

$$K_T^{(e)}(T,\overline{n}) = \frac{1}{\overline{n}}\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\right)_T \approx \frac{3}{2}\frac{1}{\overline{n}\mu_0}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right],\quad K_T^{(e)}\underset{T=0}{\Longrightarrow}\frac{\mathcal{D}(\mu_0)}{V\overline{n}^2}, \quad (13.42)$$

что *нужно* сравнить с общими выражениями (13.53) – (13.56) $\forall\,\mathcal{D}(\varepsilon)$.

4 Электроны в чистом полупроводнике

В кристалле чистого полупроводника зонная структура энергетического спектра электронов в периодическом электростатическом поле ионной решетки играет уже более существенную роль. Верхняя валентная i -зона и следующая за ней α -зона проводимости разделены запрещенной зоной – щелью ширины $\Delta\simeq 0.5\div 3$ эВ. Высшие же зоны уже не существенны. При нулевой температуре, в отличие от металлов, **все** уровни валентной i -зоны заняты электронами, а **все** уровни α -зоны проводимости свободны, т.е. уровень Ферми $\mu_0=\mu(T=0)$ лежит в запрещенной зоне, и кристалл имеет нулевую проводимость, т.к. перенос электронами дополнительной энергии (проводимости) в этом случае невозможен (без пробоя запрещенной зоны). С повышением температуры часть электронов переходит в весьма *свободную* α -зону проводимости, а в валентной i -зоне на их месте возникают "дырки", имеющие противоположный заряд и, вообще говоря, иную эффективную массу $m_i = m_+ \neq m_\alpha = m_-$ (Рис. 13.3). Таким образом, полупроводник приобретает как электронную, так и дырочную проводимость, которые складываются в его *собственную проводимость.* Поскольку полное число N электронов не меняется с ростом температуры T, и $N = N\big|_{T=0} = N\big|_{T>0}$, то при $\beta = (kT)^{-1}$ имеем:

$$N\Big|_{T=0} \equiv \sum_i 1_{(i)} \equiv \sum_{\varepsilon_i} g_i \stackrel{T>0}{=\!=} \sum_{\varepsilon_i} \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1} + \sum_{\varepsilon_\alpha} \frac{g_\alpha}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}+1} \equiv N\Big|_{T>0}. \quad (13.43)$$

Здесь $g_{i(\alpha)}$- кратности вырождения (плотности состояний) одночастичных энергетических уровней $\varepsilon_{i(\alpha)}$ в соответствующих зонах. Собирая вклады разных зон с разных сторон равенства (13.43), из (13.21) имеем:

$$N_- = \sum_{\varepsilon_\alpha} \frac{g_\alpha}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}+1} = \sum_{\varepsilon_i}\left[g_i - \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}\right] = \sum_{\varepsilon_i} \frac{g_i}{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}+1} = N_+. \quad (13.44)$$

Это условие электронейтральности: число электронов в зоне проводимости N_- равно числу возникших в валентной зоне дырок N_+ как следствие сохранения полного заряда полупроводника равным нулю.

Переходя здесь к интегрированию по непрерывному спектру электронов и дырок, будем отсчитывать их энергии от дна запрещенной зоны. Тогда для квадратичного закона дисперсии заменяя ввиду быстрой сходимости интегралов верхние пределы интегрирования бесконечностью, в больцмановском приближении для чисел заполнения в (13.44) получим:

$$\text{при} \ \ \varepsilon_\alpha = \Delta + \varepsilon_-, \quad \varepsilon_i = -\varepsilon_+, \quad \varepsilon_\pm = \frac{p^2}{2m_\pm}, \quad g_\alpha = g_-, \quad g_i = g_+, \quad (13.45)$$

$$g_\pm \Longrightarrow \mathcal{D}^\pm_{3/2}(\varepsilon_\pm, V) = A^\pm_{3/2}\sqrt{\varepsilon_\pm}, \quad A^\pm_{3/2} = g_s 2\pi V \left(\frac{2m_\pm}{h^2}\right)^{3/2}, \ \text{что} \quad (13.46)$$

$$\overline{n}_\mp = \frac{N_\mp}{V} \Rightarrow \frac{A^\mp_{3/2}}{V}\begin{Bmatrix} e^{\beta(\mu-\Delta)} \\ e^{-\beta\mu} \end{Bmatrix}\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon_\mp}\sqrt{\varepsilon_\mp}\, d\varepsilon_\mp = 2\left(\frac{2\pi kTm_\mp}{h^2}\right)^{3/2}\begin{Bmatrix} e^{\beta(\mu-\Delta)} \\ e^{-\beta\mu} \end{Bmatrix}. \quad (13.47)$$

Это приближение в (13.44), т.е. и здесь, оправдано только если здесь

$$\text{как для } (-)\text{:} \ \ e^{\beta(\Delta-\mu)} \gg 1, \qquad \text{так и для } (+)\text{:} \ \ e^{\beta\mu} \gg 1. \quad (13.48)$$

Из условия электронейтральности и (13.47) при $m = \sqrt{m_- m_+}$ имеем закон действующих масс, отвечающий равновесию при температуре T, и химпотенциал, отсчитанный от дна запрещенной зоны, в виде

$$\overline{n}_-(T) = \overline{n}_+(T) = \sqrt{\overline{n}_- \overline{n}_+} = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\Delta/(2kT)} = 2\,\frac{e^{-\Delta/(2kT)}}{\Lambda_m^3(T)}, \quad (13.49)$$

$$\left(\frac{m_-}{m_+}\right)^{3/2} e^{\beta(2\mu-\Delta)} = 1, \quad \underline{\mu(T) =} \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4}\,kT\ln\left(\frac{m_+}{m_-}\right) \approx \frac{\Delta}{2}, \quad \frac{\Delta}{2kT} \gg 1, \quad (13.50)$$

т.е. до тех пор, пока *второе слагаемое здесь* мало́ в сравнении с первым. Тогда оба условия (13.48) невырожденности обоих ферми-газов электронов и дырок совпадают и принимают вид неравенства $e^{\Delta/(2kT)} \gg 1$, т.е. (13.50), которое выполняется вплоть до $T \leq 10^3$ K (Рис. 13.3).

([5] §55-58, [6] §56-58,61, [7], [10], [34], [36], [52], [53], [54])

Задачи

19.1. Найти скорость звука в вырожденном ферми – газе при $T = 0$.

19.2. Найти химпотенциал, уравнение адибаты, и вывести выражения для теплоемкости и давления двумерного нерелятивистского ферми газа, как функции от температуры и плотности.

19.3. Найти *точный* большой потенциал, давление $P(T,\mu)$, энтропию $S(T,\mu)$, полный заряд и внутреннюю энергию ультрарелятивистского электрон-позитронного ферми газа, находящегося в *динамическом* равновесии с чернотельным излучением при температуре T. Рассмотреть предельные случаи $T \gg \mu$, $T \ll \mu$. (Использовать систему единиц, в которой $\hbar = c = k_B = 1$.) Указание: выразить $\mathcal{F}_3^\eta(y) + \mathcal{F}_3^\eta(-y)$ через $\mathcal{F}_0^\eta(\pm y)$ и $\mathcal{F}_{0,1,2,3}^\eta(0)$, установив интегрированием по частям, что:

$$\frac{d\mathcal{F}_\lambda^\eta(y)}{dy} = \lambda \mathcal{F}_{\lambda-1}^\eta(y)\,, \text{ для } \mathcal{F}_\lambda^\eta(y) = \int_0^\infty \frac{x^\lambda\, dx}{\exp(x-y)+\eta}\,. \quad (13.51)$$

Возможно ли здесь $\eta = -1$, и почему? Найти правильное выражение для давления бозонов и антибозонов. ([6] §105, [3] §VII.9, [25] N 1.14, [59])

19.4. Найти уравнение адиабаты в таком равновесном газе, нагретом до такой температуры, что его давление в 7/4 раза выше давления излучения: $P_{e^-} + P_{e^+} = (7/4)P_\gamma$; может ли оно быть меньше этой величины?. Какова скорость звука $v_{\text{зв}} = \sqrt{(\partial P/\partial\rho)_S}$ в таком газе ([6] §105, [3] §VII.9.)?

19.5. Найти разложение по степеням m/T большого потенциала релятивистского электрон-позитронного ферми газа, находящегося в равновесии с чернотельным излучением при температуре T ([59]).

19.6. Найти T_F, теплоемкость, давление вырожденного газа ультра рел. нейтронов с заданной плотностью $\overline{n}$ и рановесный радиус нейтронной звезды. Каково условие вырожденности такого газа?
19.7. Найти электронно-дырочную внутреннюю энергию и теплоемкость чистого полупроводника, сравнив ее с теплоемкостью решетки ([5] §58).
19.8. Из (13.5), (13.19), (13.27), (13.34) для любой $\mathcal{D}(\varepsilon)$ и $\mathcal{D}_\lambda(\varepsilon) = A\varepsilon^{\lambda-1}$, при $\lambda > 1$, (и с $\lambda = 1$), найти, что давление $P(T, \overline{n})$ (13.11) и сжимаемость:

$$[P(T,\overline{n}) - P_0(\overline{n})]\, V \approx -\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\gamma(\mu_0)\frac{d}{d\mu_0}\ln\left(\frac{d\ln\gamma(\mu_0)}{d\mu_0}\right), \quad \frac{T}{T_F} \ll 1; \tag{13.52}$$

$$V\overline{n}^2 K_T^{(e)} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \Longrightarrow I^T_{\mathcal{D}'}(\mu) \equiv \int\limits_0^\infty d\varepsilon \ll n_-(\varepsilon) \gg \frac{\partial \mathcal{D}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}, \ \Leftarrow \Big\{\text{при} \tag{13.53}$$

$$\mathcal{D}(0) = 0, \ \ll n_-(\varepsilon)\gg = f(\varepsilon - \mu), \ \text{и есть}\Big\} \approx \mathcal{D}(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\mathcal{D}''(\mu) \tag{13.54}$$

$$\approx \mathcal{D}(\mu_0) + \mathcal{D}'(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\mathcal{D}''(\mu_0), \quad \text{где (13.31) дает:}$$

$$V\overline{n}^2 K_T^{(e)} = V\left(\frac{\partial \overline{n}(T,\mu)}{\partial \mu}\right)_T \approx \mathcal{D}(\mu_0)\left[1 + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\,\frac{d^2\ln\mathcal{D}(\mu_0)}{d\mu_0^2}\right], \tag{13.55}$$

$$\frac{\mathcal{D}_\lambda(\mu_0)}{V} = \lambda\,\frac{\overline{n}}{\mu_0}, \quad \left(\frac{\partial \overline{n}}{\partial \mu}\right)_T \underset{\mathcal{D}_\lambda}{\Longrightarrow} \lambda\,\frac{\overline{n}}{\mu_0}\left[1 - (\lambda-1)\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]; \tag{13.56}$$

и здесь, конечно: $\dfrac{d^2\ln\mathcal{D}(\mu_0)}{d\mu_0^2} = \dfrac{\mathcal{D}''(\mu_0)}{\mathcal{D}(\mu_0)} - \left(\dfrac{\mathcal{D}'(\mu_0)}{\mathcal{D}(\mu_0)}\right)^2.$

19.9. Доказать выражение интеграла $I_g^T(\mu)$ (13.19) через $I_g^0(\mu)$:

$$I_g^T(\mu) = \int\limits_{-\beta\mu}^{\infty} d\zeta\,\frac{I_g^0(\mu + \zeta/\beta)}{4\,\mathrm{ch}^2(\zeta/2)}, \quad \text{где:} \ \ I_g^0(\mu) = \int\limits_0^\mu d\varepsilon\, g(\varepsilon), \ \ \beta = \frac{1}{kT}. \tag{13.57}$$

Что оно дает для термодинамического потенциала идеального ферми-газа? Сравнив его с (14.90) и [5]§59, объяснить причину их различия.
19.10. Найти спектр периодической с периодом $a = d + b$ цепочки из $N \gg 1$ идентичных прямоугольных потенциальных ям ширины d, глубины U, отделенных барьерами ширины b, если в отдельно взятой яме было только одно связанное состояние с энергией ε, отсчитанной от дна ямы, а амплитуды тунелирования, как матричные элементы полного гамильтониана между соседними ямами, равны ω ([34] §8.7, [52], [53], [54]).

Пусть $|j\rangle$ - *в.ф. Ванье* связанного состояния, *локализованного* в j- ой яме, при $\langle j|j'\rangle = \delta_{jj'}$, $j = 1 \div N$. Тогда решение УШ $\widehat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ с гамильтонианом в этом "j"- представлении: $\widehat{H} = \varepsilon\delta_{jj'} + \omega(\delta_{jj'+1} + \delta_{jj'-1})$ имеет вид *их* суперпозиции, диагонализующей эту $N \times N$ матрицу:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^{N} y_j|j\rangle, \quad \text{откуда:} \quad (\varepsilon - E)y_j + \omega(y_{j+1} + y_{j-1}) = 0.$$

Это дает "новую координатную" в.ф. в виде $y_j = Ye^{j\xi}$, где согдасно теореме Блоха, при $\mathbf{r} \mapsto aj$: $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{a}_i) \mapsto Y$, $\xi = ika$; и спектр:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \longmapsto y_j = Ye^{ikaj}, \qquad E(k) = \varepsilon + 2\omega\cos ka. \quad (13.58)$$

Т.е. N- кратно вырожденный уровень ε расширяется до *разрешенной энергетической зоны*: $\varepsilon - 2\omega \leq E(k) \leq \varepsilon + 2\omega$, "забитой" $N/2$ уровнями с *различными* квазиимпульсами $k = k_\nu = 2\pi\nu/(Na)$, $-N/2 < \nu \leq N/2$, т.е. $|k_\nu a| < \pi$, в обе стороны движения, с "импульсными" в.ф.: $\langle\Psi_\nu|\Psi_{\nu'}\rangle = \delta_{\nu\nu'}$,

$$|\Psi_\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\exp\left(i\frac{2\pi\nu}{N}j\right)|j\rangle, \quad |j\rangle = Y\sum_{\nu=-N/2}^{N/2}\exp\left(-i\frac{2\pi\nu}{N}j\right)|\Psi_\nu\rangle.$$

Вблизи краев зоны имеем, при $\pm ka \to 0$, или $\pm ka = (\pi - qa)$, $qa \to +0$:

$$E(k) \approx \varepsilon + 2\omega - \omega a^2k^2, \quad \text{или:} \quad E\left(\pm\left(\frac{\pi}{a} - q\right)\right) \approx \varepsilon - 2\omega + \omega a^2q^2. \quad (13.59)$$

Так что действительно, вблизи краев зоны спектр: $\varepsilon_q \approx \gamma\mathbf{q}^2$, при $\gamma = \omega a^2$.

При $b \to 0$, $U \to \infty$, $Ub = \lambda > 0$ получим δ-гребенку ([54]N:29,19-21):

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2\partial_x^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = \Lambda\sum_{j=1}^{N}\delta(x - ja), \quad \Lambda = \frac{\hbar^2}{m}\lambda,$$

$$\text{которая, при:} \quad V(x) \mapsto \Lambda\sum_{j=-\infty}^{\infty}\delta(x - ja) = \frac{\Lambda}{a}\sum_{l=-\infty}^{\infty}e^{2i\pi lx/a},$$

приводит уже к бесконечной зонной структре спектра с редеющими с ростом $\varepsilon_q = \hbar^2q^2/(2m)$ запрещенными зонами: $\cos k_\nu a = \cos qa + \dfrac{\lambda}{q}\sin qa$. Если отсчитывать энергию ε от края ямы, то при $d \to 0$, $U \to \infty$, для $-Ud = -\lambda < 0$, получим бесконечную гребенку из δ-ям ([54]):

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2\partial_x^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = -\Lambda\sum_{j=1}^{N}\delta(x - ja), \quad \Lambda = \frac{\hbar^2}{m}\lambda,$$

$$\text{которая, при:} \quad V(x) \mapsto -\Lambda\sum_{j=-\infty}^{\infty}\delta(x - ja),$$

имеет по-прежнему одну зону вида (13.58), порожденную единственным связанным состоянием одной отдельной δ-ямы.

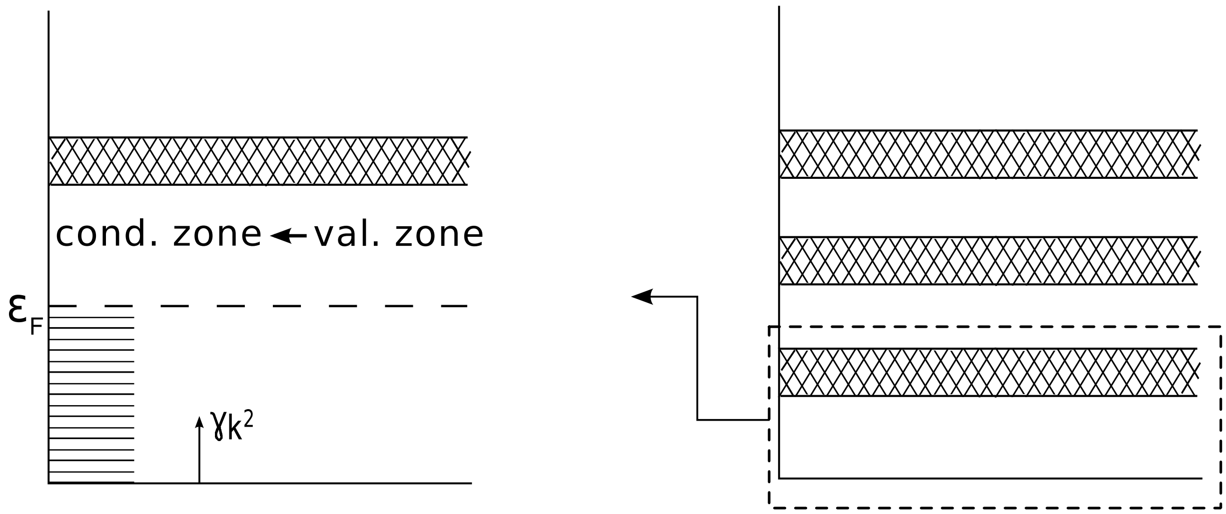

Рис. 13.1. Зонная структура спектра электронов в металле

19.11. Убедиться численно, что для кривой распределения Ферми-Дирака на (Рис. 13.2), при $\varepsilon - \mu = \pm \ell kT$, $\ell = (2 \div 3)$, где, с учетом (13.21), $\forall \ell$: $(e^{-\ell} + 1)^{-1} \equiv 1 - (e^{\ell} + 1)^{-1}$, имеем: $(e^{\ell} + 1)^{-1} = (0,119 \div 0,047)$ ([55]). Где имеет место очевидное тождество $\forall\, \zeta$:

$$\frac{1}{1 \pm \zeta} + \frac{1}{1 \pm 1/\zeta} \equiv 1. \tag{13.60}$$

19.12. Для тока $\ll\! j_{\mathrm{N}} \!\gg_{\eta} = \ll\! \overline{n}\, v_{\mathrm{N}} \theta(v_{\mathrm{N}} - v_{\mathrm{N}}^{0}) \!\gg_{\eta}$ получить формулы Ричардсона (11.59) – (11.62). Обсудить интерпретацию $\overline{n}_{\eta}(T, \xi)$ и $v_{\eta}(T, \xi)$. Как правильно определять квантовые поправки к классической формуле?

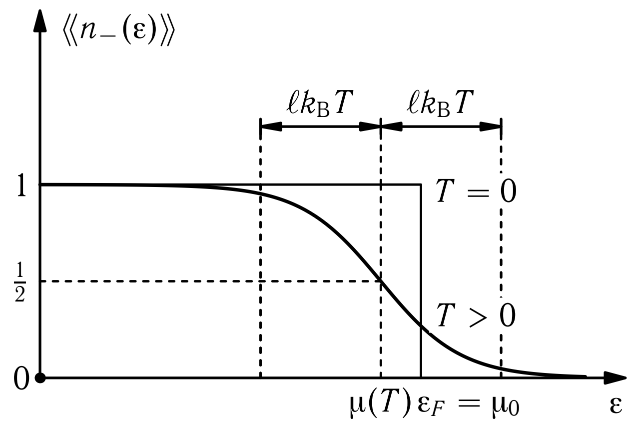

Рис. 13.2. Распределение Ферми-Дирака при $T \geq 0$, (13.2), (13.3), $\ell = (2 \div 3)$.

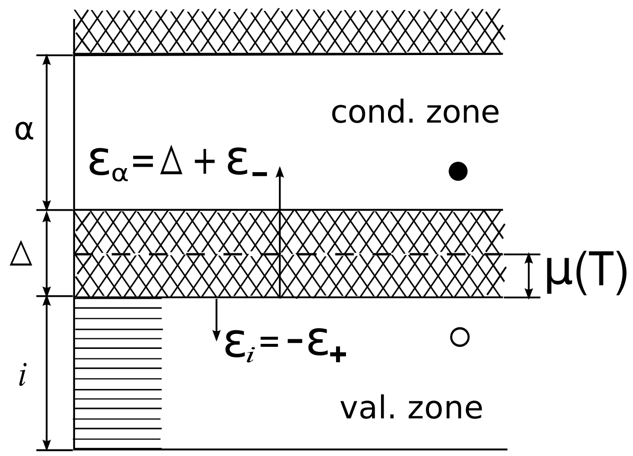

Рис. 13.3. Зонная структура спектра электронов в полупроводнике.

Лекция 14

Магнетизм

1 Магнетизм – макроскопическое квантовое явление

Релятивистский характер ЭМП и магнитного взаимодействия с ним заряженных частиц предполагает его *точечность* [30] §16. В нерелятивистской квантовой механике оно также определено только как взаимодействие *точечной* частицы с внешним полем $\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r})$ *в точке* $\boldsymbol{r}$ [31] §111.

По закону Ленца, суть принципу ЛШБ, движущиеся во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{\mathcal{H}} = (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{\mathcal{A}})$ по "почти" замкнутым траекториям заряженные частицы создают противоположный этому полю магнитный момент. Однако последовательное *классическое описание* таких систем движущихся заряженных частиц *полностью исключает явление магнетизма*: по теореме Бора-ван Лёвен (Б-в-Л), магнитный момент классической системы в состоянии термодинамического равновесия равен нулю! Это следует из вычисления *квазиклассического статинтеграла* $Z_N[\boldsymbol{\mathcal{A}}]$.

Пусть $H(\{\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{p}_j\})$ – функция Гамильтона системы N частиц с зарядом e, $j = 1 \div N$. Поместим ее в стационарное магнитное поле, заданное векторным потенциалом $\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r})$. Это изменит канонические переменные системы: $(\boldsymbol{p}_j, \boldsymbol{r}_j) \mapsto (\boldsymbol{\mathcal{P}}_j, \boldsymbol{r}_j)$, где $\boldsymbol{\mathcal{P}}_j = \boldsymbol{p}_j + (e/c)\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r}_j)$ – новый канонический обобщенный импульс j-ой частицы, канонически сопряженный теперь ее координате $\boldsymbol{r}_j$ в смысле уравнений (1.6) с гамильтонианом $\widetilde{H}(\{\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{\mathcal{P}}_j\}) = H(\{\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{\mathcal{P}}_j - (e/c)\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r}_j)\})$. Статинтеграл $Z_N[\boldsymbol{\mathcal{A}}]$ равен:

$$h^{3N} N!\, Z_N[\boldsymbol{\mathcal{A}}] = \prod_{j=1}^{N} \left\{ \int_V d^3 r_j \int d^3 \mathcal{P}_j \right\} \exp\left[-\beta H\left(\left\{ \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{\mathcal{P}}_j - \frac{e}{c} \boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r}_j) \right\} \right) \right]. \quad (14.1)$$

Т.к. по обобщенным импульсам $\boldsymbol{\mathcal{P}}_j$ пределы интегрирования бесконечны, то, сдвигая эти переменные, в (14.1) можно перейти к интегрированию по прежним кинетическим импульсам $\boldsymbol{p}_j \equiv m\boldsymbol{v}_j = \boldsymbol{\mathcal{P}}_j - (e/c)\boldsymbol{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r}_j)$, приведя интеграл (14.1) к такому же его виду при $\boldsymbol{\mathcal{A}} = 0$, $Z_N[\boldsymbol{\mathcal{A}}] \stackrel{\text{кв.кл}}{\Longrightarrow} Z_N[0]$:

$$h^{3N} N!\, Z_N[0] = \prod_{j=1}^{N} \left\{ \int\limits_V d^3 r_j \int d^3 p_j \right\} \exp\left(-\beta H(\{\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{p}_j\})\right). \tag{14.2}$$

Т.е. квазиклассический статинтеграл вовсе не зависит от $\boldsymbol{\mathcal{A}}$, а следовательно и от $\boldsymbol{\mathcal{H}}$, и стало быть, магнитный момент единицы объема – намагниченность системы оказывается равен нулю:

$$\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}} = \frac{\boldsymbol{M}}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial F_{\mathcal{H}}}{\partial \boldsymbol{\mathcal{H}}}\right)_{T,V,N} = \frac{kT}{V}\left(\frac{\partial \ln Z_N[\boldsymbol{\mathcal{A}}]}{\partial \boldsymbol{\mathcal{H}}}\right)_{T,V,N} \underset{\text{кв.кл}}{\overset{\hbar=0}{\Longrightarrow}} 0. \tag{14.3}$$

Здесь $F_{\mathcal{H}} = U^* - TS - (\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{\mathcal{H}})$, т.е. $dF_{\mathcal{H}} = -SdT - PdV - (\boldsymbol{M}\cdot d\boldsymbol{\mathcal{H}}) + \mu dN$. (14.4)

Физическая причина этого состоит в том, что локально **постоянное однородное** магнитное поле не меняет ни кинетической энергии (модуля скорости) орбитального движения заряженных частиц, ни однородности их пространственного распределения: через каждую точку *все также* проходят *их траектории* (включая отраженные от границ объема системы) всевозможных направлений и скоростей (Рис.11.2), и *их* средний суммарный ток *все также* равен нулю. Эти рассуждения не отменить ни заменой распределения Гиббса любым иным равновесным распределением, ни учетом (кулоновского) потенциала **парного** взаимодействия между зарядами $\mathcal{U}(\boldsymbol{r}_{ij}) \mapsto e^2/|\boldsymbol{r}_{ij}|$.

Наблюдаемые пара- и диамагнетизм имеют чисто квантовую природу и обязаны двум независимым чисто квантовым факторам (Зад. 20.16.): 1) *наличию собственного спинового магнитного момента* заряженной частицы, *квантованное* взаимодействие которого с магнитным полем приводит к уменьшению энергии системы в поле и парамагнитному эффекту; 2) *дискретности энергетического спектра в квантовой статсумме*, заменяющей статинтеграл (14.1), обязанной финитному характеру орбитального движения заряженной частицы в магнитном поле и приводящей к увеличению энергии системы в этом поле и диамагнитному эффекту.

2 Магнетизм электронного газа

2.1 Парамагнетизм Паули

Классическая теория П. Ланжевена (1905) для парамагнитных веществ дает магнитную восприимчивость $\widehat{\chi}_T \equiv \left(\partial\overline{\mathcal{M}}/\partial\mathcal{H}\right)_T$ в случае слабых магнитных полей в виде $\chi_T = \dfrac{\Theta}{T} > 0$. Это известнй закон Кюри (1895) и будет воспроизведен ниже. Однако для ряда металлов в широком интервале температур было обнаружено иное – **не** согласующееся с ним поведение $\chi_T \simeq \text{const} > 0$. Объяснение этого эффекта дал В. Паули (1927) в предположении, что **парамагнетизм** металлов обусловлен не магнитными моментами $\boldsymbol{\mu}_{nc}$ *ионов* решетки, а свойствами $\boldsymbol{\mu}_e \gg \boldsymbol{\mu}_{nc}$ газа почти свободных электронов в металле, чья масса в ~ 2000 раз меньше чем ядер.

Рассмотрим систему N частиц со спином $S = 1/2$ в однородном магнитном поле $\boldsymbol{\mathcal{H}}$. Одночастичный оператор Гамильтона имеет вид

$$\widehat{H}_1 = \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} - (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}}), \quad \text{где} \quad \boldsymbol{\mu} = \frac{e}{mc}\boldsymbol{s}, \quad \boldsymbol{s} = \frac{\hbar \boldsymbol{\sigma}}{2}. \qquad (14.5)$$

$\boldsymbol{\mu}$ – оператор собственного магнитного момента, связанный с оператором спина $\boldsymbol{s}$, $\boldsymbol{\sigma}$ – матрицы Паули (2.26). Направляя ось Z вдоль $\boldsymbol{\mathcal{H}}$, получим энергетический спектр собственных значений оператора $\widehat{H}_1$ в виде: $\varepsilon_p \mapsto$

$$\mapsto \varepsilon_{p\sigma}(\mathcal{H}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \sigma\mu_B\mathcal{H}, \quad \sigma \Rightarrow \pm 1, \quad \mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} \text{ - магнетон Бора}, \quad (14.6)$$

где $\sigma = +1$ отвечает ориентации магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ вдоль направления магнитного поля $\boldsymbol{\mathcal{H}}$, $\sigma = -1$ – ориентации против поля, а влиянием $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ на орбитальное движение частиц пренебрегаем. Так что внешнее магнитное поле <u>*снимает вырождение*</u> по спину, и каждому значению p теперь отвечают *два* энергетических уровня $\varepsilon_{p\sigma}$ с числами заполнения $n_p^\sigma = n_p^\pm$.

Поскольку спины будут переворачиваться и во внешнем поле, то числа частиц со спином вдоль поля N^+ и против поля N^- могут меняться, и естественно описывать эту систему *большим* каноническим распределением с *большим* термодинамическим потенциалом $J_{\mathcal{H}}^{(1/2)}(\mu)$ при среднем числе всех частиц, равном их фиксированному полному числу N:

$$\ll N \gg \equiv - \left(\frac{\partial J_{\mathcal{H}}^{(1/2)}(\mu)}{\partial\mu}\right)_{V,T} = \underline{\ll N^+ \gg} + \underline{\ll N^- \gg} \equiv N. \qquad (14.7)$$

Т.к. спины взаимодействуют с внешним полем *независимо* друг от друга, **то** большая статсумма каждого отдельного одночастичного состояния $|\mathbf{p}, \sigma\rangle$, вероятность заселения его n_p^σ частицами и среднее число частиц в этом состоянии имеют вид (8.42), (8.49) и (8.50) соответственно[1]:

$$Q_p^{(\sigma)} = \sum_{n_p^\sigma = 0} \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_{p\sigma} - \mu\right) n_p^\sigma\right], \quad 1 = \sum_{n_p^\sigma=0} w_{n_p^\sigma}^\sigma, \quad \text{с} \quad \varepsilon_{p\sigma} - \mu = \varepsilon_p - \mu^\sigma, \quad (14.8)$$

$$w_{n_p^\sigma}^\sigma = \frac{\exp\left[-\beta\left(\varepsilon_p - \mu^\sigma\right) n_p^\sigma\right]}{Q_p^{(\sigma)}}, \quad \underbrace{\ll n_{\varepsilon p}^\sigma \gg}\equiv \sum_{n_p^\sigma=0} n_p^\sigma w_{n_p^\sigma}^\sigma = \left(\frac{\partial \ln Q_p^{(\sigma)}}{\partial(\beta\mu^\sigma)}\right)_\beta, \quad (14.9)$$

где, согласно (14.6), при $\varepsilon_p = \mathbf{p}^2/(2m) = p^2/(2m)$ и $\sigma = \pm 1$ (14.10)

имеем: $\mu^\sigma = \mu + \sigma\mu_B\mathcal{H}$; то есть $\mu^\pm = \mu \pm \mu_B\mathcal{H}$ – как (14.11)

[1]Верхний предел сумм по n_p^σ всюду определяется **только** типом статистики.

эффективные химические потенциалы спиновых подсистем частиц, ориентированных, соответственно, вдоль поля (+) и против поля (−). Соответствующие полные большие статсуммы этих подсистем и большая статсумма всей системы вновь даются тогда произведениями вида (8.41):

$$Q^{(\sigma)} = \prod_p Q_p^{(\sigma)} \equiv \sum_{\left\{n_p^\sigma\right\}} \exp\left[-\beta \sum_p \left(\varepsilon_p - \mu^\sigma\right) n_p^\sigma\right], \quad Q_{\mathcal{H}} = \prod_{\sigma=\pm} Q^{(\sigma)}, \quad (14.12)$$

$$\text{т.е.}\ \ Q_{\mathcal{H}} = \sum_{\left\{n_p^+\right\}} \sum_{\left\{n_p^-\right\}} \exp\left\{-\beta \sum_p \left[\left(\varepsilon_p - \mu^+\right) n_p^+ + \left(\varepsilon_p - \mu^-\right) n_p^-\right]\right\} \quad (14.13)$$

$$\text{или}\ \ Q_{\mathcal{H}} = \prod_{\sigma=\pm} Q^{(\sigma)} = \sum_{\left\{n_p^+, n_p^-\right\}} \exp\left\{-\beta \left[E_{[n_p^+, n_p^-]} - \mu \mathcal{N}_{[n_p^+, n_p^-]}\right]\right\}, \quad (14.14)$$

где в представлении чисел заполнения в каждом мИкросостоянии полной системы: $|\{\overline{\mathrm{m}}\}\rangle = |\{n_p^+, n_p^-\}\rangle$ заданы собственные значения операторов полной энергии $\widehat{H}$ и полного числа частиц $\widehat{\mathcal{N}}$ в виде (8.16), (8.15):

$$\widehat{H} \mapsto E_{[n_p^+, n_p^-]} = \sum_{p,\sigma} \varepsilon_{p\sigma} n_p^\sigma \equiv \sum_p \left[\left(\varepsilon_p - \mu_B \mathcal{H}\right) n_p^+ + \left(\varepsilon_p + \mu_B \mathcal{H}\right) n_p^-\right], \quad (14.15)$$

$$\widehat{\mathcal{N}} \mapsto \mathcal{N}_{[n_p^+, n_p^-]} = \sum_{p,\sigma} n_p^\sigma \equiv \sum_p \left(n_p^+ + n_p^-\right), \ \ \textbf{и} \ \ J_{\mathcal{H}}^{(1/2)}(\mu) = -\frac{1}{\beta} \ln Q_{\mathcal{H}} \quad (14.16)$$

как большой потенциал для системы (14.14) здесь **есть** сумма <u>*двух*</u> слагаемых, <u>*каждое*</u> из которых относится к определенной ориентации спина $\sigma = \pm 1$ и может быть формально записано, как $J_{\mathcal{H}}(\mu)$ при $\mathcal{H} = 0$, но с переопределенным эффективным химпотенциалом (14.11) (ср. с (14.86)):

$$J_{\mathcal{H}}^{(1/2)}(\mu) \Longrightarrow J_{\mathcal{H}}(\mu) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\pm} J_0(\mu^\sigma) \equiv \frac{1}{2}\left[J_0(\mu^+) + J_0(\mu^-)\right], \quad (14.17)$$

где множитель $1/2$ учитывает, что в определение $J_0(\mu)$ входит фактор $g_s = 2S + 1$, исчезающий со снятием спинового вырождения полем $\mathcal{H}$.

Покажем, что средний магнитный момент единицы объема, т.е. намагниченность системы $\overline{\mathcal{M}}$ (14.3), можно также найти последовательно используя определения (14.7) – (14.16) по формулам: $J_{\mathcal{H}}(\mu) = F_{\mathcal{H}} - \mu N$,

$$dJ_{\mathcal{H}}(\mu) = -SdT - PdV - Nd\mu - V\overline{\mathcal{M}}d\mathcal{H}, \ \ \text{то есть при } d\mu/d\mathcal{H} \equiv 0: \quad (14.18)$$

$$\overline{\mathcal{M}} = \frac{M}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial J_{\mathcal{H}}(\mu)}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,V,\mu} = \frac{kT}{V}\left(\frac{\partial \ln Q_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,V,\mu}. \ \ \textbf{Действительно:} \quad (14.19)$$

$$\frac{kT}{V}\frac{\partial \ln Q_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \Rightarrow \frac{1}{V}\sum_{\sigma=\pm}\frac{\partial \mu^\sigma}{\partial \mathcal{H}}\underline{\left(\frac{\partial \ln Q^{(\sigma)}}{\partial(\beta\mu^\sigma)}\right)_{\beta,V}} \Rightarrow \sum_{\sigma=\pm}\frac{\sigma\mu_B}{V}\sum_p \underbrace{\left(\frac{\partial \ln Q_p^{(\sigma)}}{\partial(\beta\mu^\sigma)}\right)_{\beta,V}} \Rightarrow \quad (14.20)$$

$$\left[\Longrightarrow \sum_{\sigma=\pm}\sum_p \frac{\sigma\mu_B}{VQ_p^{(\sigma)}}\sum_{n_p^\sigma=0} n_p^\sigma e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu^\sigma)n_p^\sigma} = \sum_{\sigma=\pm}\frac{\sigma\mu_B}{V}\sum_p\sum_{n_p^\sigma=0} n_p^\sigma w_{n_p^\sigma}^\sigma \Longrightarrow\right] \quad (14.21)$$

$$\Longrightarrow \frac{\mu_B}{V}\sum_p\Big(\underbrace{\ll n_{\varepsilon p}^+ \gg} - \underbrace{\ll n_{\varepsilon p}^- \gg}\Big) = \frac{\mu_B}{V}\Big(\underline{\ll N^+ \gg} - \underline{\ll N^- \gg}\Big) \Longrightarrow \overline{\mathcal{M}} \quad (14.22)$$

– и есть намагниченность как средняя проекция магнитного момента единицы объема на направление внешнего поля в системе, состоящей из двух подсистем (14.7): с $\ll N^+ \gg$ частицами с проекцией спина $+1/2$ и эффективным химпотенциалом $\mu^+ = \mu + \mu_B\mathcal{H}$; и с $\ll N^- \gg$ частицами с проекцией спина $-1/2$ и эффективным химпотенциалом $\mu^- = \mu - \mu_B\mathcal{H}$.

Разлагая большие потенциалы $J_0(\mu^\pm)$ <u>*в сумме*</u> (14.17) в приближении слабого поля $\mu_B\mathcal{H} \ll kT$ в точке μ в ряды по степеням соответствующих разностей $\mu^\pm - \mu = \pm\mu_B\mathcal{H}$ и ограничиваясь первыми неисчезающими <u>*в ней*</u> членами второго порядка по полю $\mathcal{H}$, при $d\mu/d\mathcal{H} \equiv 0$ имеем:

$$J_0(\mu \pm \mu_B\mathcal{H}) \approx J_0(\mu) \pm \mu_B\mathcal{H}\left(\frac{\partial J_0(\mu)}{\partial\mu}\right)_{T,V} + \frac{1}{2}(\mu_B\mathcal{H})^2\left(\frac{\partial^2 J_0(\mu)}{\partial\mu^2}\right)_{T,V}. \quad (14.23)$$

Подставив (14.23) в (14.17), для рассматриваемого спина $S = 1/2$ найдем:

$$J_{\mathcal{H}}(\mu) \approx J_0(\mu) + \frac{1}{2}(\mu_B\mathcal{H})^2\left(\frac{\partial^2 J_0(\mu)}{\partial\mu^2}\right)_{T,V}. \quad (14.24)$$

Как производная по $\mathcal{H}$ от $\overline{\mathcal{M}}$ (14.19) магнитная восприимчивость равна:

$$\widehat{\chi}_T = \left(\frac{\partial\overline{\mathcal{M}}}{\partial\mathcal{H}}\right)_{T,V,\mu} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 J_{\mathcal{H}}}{\partial\mathcal{H}^2}\right)_{T,V,\mu} \underset{S=\frac{1}{2}}{\Longrightarrow} -\frac{1}{V}\mu_B^2\left(\frac{\partial^2 J_0(\mu)}{\partial\mu^2}\right)_{T,V}, \quad (14.25)$$

$$\text{а т.к.} \quad -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial J_0(\mu)}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \overline{n}(T,\mu), \quad \text{то} \quad \widehat{\chi}_T^{(1/2)} = \mu_B^2\left(\frac{\partial\overline{n}(T,\mu)}{\partial\mu}\right)_T. \quad (14.26)$$

Вычислим $\partial\overline{n}/\partial\mu$, вспоминая выражения для сжимаемости (9.10), (13.40), вытекающие из $\overline{n}(T,\mu) = \overline{n}\,(T, P(T,\mu))$. Имеем, соответственно:

$$\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial\mu}\right)_T = \overline{n}\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial P}\right)_T = \overline{n}^2 K_T(T,\overline{n}), \quad \widehat{\chi}_T^{(1/2)}(T,\overline{n}) = \mu_B^2\overline{n}^2 K_T^{(e)}(T,\overline{n}). \quad (14.27)$$

Тогда для вырожденного ферми–газа при $T \ll T_F$ с учетом (13.42) и/или (13.56) при $\mu_0 \equiv \varepsilon_F = kT_F = B\overline{n}^{2/3}$ (где $\varepsilon_F \to \varepsilon_F^*$ при $B \to B^*$, но μ_B остается из (14.6)) находим:

$$\chi_T^{(1/2)} \approx \frac{3}{2}\mu_B^2\frac{\overline{n}}{\varepsilon_F}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} \frac{3}{2}\mu_B^2\frac{\overline{n}}{\varepsilon_F} = \frac{3}{2}\mu_B^2\frac{\overline{n}^{1/3}}{B} \Leftarrow \mu_B^2\frac{\mathcal{D}(\mu_0)}{V}. \quad (14.28)$$

Т.е. спиновый магнитный момент частиц вырожденного при $T \ll T_F$ ферми - газа задает парамагнетизм $\chi_T^{\text{парам}} = \chi_T^{(1/2)}(T,\overline{n}) \simeq \chi_T^{(1/2)}(0,\overline{n}) > 0$.

Приведенные рассуждения прямо обобщаются для обеих статистик и произвольных значений спина S (14.86). Легко убедиться, что <u>если бы</u> для электронов можно было реализовать условия применимости больцмановского приближения $T \gg T_F$ (8.53), (10.23), <u>то</u>, в соответствии с (6.45), (10.24), для этой восприимчивости (14.26) получился <u>бы</u> закон Кюри:

$$\ll n(\varepsilon) \gg \Longrightarrow e^{\beta(\mu-\varepsilon)}, \;\; \overline{n}(T,\mu) \Longrightarrow \frac{e^{\beta\mu}}{V}\int\limits_0^\infty d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon,V)e^{-\beta\varepsilon} = \frac{e^{\beta\mu}}{V}Z_1(\beta,V), \quad (14.29)$$

$$\text{откуда } \left(\frac{\partial\overline{n}(T,\mu)}{\partial\mu}\right)_T \Longrightarrow \beta\overline{n}(T,\mu) = \frac{\overline{n}(T,\mu)}{kT}, \;\; \text{т.е. } \chi_{T\gg T_F}^{\text{парам}} = \frac{\overline{n}\mu_B^2}{kT}. \quad (14.30)$$

2.2 Диамагнетизм Ландау

Так как движение электронов в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, становится финитным, это приводит к дискретному энергетическому спектру для поперечных степеней свободы. Такая замена статинтеграла (14.1) статсуммой и является причиной диамагнитизма.

Пусть частица с зарядом e движется в постоянном однородном магнитном поле, направленном по оси Z. Векторный потенциал[2] можно выбрать в виде $\boldsymbol{\mathcal{A}} = (0, \mathcal{A}_Y = \mathcal{H}x, 0)$, при этом $\boldsymbol{\mathcal{H}} = (\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\mathcal{A}}) \Rightarrow \mathcal{H}\boldsymbol{e}_Z$, и $\boldsymbol{e}_Z$ – единичный вектор, направленный по оси Z. Так как магнитное поле не меняет кинетической энергии, т.е. абсолютной величины скорости, то <u>функция</u> Гамильтона из (14.1) для одной частицы примет вид:

$$H_1 \equiv \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2} = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{\mathcal{P}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{\mathcal{A}}\right)^2 = \frac{1}{2m}\left[\mathcal{P}_X^2 + \left(\mathcal{P}_Y - \frac{e}{c}\mathcal{H}x\right)^2 + \mathcal{P}_Z^2\right], \quad (14.31)$$

где $\mathcal{P}_j = mv_j + (e/c)\mathcal{A}_j$ – обобщенные импульсы $(j = x,y,z)$. Так как H_1 не зависит от y и z, то $\dot{\mathcal{P}}_Y = 0$, $\dot{\mathcal{P}}_Z = 0$. Причем $\mathcal{P}_Z \equiv p_Z = \text{const}$, $\mathcal{P}_Y = \text{const}$, а $\mathcal{P}_X \equiv p_X$. Подставив эти интегралы движения в (14.31)

$$\text{как } \mathcal{P}_Y = \frac{e}{c}\mathcal{H}x_0, \;\; \text{найдем: } H_1 \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_Z^2}{2m} + \frac{p_X^2}{2m} + \frac{m\omega^2(x-x_0)^2}{2}, \quad (14.32)$$

$$\text{кл. циклотронную частоту } \omega = \frac{|e|\mathcal{H}}{mc}, \text{ и } x_0 = \frac{c\mathcal{P}_Y}{e\mathcal{H}} = \frac{|\mathcal{P}_Y|}{m\omega} \le L_X. \quad (14.33)$$

Т.е. $0 \le |\mathcal{P}_Y| = \text{const} = m\omega x_0 \le m\omega L_X$, где L_X – X- вое ребро ящика.

[2] в калибровке $(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\mathcal{A}}) = 0$. Для оператора же скорости будем иметь: $(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{v}) = 2i\mu_B\boldsymbol{\mathcal{H}}/m$.

Выделяя из H_1 (14.32) гамильтониан поперечных степеней свободы $H_{1\perp}$, получим функцию Гамильтона одномерного осциллятора (8.58):

$$H_1=\frac{p_Z^2}{2m}+H_{1\perp},\ \text{ где }\ H_{1\perp}\equiv\frac{\mathbf{p}_\perp^2}{2m}=\frac{p_X^2}{2m}+\frac{m\omega^2(x-x_0)^2}{2},\ \ (m\mapsto m^*).\tag{14.34}$$

Классическая траектория частицы с гамильтонианом (14.32) есть винтовая линия: равномерное движение вдоль оси Z и вращательное – в плоскости XY с частотой ω. Импульс $\mathcal{P}_Y$ задает расстояние x_0 (14.33) оси винтовой линии от стенки ZY ($x=0$) ящика объемом $V=L_XL_YL_Z$.

Квантование поперечного гамильтониана $H_{1\perp}$ (14.34) дает дискретный спектр (8.66) "поперечной" энергии с постоянным шагом $\Delta\varepsilon_{n\perp}$:

$$\varepsilon_{n\perp}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega=(2n+1)\mu_B\mathcal{H},\ \ \Delta\varepsilon_{n\perp}=\hbar\omega=\frac{|e|\hbar}{mc}\mathcal{H}=2\mu_B\mathcal{H},\tag{14.35}$$

где $|e|\hbar/(mc)=2\mu_B$ – магнитный момент орбитального движения заряда. Одночастичная статсумма для поперечных степенй свободы в больцмановском приближении также почти совпадает с осцилляторной (7.32):

$$Z_1^\perp=\sum_{n=0}^{\infty}G_n^\perp\exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]\Rightarrow\frac{G^\perp(\mathcal{H})}{2\,\mathrm{sh}\,(\beta\hbar\omega/2)}\Rightarrow\frac{\Omega\mathcal{H}}{2\,\mathrm{sh}\,(\beta\mu_B\mathcal{H})},\tag{14.36}$$

где, согласно Б-в-Л (14.3), при $\hbar\to0$, $\beta\mu_B\mathcal{H}\ll1$ ее зависимость от $\mathcal{H}$ должна исчезать, что и дает для кратности вырождения поперечных степеней свободы: $G^\perp(\mathcal{H})=\Omega\mathcal{H}$ [13]. Тогда для намагниченности на одну частицу, т.е. ее среднего магнитного момента, из (вместо) (14.3), имеем:

$$\frac{M}{N}=\frac{\overline{\mathcal{M}}}{\overline{n}}=\ll|\mathbf{m}|\gg=-\frac{\partial F_1^\perp}{\partial\mathcal{H}}=kT\,\frac{\partial\ln Z_1^\perp}{\partial\mathcal{H}}=-\mu_B\mathcal{L}_\infty(y),\quad y=\beta\mu_B\mathcal{H},\tag{14.37}$$

откуда для *диамагнитной* восприимчивости с учетом (7.38) находим:

$$\mathcal{L}_\infty(y)=\left(\mathrm{cth}\,y-\frac{1}{y}\right),\quad\chi_T^{\text{диам}}=\frac{\partial\overline{\mathcal{M}}}{\partial\mathcal{H}}\Big|_{\mathcal{H}=0}\Rightarrow-\mathcal{L}_\infty'(0)\overline{n}\mu_B^2\beta=-\frac{1}{3}\,\frac{\overline{n}\mu_B^2}{kT},\tag{14.38}$$

т.к. $\mathcal{L}_\infty(y)=\dfrac{y}{3}+O(y^3)$. Т.е. (14.38) лишь множителем $-\dfrac{1}{3}$ *отличается* от больцмановской парамагнитной восприимчивости (14.30). В слабых полях *это отличие* не зависит от степени вырождения ферми-газа. **Д-но:**

Спектр полного одночастичного гамильтониана (14.32) как функция сохраняющихся квантовых чисел n (14.35) и p_Z дается формулой Ландау:

$$\varepsilon=\varepsilon_n(p_Z)=\varepsilon_{n\perp}+\frac{p_Z^2}{2m},\ \ \text{и обратно:}\ \ p_{Zn}(\varepsilon)=\pm\sqrt{2m(\varepsilon-\varepsilon_{n\perp})},\tag{14.39}$$

с учетом обоих направлений оси Z. Спиновое расщепление $\sigma = \pm 1$ (14.6) каждого уровня с данным p_Z на два и связанный с ним выше парамагнетизм Паули здесь *не учитывается.* Для ящика мАкроскопических размеров движение вдоль оси Z считается квазиклассическим, и из (14.39) с учетом (14.32) и общего определения (7.4) для плотности числа состояний $\mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon)$ с энергиями в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ вытекает выражение:

$$\mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon) = g_s \int \frac{d^3\mathcal{P}}{h^3} \int d^3\mathrm{x}\, \delta\left(\varepsilon - \varepsilon(\boldsymbol{\mathcal{P}}, \mathbf{x})\right), \text{ и т.к. } \int \frac{dp_X}{h} \int dx \Longleftrightarrow \sum_n, \text{ то} \tag{14.40}$$

$$\mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon) = \sum_{\substack{\sigma,\, n \\ y, \mathcal{P}_Y; z, p_Z}} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_n(p_Z)\right) \equiv 2 \frac{L_Y L_Z}{h^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_Z\, \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_n(p_Z)\right) \int_0^{m\omega L_X} d\mathcal{P}_Y =$$

$$= \frac{2Vm\omega}{h^2} \sum_{n=0}^{\infty} 2 \int_0^{\infty} dp_Z\, \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp} - \frac{p_Z^2}{2m}\right), \text{ что при } p_Z = \sqrt{2m\xi},\ h = 2\pi\hbar,$$

$$dp_Z = \frac{\sqrt{2m}\, d\xi}{2\sqrt{\xi}}; \quad \sqrt{2m} \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{2\sqrt{\xi}}\, \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp} - \xi\right) = \frac{\sqrt{2m}\, \theta(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp})}{2\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n\perp}}} \text{ дает:}$$

$$\mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \hbar\omega}{h^3} \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} \frac{\theta(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp})}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n\perp}}} = \frac{A_{3/2}}{2}\, \hbar\omega \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} \frac{\theta(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp})}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n\perp}}}, \tag{14.41}$$

$$\text{где } \nu(\varepsilon) = \left[\frac{\varepsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right], \quad \frac{m}{\sqrt{2m\,(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp})}} = \frac{d|p_{Zn}(\varepsilon)|}{d\varepsilon} = \frac{1}{|v_{Zn}(\varepsilon)|}. \tag{14.42}$$

Предел $\mathcal{H} \to 0$, т.е. $\omega \to 0$, с учетом (14.35) воспроизводит, в согласии с (10.3), (13.7), ее вид для свободных электронов: $\hbar\omega \equiv \Delta\varepsilon_{n\perp} \Longrightarrow d\varepsilon_{\perp}$,

$$\hbar\omega \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} \frac{\theta(\varepsilon - \varepsilon_{n\perp})}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n\perp}}} \underset{\omega\to 0}{\Longrightarrow} \int_0^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon_{\perp}}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{\perp}}} = 2\sqrt{\varepsilon}, \quad \mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon) \underset{\omega\to 0}{\Longrightarrow} \mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon) = \tag{14.43}$$

$$= \frac{4\pi V (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}{h^3} = A_{\lambda} \varepsilon^{\lambda - 1}, \quad \lambda = \frac{3}{2}, \quad A_{3/2} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}. \tag{14.44}$$

Вычислим большой потенциал идеальной ферми-системы (13.11) двухкратным интегрированием по частям с учетом (10.6)–(10.9), (14.90):

$$J_{\mathcal{H}}^T(\mu) = -kT \ln Q_{\mathcal{H}} = -kT \int_0^{\infty} d\varepsilon\, \mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon) \ln\left[1 + \exp\left((\mu - \varepsilon)/kT\right)\right] = \tag{14.45}$$

$$= -\int_0^{\infty} d\varepsilon \ll n_-(\varepsilon) \gg \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon'\, \mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon') = -\int_0^{\infty} d\varepsilon\, J_{\mathcal{H}}^0(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \ll n_-(\varepsilon) \gg, \text{ и,} \tag{14.46}$$

$$\text{т.к. } \forall\mu\text{: } \ll n_-(\varepsilon) \gg \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} \theta(\mu - \varepsilon), \text{ то: } -\frac{\partial}{\partial\varepsilon} \ll n_-(\varepsilon) \gg \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} \delta(\varepsilon - \mu), \tag{14.47}$$

$$\text{и:}\;\; J^0_{\mathcal{H}}(\mu) \equiv -\int\limits_0^{\mu} d\varepsilon \int\limits_0^{\varepsilon} d\varepsilon' \mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon') \Longrightarrow -A_{3/2}\hbar\omega \int\limits_0^{\mu} d\varepsilon \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} (\varepsilon - \varepsilon_{n\perp})^{1/2} = \qquad (14.48)$$

$$= -\frac{2}{3} A_{3/2}\hbar\omega \sum_{n=0}^{\nu(\mu)} (\mu - \varepsilon_{n\perp})^{3/2} \equiv -\hbar\omega \sum_{n=0}^{\nu(\mu)} f\left(n + \frac{1}{2}\right) = -\hbar\omega \sum_{\ell=1/2}^{\ell_\mu} f(\ell). \quad (14.49)$$

При сильном вырождении $kT \ll \mu \simeq \varepsilon_F$ в (13.27). Поэтому полагаем $T \to 0$, интересуясь *лишь зависимостью* от химпотенциала μ (14.48). Для слабых полей: $2\mu_B\mathcal{H} \ll kT \ll \mu$, условие $\hbar\omega/\mu \ll 1$ в (14.42) оставляет в сумме (14.49) большое число слагаемых с $0 \le n \le \nu(\mu)$, где функция

$$f\left(n + \frac{1}{2}\right) \equiv f(\ell) \equiv \mathcal{F}(\mu - \hbar\omega\ell)\,, \quad \text{при}\;\; \mathcal{F}(y) \underset{[\mathcal{D}_{3/2}]}{\overset{[\omega\to 0]}{=\!=\!=}} \frac{2}{3} A_{3/2}\, y^{3/2}, \qquad (14.50)$$

мало меняясь на одном шаге $\ell \to \ell + 1$, позволяет найти эту сумму по формуле Эйлера – Маклорена (7.25), которую, при $\ell_\mu = \mu/(\hbar\omega) \gg 1$, т.к. $f(\ell_\mu) = f'(\ell_\mu) = 0$, $y = \mu - \hbar\omega\ell$, разлагая в $\ell = 0$ в ряд функцию $f(\ell)$, ее первообразную и производную, представим в виде[3] ($\ell_\mu = \nu(\mu) + 1/2$):

$$\sum_{\ell=1/2}^{\ell_\mu} f(\ell) \approx \int\limits_0^{\ell_\mu} f(\ell)d\ell - \int\limits_0^{1/2} f(\ell)d\ell + \frac{1}{2} f\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{12} f'\left(\frac{1}{2}\right) + \ldots \approx$$

$$\approx \int\limits_0^{\ell_\mu} f(\ell)d\ell + \frac{1}{24} f'(0) = \frac{1}{\hbar\omega} \int\limits_0^{\mu} f\left(\frac{\mu - y}{\hbar\omega}\right) dy + \frac{1}{24} f'(0). \qquad (14.51)$$

Подставляя (14.51) в (14.49), найдем, что с требуемой точностью до $\mathcal{H}^2$

$$\left(d\ell = -\frac{dy}{\hbar\omega}\right):\;\; J^0_{\mathcal{H}}(\mu) = -\hbar\omega \sum_{\ell=1/2}^{\ell_\mu} f(\ell) \approx -\int\limits_0^{\mu} \mathcal{F}(y)dy + \frac{1}{24}(\hbar\omega)^2 \frac{\partial \mathcal{F}(\mu)}{\partial \mu}. (14.52)$$

Первое слагаемое в (14.52) вовсе не зависит от $\mathcal{H}$ и представляет *большой потенциал* $J^0_0(\mu)$ вырожденного идеального ферми - газа при $\mathcal{H} = 0$, $T = 0$. В *его терминах* с учетом (14.35) равенство (14.52) принимает вид:

$$J^0_{\mathcal{H}}(\mu) \approx J^0_0(\mu) - \frac{1}{24}(\hbar\omega)^2 \frac{\partial^2 J^0_0(\mu)}{\partial \mu^2} = J^0_0(\mu) - \frac{1}{6}(\mu_B\mathcal{H})^2 \frac{\partial^2 J^0_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \quad (14.53)$$

$$\text{т.к.}\;\; \forall\, \mathcal{F}(y):\; \frac{\partial \mathcal{F}(\mu)}{\partial \mu} = -\frac{\partial^2 J^0_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \;\; \text{если}\;\; \mathcal{F}(\mu) = -\frac{\partial J^0_0(\mu)}{\partial \mu}, \qquad (14.54)$$

$$\text{где}\;\; J^0_0(\mu) \equiv -\int\limits_0^{\mu} \mathcal{F}(y)dy \underset{\mathcal{D}_{3/2}}{=\!=} -\frac{2}{3} A_{3/2} \int\limits_0^{\mu} y^{3/2} dy = -\frac{4}{15} A_{3/2} \mu^{5/2} \qquad (14.55)$$

---

[3] $f'(1/2) \Rightarrow f'(0)$, $\;f(1/2) \Rightarrow f(0) + \frac{1}{2}f'(0)$, $\;\int\limits_0^{1/2} f(\ell)d\ell \Rightarrow \frac{1}{2}f(0) + \frac{1}{8}f'(0)$; $\;\frac{d}{d\ell} = -\hbar\omega\frac{d}{dy}$.

– для функции (14.50) и *свободной* плотности состояний $\mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon)$ (14.44) в (14.48). Сравнив $J_{\mathcal{H}}(\mu)$ (14.53) с (14.24) в определении (14.25) с тем же $J_0(\mu)$, найдем для восприимчивости (14.26), (14.28) дополнительный множитель как $-\frac{1}{6} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2}$. Однако для электронов, *движущихся* внутри металла, влияние периодического потенциала решетки в первом приближении учитывается заменой их массы на эффективную, $m \mapsto m^*$, $\mu_B \mapsto \mu_B^*$, тогда, как масса в "парамагнитном" магнетоне Бора *не меняется*, т.е.:

$$\chi_T^{\text{диам}} = -\frac{1}{3}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \chi_T^{\text{парам}} \underset{T=0}{\Longrightarrow} -\frac{\left(\mu_B^*\right)^2 \overline{n}}{2\varepsilon_F}, \quad \mu_B^* = \frac{|e|\hbar}{2m^* c} = \mu_B \left(\frac{m}{m^*}\right). \tag{14.56}$$

Дифференцируя (14.55) в (14.53) как (14.48) при $\mu = \varepsilon_F$, с учетом (13.7), вместо (14.28),

$$\text{найдем: } \chi_T^{\text{диам}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 J_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}^2}\right)_{T,V} \Rightarrow -\frac{\mu_B^2}{3}\frac{\mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon_F)}{V} \Rightarrow -\frac{\left(\mu_B^*\right)^2 \overline{n}}{2\varepsilon_F}, \quad \text{т.к.: } \mathcal{D}_{3/2}(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}.$$

Полная восприимчивость остается парамагнитной, если (при $\varepsilon_F \to \varepsilon_F^*$):

$$\chi_T = \chi_T^{\text{парам}} + \chi_T^{\text{диам}} = \left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2\right] \chi_T^{\text{парам}} > 0. \tag{14.57}$$

Отношение $|\chi_T^{\text{диам}}/\chi_T^{\text{парам}}| = (1/3)(m/m^*)^2 > 1$ лишь для диамагнитных металлов типа висмута или сурьмы с малыми эффективными массами электронов $m^* < m/\sqrt{3}$. Пользуясь (14.46) = (14.90) можно увидеть, что в слабых полях $\hbar\omega \ll kT$, пока применимо (14.51), представление (14.53) и его следствия (14.56), (14.57) справедливы для термодинамического потенциала $J_{\mathcal{H}}^T(\mu)$ независимо от степени вырождения электронного газа [6], [36], и, в согласии с Л.Д. Ландау (1930), квантование орбитального движения *свободных электронов* приводит к диамагнитному эффекту с диамагнитной восприимчивостью (14.38), (14.56), равной $-1/3$ их спиновой парамагнитной восприимчивости при *любой* температуре T.

2.3 Плотность числа уровней Ландау

Плотность состояний $\mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon)$ связана с числом состояний с импульсами вблизи заданного p_Z и с кратностью вырождения состояний поперечного движения $G^{\perp}(\mathcal{H})$ в (14.36). Если квадрат поперечного импульса в этих состояниях $p_\perp^2 \overset{\mathcal{H}}{\Longrightarrow} (p_X^2 + p_Y^2)_n = 2m\varepsilon_{n\perp}$, то в ящике объемом $V = L_x L_y L_z$, с учетом спиновой кратности вырождения $g_s = 2$, число различных поперечных *квазидискретных* состояний *свободной* частицы между двумя соседними уровнями Ландау *квазиклассически* определяется площадью кольца Σ между кругами радиусов $p_{n-1\perp} < p_\perp < p_{n\perp}$ на плоскости (p_X, p_Y), при $p_{n\perp}^2 = 2m\varepsilon_{n\perp}$:

$$G_n^{\perp}(\mathcal{H}) = g_s \frac{L_x L_y}{h^2} \iint\limits_{\Sigma} dp_X dp_Y = g_s \frac{2\pi L_x L_y}{h^2} \int\limits_{p_{n-1\perp}}^{p_{n\perp}} p_\perp dp_\perp = g_s \frac{L_x L_y}{h^2} \pi \left(p_{n\perp}^2 - p_{n-1\perp}^2\right) = \quad (14.58)$$

$$= g_s \frac{2\pi m L_x L_y}{h^2} \left(\varepsilon_{n\perp} - \varepsilon_{n-1\perp}\right) = g_s \frac{2\pi m L_x L_y}{h^2} \hbar\omega = g_s \frac{L_x L_y}{hc} e\mathcal{H} \equiv \Omega\mathcal{H} \Longrightarrow G^{\perp}(\mathcal{H}), \quad (14.59)$$

и **действительно** *не зависит от* n. Т.е. в формулах (14.36), (14.60) $G^{\perp}(\mathcal{H})$ (14.59) есть *кратность вырождения состояния с данным* n, равная числу *свободных одночастичных* уровней квазинепрерывного при $\mathcal{H} = 0$ спектра, собравшихся в один n- ый уровень Ландау при $\mathcal{H} > 0$ и $G^{\perp}(\mathcal{H}) \ll N$. Она отражает произвол в выборе x_0 точки пересечения оси винтовой линии с плоскостью XY. Число состояний с импульсами вблизи $|p_Z| = |p_{Zn}|$ (14.39) – при данном n с учетом вырождения по двум направлениям оси Z *и этой* кратности вырождения, равно:

$$\widetilde{D}_n(p_Z) d|p_Z| \Longrightarrow G^{\perp}(\mathcal{H})\, 2\, \frac{L_z}{h} d|p_{Zn}| = \frac{4\pi V m}{h^3} \hbar\omega\, 2\, d|p_{Zn}| = D_n(\varepsilon)\, d\varepsilon.$$

Учитывая (14.39), (14.42), для плотности числа состояний вновь приходим к (14.41):

$$\mathcal{D}_{\mathcal{H}}(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} D_n(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} \widetilde{D}_n(p_{Zn}) \frac{d|p_{Zn}(\varepsilon)|}{d\varepsilon} \equiv \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} \frac{\widetilde{D}_n(p_{Zn})}{|v_{Zn}(\varepsilon)|} = \frac{L_z}{h} \sum_{n=0}^{\nu(\varepsilon)} \frac{2G^{\perp}(\mathcal{H})}{|v_{Zn}(\varepsilon)|}. \quad (14.60)$$

Для сильных полей $\hbar\omega \geq kT$, тепловое "размытие" уровня Ферми становится меньше расстояния между соседними уровнями Ландау и суммирование в (14.49) по формуле (14.51) не корректно. Ее замена точной формулой Пуассона показывет, что дискретный характер спектра орбитального движения проявляется в нарушении монотонности намагниченности и химпотенциала, как функций $\mathcal{H}$. Т.к. в сильных полях только движение по оси Z остается связано с эффективной массой $m_{\|}^*$, то в простейшем случае, считая ее исчезающе малой, пренебрежем возбуждением квазинепрерывных уровней продольного движения: $p_Z^2/(2m_{\|}^*) \to \infty$, отвлекаясь по-прежнему и от спинового расщепления. Тогда, при $\mathcal{H} > N/\Omega$, все N электронов оказываются на нижнем уровне (14.35), с $n = 0$, и энергия системы есть просто $E_{\mathcal{H}} = \hbar\omega N/2 = \mu_B \mathcal{H} N$, а полная намагниченность $M = -\partial E_{\mathcal{H}}/\partial\mathcal{H} = -\mu_B N$. С уменьшением поля, в каждой точке $\mathcal{H}_n = N/(n\Omega)$, где n-целое число, начинает заполняться следующий n-ый уровень Ландау. Например, при:

$$\frac{N}{2\Omega} < \mathcal{H} < \frac{N}{\Omega}, \text{ имеем: } N = N_0 + N_1, \quad N_0 = \Omega\mathcal{H}, \quad E_{\mathcal{H}0} = \mu_B \mathcal{H} N_0 = \mu_B \Omega \mathcal{H}^2,$$
$$E_{\mathcal{H}1} = 3\mu_B \mathcal{H} N_1, \text{ откуда: } E_{\mathcal{H}} = E_{\mathcal{H}0} + E_{\mathcal{H}1} = 3\mu_B N\mathcal{H} - 2\mu_B \Omega \mathcal{H}^2, \text{ и (Рис. 14.4):}$$
$$M = -\partial E_{\mathcal{H}}/\partial\mathcal{H} = 4\mu_B \Omega\mathcal{H} - 3\mu_B N, \text{ меняется между: } -\mu_B N < M < \mu_B N, \quad (14.61)$$

и то же будет при $n < N/(\Omega\mathcal{H}) < (n+1)$. Так что в сильных полях уже нельзя разделить орбитальные (диа) и спиновые (пара) магнитные эффекты, приводящие совместно к осцилляциям (14.61) де Хааза–ван Альфена [5], [6], [7], [14], [36] (Зад. 20.12-13.).

Таким образом, как и в случае боз-конденсации (10.1), (10.39), именно дискретность одночастичного энергетического спектра определяет те или иные существенно квантовые своства той или иной идеальной системы.

3 Магнетизм локализованных спинов и среднее "молекулярное" поле Вейсса

Рассмотрим магнитные свойства ансамбля N *локализованных* – неподвижных спинов, помещенных в однородное внешнее магнитное поле $\boldsymbol{\mathcal{H}}$. При $S = 1/2$, $\mathrm{g} = 2$, он является ансамблем двухуровневых систем:

$$\varepsilon_\sigma = -\sigma \mathrm{g}\mu_B \mathcal{H}, \quad -S \le \sigma = S_z \le S, \quad w_{\sigma T} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_\sigma}}{Z_1} = \frac{e^{\beta\sigma \mathrm{g}\mu_B\mathcal{H}}}{Z_1}, \tag{14.62}$$

$$\text{и для } S = \frac{1}{2}: \ \sigma \Rightarrow \pm\frac{1}{2}, \quad \varepsilon_\pm = \mp\Delta = \mp\mu_B\mathcal{H}, \quad \varepsilon_- - \varepsilon_+ = 2\Delta. \tag{14.63}$$

Так как каждый из этих спинов взаимодействует с внешним полем вдоль оси z независимо от других, термодинамика такой системы при температуре T определяется канонической статсуммой в (14.3) без делителя $N!$ ввиду отсутствия перестановок локализованных спинов и ее независимости от V:

$$Z_N(T,\mathcal{H}) \Longrightarrow (Z_1)^N, \quad Z_1(T,\mathcal{H}) \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} e^{\beta\Delta} + e^{-\beta\Delta} = 2\,\mathrm{ch}(\beta\Delta), \tag{14.64}$$

$$\text{откуда:} \quad F(T,\mathcal{H}) = -kT\ln Z_N \Longrightarrow -NkT\ln\left(2\,\mathrm{ch}(\beta\Delta)\right), \tag{14.65}$$

$$\overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H}) = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial\mathcal{H}} = \frac{N}{V}\left(\mu_B\frac{e^{\beta\Delta}}{Z_1} - \mu_B\frac{e^{-\beta\Delta}}{Z_1}\right) \equiv 2\overline{n}\mu_B\sum_{\sigma=-1/2}^{1/2}\sigma\, w_{\sigma T}\,. \tag{14.66}$$

$$\text{Т.е.:} \ \overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H}) = \overline{n}\mu_B\,\mathrm{th}(\beta\Delta) \equiv \overline{n}\mu_B\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu_B\mathcal{H}}{kT}\right) \underset{S=1/2}{\Longleftarrow} \overline{n}\mathrm{g}\mu_B \ll S_z \gg \tag{14.67}$$

– намагниченность единицы объема. При $T \to 0$ ($\mathcal{H} \to \infty$), $\mathrm{th}(\beta\Delta) \to 1$, она выходит на насыщение: $\overline{\mathcal{M}} \underset{\mathcal{H}\to\infty}{\longrightarrow} \overline{\mathcal{M}}_0 = \overline{n}\mu_B \underset{S=1/2}{\Longleftarrow} \overline{n}\mathrm{g}\mu_B S$, а при $T \to \infty$ ($\mathcal{H} \to 0$) дает закон Кюри (14.30) с безразмерной константой $\mathcal{A}$:

$$\overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H}) = \frac{\overline{n}\mu_B^2\mathcal{H}}{kT} \underset{S=1/2}{\Longleftarrow} \frac{\mathcal{A}\overline{\mathcal{M}}_0^2\mathcal{H}}{\overline{n}kT}, \quad \chi_T = \left(\frac{\partial\overline{\mathcal{M}}}{\partial\mathcal{H}}\right)_T = \frac{\overline{n}\mu_B^2}{kT} \underset{S=1/2}{\Longleftarrow} \frac{\mathcal{A}\overline{\mathcal{M}}_0^2}{\overline{n}kT}. \tag{14.68}$$

Взаимодействие спиновых магнитных моментов между собой является уже нелинейным эффектом: каждый спин находится, на самом деле, в <u>*мИкроскопическом*</u> поле $\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H} + \delta\mathcal{H}$, созданном, в том числе, всеми остальными спинами. Согласно Вейссу, имеющаяся намагниченность и задает эффективно это дополнительное пропорциональное ей самой магнитное поле, $\delta\mathcal{H} \Longrightarrow \gamma\overline{\mathcal{M}}$, так что: $\overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H}) \Longrightarrow \overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H}+\gamma\overline{\mathcal{M}}_s) = \overline{\mathcal{M}}_s$. Полное эффективное поле $\mathcal{H}_{eff}$ сходно с <u>*мАкроскопической*</u> магнитной индукцией $\mathcal{B} = \mathcal{H} + 4\pi\overline{\mathcal{M}}$, но оно является самосогласованным в том смысле, что сама величина $\overline{\mathcal{M}}_s$ намагниченности определяется из уравнения (14.67) уже с этим *средним "молекулярным" полем Вейсса* $\mathcal{H}_{eff}$

в аргументе *функции Ланжевена*, $0 = \mathcal{L}_S(0) \le \mathcal{L}_S(y) \le \mathcal{L}_S(\infty) = 1$, как стационарная точка этого отображения:

$$\overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H}) = \overline{\mathcal{M}}_0\,\mathcal{L}_S\left(\frac{\overline{\mathcal{M}}_0}{\overline{n}}\,\frac{(\mathcal{H}+\gamma\overline{\mathcal{M}})}{kT}\right) \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \overline{n}\mu_B\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu_B}{kT}\mathcal{H}_{eff}\right). \quad (14.69)$$

$$y = \beta g\mu_B S\mathcal{H} \Rightarrow \frac{\overline{\mathcal{M}}_0\mathcal{H}_{eff}}{\overline{n}kT} \Rightarrow \frac{\overline{\mathcal{M}}_0\delta\mathcal{H}}{\overline{n}kT} \Rightarrow \frac{\overline{\mathcal{M}}_0\gamma\overline{\mathcal{M}}}{\overline{n}kT} \equiv \frac{\gamma\overline{\mathcal{M}}_0^2}{\overline{n}kT}\frac{\overline{\mathcal{M}}}{\overline{\mathcal{M}}_0} > 0. \quad (14.70)$$

При $\mathcal{H} = 0$ это дает трансцендентное уравнение для *спонтанной* намагниченности $\overline{\mathcal{M}} \Rightarrow \overline{\mathcal{M}}_s$, отвечающей ферромагнитному состоянию [5]§78:

$$\frac{\overline{\mathcal{M}}}{\overline{\mathcal{M}}_0} = \mathcal{L}_S\left(\frac{\overline{\mathcal{M}}_0}{\overline{n}}\,\frac{\gamma\overline{\mathcal{M}}}{kT}\right),\ \text{или:}\ \frac{T}{\Theta}y = \mathcal{L}_S(y) \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \mathrm{th}\,y \approx y - \frac{y^3}{3},\ \ \text{где:} \quad (14.71)$$

$$y = \frac{\Theta\,\overline{\mathcal{M}}}{T\overline{\mathcal{M}}_0} \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \frac{\mu_B\gamma\overline{\mathcal{M}}}{kT},\ \ \underbrace{\Theta = \frac{\gamma\overline{\mathcal{M}}_0^2}{\overline{n}\,k} \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \frac{\gamma\overline{n}\mu_B^2}{k}},\ \ \frac{\overline{\mathcal{M}}_0}{\overline{n}} = g\mu_B S \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \mu_B. \quad (14.72)$$

При $T < T_C \equiv \Theta\mathcal{L}'_S(0)$, кроме $y \equiv 0$, возникнет решение с $y_C \neq 0$ (Рис. 14.1). А т.к. $y_C \ll 1$ для $T \simeq T_C$, то из (14.71), (14.72) и $\mathcal{L}_S(-y) = -\mathcal{L}_S(y)$:

$$\frac{T}{\Theta}y = \mathcal{L}_S(y) \approx \mathcal{L}'_S(0)y - by^3, \quad y_C(T) \approx \pm\sqrt{\frac{\mathcal{L}'_S(0)}{b}\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)} \approx \frac{\overline{\mathcal{M}}(T)}{\mathcal{L}'_S(0)\overline{\mathcal{M}}_0}. \quad (14.73)$$

Дифференцируя уравнение (14.69) по $\mathcal{H}$ и полагая $\mathcal{H} = 0$ с учетом $y_C(T)$ найдем отсюда поведение восприимчивости для любых T:

$$\hat{\chi}_T = \frac{\overline{\mathcal{M}}_0^2}{\overline{n}\,kT}\,\mathcal{L}'_S(y)(1+\gamma\hat{\chi}_T)\Big|_{y=y_C(T)}, \quad \hat{\chi}_T = \frac{\Theta\mathcal{L}'_S(y)}{\gamma\,(T - \Theta\mathcal{L}'_S(y))}\Big|_{y=y_C(T)}. \quad (14.74)$$

При $T \ge T_C$ имеем в (14.73) лишь решение с $y_C(T) \equiv 0$, т.е. (Рис. 14.2):

$$\mathcal{L}'_S(y)\Big|_{T\ge T_C} \Longrightarrow \mathcal{L}'_S(0), \quad \text{что дает закон:}\ \ \hat{\chi}_T\Big|_{T>T_C}^{\mathcal{H}=0} = \frac{T_C}{\gamma\,(T - T_C)} \quad (14.75)$$

– Кюри-Вейсса (ср. (14.68)) с температурой Кюри T_C фазового перехода 2-го рода из парамагнитного состояния при $T > T_C$ в ферромагнитное при $T < T_C$ где восприимчивость (14.74) терпит разрыв 2-го рода (14.75).

Выражение (14.72) в виде $\underbrace{kT_C \simeq k\Theta = \gamma H_{\mu\mu}}$ интерпретируется в терминах энергии <u>*магнитного диполь-дипольного взаимодействия*</u> $H_{\mu\mu}$ на характерных межатомных расстояниях $a \sim a_B$, определяемых плотностью

$$\overline{n} = \frac{N}{V} \simeq \frac{1}{a^3},\ \text{при:}\ \ \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \equiv \frac{e}{2}\lambda_e,\ \ a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\lambda_e}{\alpha},\ \ \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137},$$

<u>*которое*</u> имеет порядок: $H_{\mu\mu} = \dfrac{\mu_1\mu_2}{a^3} \simeq \overline{n}\mu_B^2 \sim \dfrac{\mu_B^2}{a_B^3} \sim mc^2\alpha^4 \sim k\,1K.$

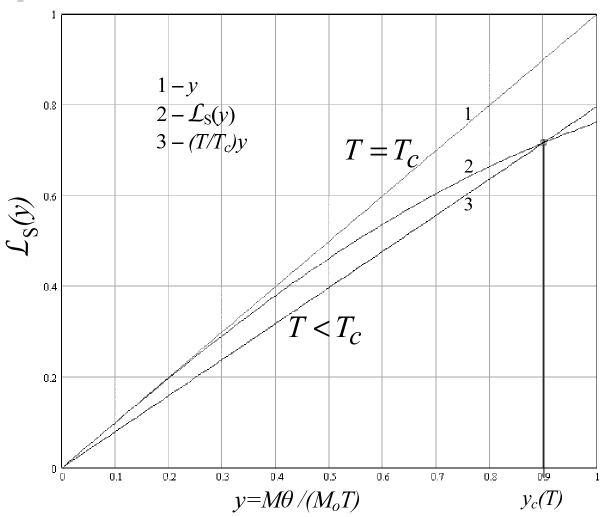

Рис. 14.1. Возникновение спонтанной намагниченности при $T < T_C$, $\mathcal{L}_S(y) = \operatorname{th} y$.

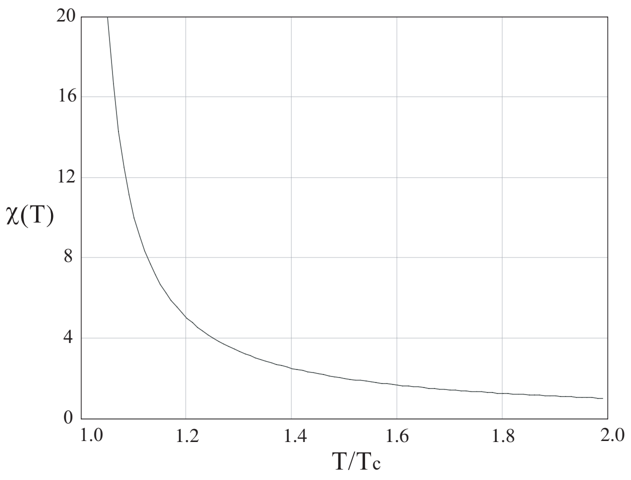

Рис. 14.2. Магнитная восприимчивость χ_T (14.75) выше температуры Кюри T_C.

Естественно ожидать разрушения магнитного упорядочения при температурах kT_C, сравнимых с энергией *его взаимодействия*. Поскольку мы знакомы с магнетизмом при комнатных температурах, это означает, что в реальном магнетике *мИкроскопическое* $\gamma \sim 10^3 \div 10^4$, вместо *мАкроскопического* значения $\gamma = 4\pi \sim 10^1$ для $\mathcal{B}$ в обычной среде. Стало быть, механизм магнитного упорядочения должен существенно отличаться от простого диполь-дипольного взаимодействия $H_{\mu\mu}$. В магнетике большого объема магнитный момент его мАкроскопических частей $M = \overline{\mathcal{M}}V$ пропорционален их объему $V \sim r^3$, и энергия их диполь-дипольного взаимодействия $H_{MM} = M^2/r^3 \sim \underbrace{\overline{\mathcal{M}}^2 V}$ растет также быстро. Тогда энергетически выгоднее, чтобы магнетик разбился на более мелкие *мАкрообласти* со *встречными* локальными направлениями намагниченности так чтобы *средний мАкроскопический* магнитный момент был бы ≈ 0 [45]. Такие области называют *доменами*. Толщина d домена $V = r\ell d$ в куске магнетика $r\ell r_1$ задается минимумом баланса поверхностной обменной энергии его стенки $\Sigma = r\ell$ с плотностью σ на единицу его поперечного сечения $\mathrm{S} = \ell d$ как $\sigma\Sigma/\mathrm{S} = \sigma r/d$; и **той же** его объемной энергии анизотропии $\underbrace{\mathcal{K}V = \xi\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}_0^2 V}$ на единицу площади Σ этой стенки: $\mathcal{K}V/\Sigma = \mathcal{K}d$. Тогда $\mathcal{E}(d) = \sigma r/d + \mathcal{K}d$, и $\mathcal{E}'(d) = 0$ дает $d_1 = \sqrt{\sigma r/\mathcal{K}}$ [45]. Т.к. $d_1 = r_1/\mathcal{N}$, то $\mathcal{N} = r_1\sqrt{\mathcal{K}/\sigma r}$, и для $r_1 \mapsto r \Rightarrow \mathcal{N}^2\sigma/\mathcal{K}$. Для $\mathcal{N} \mapsto 1$ здесь $r \mapsto d_1 = \sigma/\mathcal{K}$.

Механизм упорядочения внутри доменов был найден Гейзенбергом в модели *обменного взаимодействия*, обязанного учету вновь квантовомеханической тождественности связанных электронов и электронов проводи-

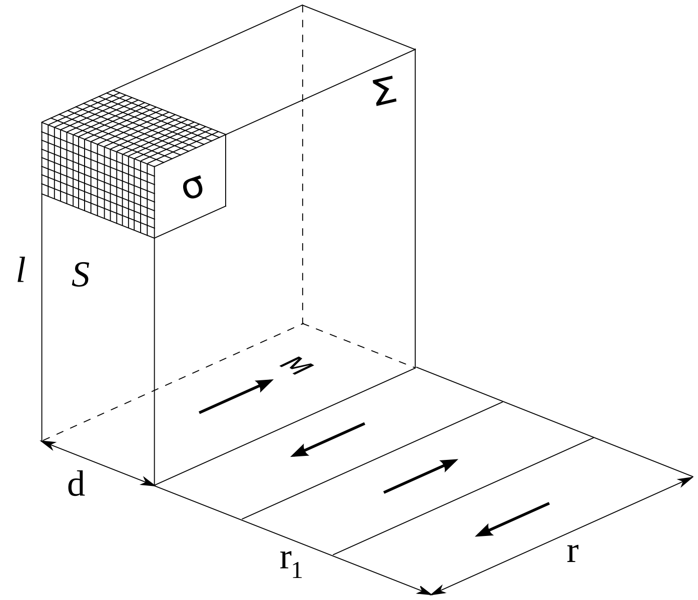

Рис. 14.3. Доменная структура магнетика $r\ell r_1$, разбившегося на $\mathcal{N}$ доменов $V = r\ell d$.

мости. Последние, будучи "размазаны" по всему объему кристалла, во втором порядке квантовомеханической теории возмущений приводят к *косвенному обмену* между электронами магнитных ионов, находящимися в *различных* узлах решетки $\boldsymbol{f} \neq \boldsymbol{q}$. Этот обмен определяет значения *обменных интегралов* $I(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{f})$ в спиновом гамильтониане Гейзенберга:

$$\widehat{H}_N^I = -\mathrm{g}\mu_B \sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} (\boldsymbol{S}(\boldsymbol{f}) \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}}) - \sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} \sum_{\boldsymbol{q}\neq\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} I(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{f}) \left(\boldsymbol{S}(\boldsymbol{f}) \cdot \boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})\right), \text{ где: } \sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} 1 = N \tag{14.76}$$

– есть полное число спинов *в домене*, а $1 \leq Z_{\boldsymbol{f}} \leq N-1$ – есть число взаимодействующих с произвольным спином $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{f})$ ближайших соседей. Ввиду трансляционной инвариантности обменные интегралы симметричны по узлам: $I(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{f}) = I(\boldsymbol{f}-\boldsymbol{q})$, а энергия взаимодействия **любой пары** спинов равна $\widehat{H}_{12} = -2I(\mathbf{1}-\mathbf{2})\left(\boldsymbol{S}(\mathbf{1}) \cdot \boldsymbol{S}(\mathbf{2})\right)$ (ср. [9], [18]). Так как $I(\boldsymbol{\delta}) \neq 0$ при $0 < |\boldsymbol{\delta}| < |\boldsymbol{Z}|$, т.е. $\{\boldsymbol{q}\} \in [\boldsymbol{Z}]_{\boldsymbol{f}}$, то действующее на выделенный спин $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{f})$ эффективное поле определяется усреднением оператора[4]:

$$\widehat{H}_N^I \equiv -\sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} \left(\mathbf{m}(\boldsymbol{f}) \cdot \widehat{\boldsymbol{\mathcal{H}}}_{eff}^{\boldsymbol{f}}\right), \quad \widehat{\boldsymbol{\mathcal{H}}}_{eff}^{\boldsymbol{f}} = \boldsymbol{\mathcal{H}} + \frac{1}{\mathrm{g}\mu_{\mathrm{B}}} \sum_{\boldsymbol{\delta}\neq\mathbf{0}}^{[\boldsymbol{Z}]_{\boldsymbol{f}}} I(\boldsymbol{\delta}) \boldsymbol{S}(\underbrace{\boldsymbol{f}+\boldsymbol{\delta}}_{\boldsymbol{q}}), \tag{14.77}$$

зависящего от операторов всех $Z_{\boldsymbol{f}}$ соседних с ним спинов. В приближении среднего поля предполагается, что относительное влияние каждого

[4] $[\boldsymbol{N}]$- множество векторов всех узлов домена; $[\boldsymbol{Z}]_{\boldsymbol{f}}$- множество узлов ближайших к $\boldsymbol{f}$ соседей; $\mathbf{m}(\boldsymbol{f}) = \mathrm{g}\mu_B \boldsymbol{S}(\boldsymbol{f})$- магнитный момент одного спина в узле $\boldsymbol{f}$ (ср. (14.37)); $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{f} + \boldsymbol{\delta}$.

отдельного соседа на выделенный спин $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{f})$ невелико, а потому это эффективное *среднее* поле вовсе не должно зависеть от узла решетки $\boldsymbol{f}$. Это достигается заменой в (14.77) *оператора спина* $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q})$ *средним спином* $\overline{\boldsymbol{S}}$ на один узел $\boldsymbol{q}$ решетки (в домене), уже **не** *зависящим* от положения этого узла и связанным с намагниченностью (14.66), (14.67) данного домена:

$$\boldsymbol{M} = \sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} \mathbf{m}(\boldsymbol{f}) = N\overline{\mathbf{m}} = \mathrm{g}\mu_B \sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{f}) = \mathrm{g}\mu_B N\overline{\boldsymbol{S}} \Rightarrow V\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}(T,\mathcal{H}), \text{ то} \tag{14.78}$$

$$\text{есть } \overline{\boldsymbol{S}} \equiv \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{f}) \underset{N\to\infty}{\overset{V\to\infty}{\Longrightarrow}} \mathbf{e}_z \sum_{\sigma=-S}^{S} \sigma\, w_{\sigma T} = \langle\!\langle \boldsymbol{S} \rangle\!\rangle\Big|_{T,\mathcal{H}} \Longleftarrow \frac{\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}(T,\mathcal{H})}{\mathrm{g}\mu_B\overline{n}}, \tag{14.79}$$

$$\text{или } \overline{\mathbf{m}} \equiv \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]} \mathbf{m}(\boldsymbol{f}) \equiv \mathrm{g}\mu_B\overline{\boldsymbol{S}}, \quad \overline{n}\overline{\mathbf{m}} \underset{N\to\infty}{\overset{V\to\infty}{\Longrightarrow}} \overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}(T,\mathcal{H}), \quad \overline{n} = \frac{N}{V}, \tag{14.80}$$

т.к., согласно основному постулату статистической физики (1.31)–(1.35), (2.20), **средний спин по решетке в трд. прд.** $N \to \infty$ **совпадает со статистическим средним** (14.66), (14.79) **по ансамблю спинов при данной температуре** T**, т.к. решетка спинов и есть их ансамбль.**

В регулярном кристалле число взаимодействующих соседей одинаково у всех спинов: $Z_{\boldsymbol{f}} = Z$, и усреднение означает также замену в (14.77) $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{q}) \Rightarrow \xi\overline{\boldsymbol{S}}$, с $1 \le \xi \equiv \xi(T) \le 2$, вообще говоря. Тогда с учетом (14.79) эффективное поле, константа γ и температура Кюри (14.72) примут вид:

$$\langle\!\langle \widehat{\boldsymbol{\mathcal{H}}}^{\boldsymbol{f}}_{eff} \rangle\!\rangle \Longrightarrow \boldsymbol{\mathcal{H}}_{eff} = \boldsymbol{\mathcal{H}} + \frac{\xi\langle\!\langle \boldsymbol{S} \rangle\!\rangle}{\mathrm{g}\mu_B}\sum_{\boldsymbol{\delta}\neq \boldsymbol{0}}^{[\boldsymbol{Z}]} I(\boldsymbol{\delta}) = \boldsymbol{\mathcal{H}} + \gamma\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}(T,\mathcal{H}), \tag{14.81}$$

$$\text{т.е. } \gamma = \frac{\xi I^z}{\mathrm{g}^2\overline{n}\mu_B^2} \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \frac{\xi I^z}{4\overline{n}\mu_B^2} \gg 1 \quad \text{при} \quad \xi I^z = \xi\sum_{\boldsymbol{\delta}\neq \boldsymbol{0}}^{[\boldsymbol{Z}]} I(\boldsymbol{\delta}) \Rightarrow \frac{k\Theta}{S^2}, \text{ т.к.} \tag{14.82}$$

$$\Theta = \frac{\gamma\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}_0^2}{\overline{n}\,k} = S^2\frac{\xi I^z}{k} \underset{S=1/2}{\Longrightarrow} \frac{\xi I^z}{4k} \Rightarrow T_C, \quad \widehat{H}^I_N \Rightarrow -V\left(\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{H}}_{eff}\right). \tag{14.83}$$

I^z -эффективный обменный интеграл *со всеми* Z ближайшими соседями.

При $T = 0$, $\boldsymbol{\mathcal{H}} = 0$, гамильтониан Гейзенберга (14.76), может приводить к различным типам магнитного упорядочения с энергией E_0 [36]:

• При $I(\boldsymbol{q}) > 0$ в *основном состоянии* все спины параллельны, т.е. независимо от узла $\boldsymbol{f}$: $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{f}) \mapsto \boldsymbol{S} = \overline{\boldsymbol{S}}$, что дает *ферромагнитное* упорядочение с энергией: $(y \Rightarrow \beta\mathrm{g}\mu_B S\mathcal{H})$

$$E_0 = -\overline{\boldsymbol{S}}^2\sum_{\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{N}]}\sum_{\boldsymbol{q}\neq\boldsymbol{f}}^{[\boldsymbol{Z}]_f} I(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{f}) \Rightarrow -NS(S+1)I^z = -N\left(1+\frac{1}{S}\right)\frac{k\Theta}{\xi_C} = -\frac{3}{\xi_C}NkT_C, \text{ т.к.} \tag{14.84}$$

$$\text{Зад. 20.5.: } \mathcal{L}_S(y) = \left(1+\frac{1}{2S}\right)\mathrm{cth}\left(y\left(1+\frac{1}{2S}\right)\right) - \frac{1}{2S}\mathrm{cth}\left(\frac{y}{2S}\right) \underset{y\to 0}{\longrightarrow} \frac{1}{3}\left(1+\frac{1}{S}\right)y. \tag{14.85}$$

Из H_{12} при $T \ge T_C$ следует $\xi_> = 2$, но как видим, $\xi_<(0) = 1$. Это дает непрерывность в $T \to T_C \pm 0$ (14.74) $\{\chi_T|T/T_C - 1|\}^{-1} = \gamma_> \Leftrightarrow 2\gamma_<$, если $\xi_< = 1$ при $T \le T_C$ (зад. 22.10).

• При $I(\boldsymbol{q}) < 0$ в основном состоянии соседние спины антипараллельны, как у двух вставленных друг в друга ферромагнитных подрешеток с противоположными спинами, – *антиферромагнитное* упорядочение.

• Для *анизотропного кристалла* в (14.76): $I(\boldsymbol{q})\delta_{il} \mapsto (\boldsymbol{I}(\boldsymbol{q}))_{il}$, или зависимости знака $I(\boldsymbol{q})$ от $\boldsymbol{q}$ возможно *ферримагнитное и винтовое* упорядочение, представимые суммой уже нескольких ферромагнитных подрешеток.

• Магнитная анизотропия феноменологически отвечает $(\boldsymbol{I}(\mathbf{0}))_{33} \neq 0$ [49].

([5] §51,59,78, [6] §52,59,60, [7], [9], [10], [15], [18], [36], [48], [49], [50])

Задачи

20.1. Оценить ток в молнии, если трубчатый медный громоотвод при ударе молнии превращается в сплошной стержень (П.Л. Капица).

20.2. Обобщая вывод (14.5)–(14.26), найти для газа частиц произвольного спина S и статистики ([6] §52,59), что при $\mu^\sigma = \mu + \mathrm{g}\sigma\mu_B\mathcal{H}$: $(\mathrm{g} = 2)$,

$$J_{\mathcal{H}}^{(S)}(\mu) = \frac{1}{2S+1}\sum_{\sigma=-S}^{S} J_0^{(S)}(\mu^\sigma), \quad \sum_{\sigma=-S}^{S}\sigma^2 = \frac{S(S+1)(2S+1)}{3}, \quad \chi_T^{(S)} = \frac{4}{3}S(S+1)\chi_T^{(1/2)}. \tag{14.86}$$

20.3. Найти вид одноэлектронной волновой функции гамильтонианов (14.31), (14.32) через собственную функцию $\Phi_n(x)$ гамильтониана (14.34):

$$\Psi_{n,\mathcal{P}_Y,p_Z}(x,y,z) = \frac{e^{i\mathcal{P}_Y y/\hbar}}{\sqrt{L_Y}}\frac{e^{ip_Z z/\hbar}}{\sqrt{L_Z}}\Phi_n(x). \tag{14.87}$$

20.4. Пользуясь (14.46), (14.90) найти связь восприимчивостей (14.56), обобщив (14.53) в слабых полях (14.51) при любых T ([6]§59, [36]).

20.5. Найти явный вид (14.85) функции Бриллюэна $\mathcal{L}_S(y)$ в теории Вейсса (14.63)–(14.75) для произвольных спина S и гиромагнитного числа g. Какому значению S при $\hbar \to 0$ отвечает классическая функция Ланжевена (14.38)? Найти выражения для γ и $kT_C = \xi_C I^z S(S+1)/3$ в модели Гейзенберга, где $\xi_C = \xi(T_C)$ ([5] §51, [18] II зад. 9, V пр. 1, [36]).

20.6. Выразить безразмерную константу $\mathcal{A}$ (14.68) через функцию $\mathcal{L}_S(y)$.

20.7. Найти каноническую статсумму при температуре T для системы из N спинов 1/2, равноотстоящих вдоль одной линии, если взаимодействуют только попарно соседние спины с энергией $-J$ для параллельных и $+J$ для антипараллельных ([25] N 8.13, [7], [14], [18] V зад. 16).

20.8. Система N спинов 1/2 из Примера 1 и Задачи 15.5. во внешнем магнитном поле $\mathcal{H}$ (14.63) имеет энергию $E(m) = -m\mu_B\mathcal{H}$. Определить *для замкнутой системы:* энтропию $S(m)$, равновесную температуру $T(m)$ и свободную энергию $F(m)$ при $m \ll N$ ([21] §6). Используя (14.66), (9.44), определить *для канонического ансамбля:* вероятность различных состояний отдельного спина $\mathrm{w}_+^1 + \mathrm{w}_-^1 = 1$, вероятность $w_m = w(E(m))$ отдельного равновесного мИкросостояния с данной энергией системы, вероятность равновесных мАкросостояний с различными значениями ее энергии $\widetilde{\mathcal{W}}_N(m)$, $\ll m \gg$, $\ll (\Delta m)^2 \gg$, $\sigma_2(m)$, $\ll m^4 \gg$, и найти при $m \ll N$ наиболее вероятное значение $\overline{m}$ ([8] §I.1, зад. 5, [21] §11).

20.9. Найти, что для общего вида спектра в (14.6), $\varepsilon_{p\sigma}(\mathcal{H}) = \varepsilon_p + \Delta^\sigma(\mathcal{H})$:

$$V\overline{n}^{(\sigma)}(T,\mu) \equiv \ll N^{(\sigma)} \gg = \sum_p \ll n^\sigma_{\varepsilon p} \gg, \quad \overline{\mathcal{M}} = -\sum_\sigma \dot{\Delta}^\sigma(\mathcal{H})\, \overline{n}^{(\sigma)}(T,\mu), \quad (14.88)$$

$$\widehat{\chi}_T = \left(\frac{\partial \overline{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,\mu} = \sum_\sigma \left[\left(\dot{\Delta}^\sigma(\mathcal{H})\right)^2 \left(\frac{\partial \overline{n}^{(\sigma)}(T,\mu)}{\partial \mu}\right)_{T,\mathcal{H}} - \ddot{\Delta}^\sigma(\mathcal{H})\, \overline{n}^{(\sigma)}(T,\mu) \right], \quad (14.89)$$

соответственно, среднее число частиц с магнитным квантовым числом σ из (14.86) или $\sigma = n'$ из (14.92), намагниченность и восприимчивость, а точка – производная по полю $\mathcal{H}$. Получить отсюда формулу Ван Флека для слабых полей в больцмановском пределе (14.29), (14.30).

20.10. Найти связи: теплоемкости $C_{\mathrm{e}V}$ (13.35) с восприимчивостью (14.57) вырожденного электронного газа; теплоемкостей с восприимчивостью из (14.94): $C_\mathcal{H} - C_\mathcal{M} \Rightarrow \widehat{\chi}_T \mathcal{H}^2/T$, для ланжевеновских парамагнетиков.

20.11. Импульс Ферми абсолютно вырожденного d-мерного ферми-газа в нормальной фазе равен p_F. Почему в ферромагнитной фазе (аналогичной (14.84)) он равен $p_F^{fm} = 2^{1/\mathrm{d}} p_F$?

20.12. Вывести обобщение соотношений (13.57), (14.46) между большими потенциалами $J_\mathcal{H}(V,\mu,T)$ (14.45) и $J_\mathcal{H}(V,\mu,0)$ (14.49) идеального ферми-газа во внешнем магнитном поле $\mathcal{H}$, и объяснить их отличие от [5]§59:

$$J_\mathcal{H}(V,\mu,T) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} d\varepsilon\, \frac{\beta\, J_\mathcal{H}(V,\varepsilon,0)}{4\,\mathrm{ch}^2\left(\beta(\varepsilon-\mu)/2\right)}, \quad \lim_{\beta\to\infty} \frac{\beta}{4\,\mathrm{ch}^2\left(\beta x/2\right)} = \delta(x). \quad (14.90)$$

22.13. Пусть $\mathcal{D}_\mathcal{H}(\varepsilon)$ определяется формулой вида (14.41) = (14.60) для точного спектра электрона в поле $\mathcal{H}$, который, с учетом (14.6), (14.35), (14.39), и равенства орбитального и спинового магнетонов в сильном поле $\mathcal{H}$, разрывающем связь с электрическим полем решетки, имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_{n\sigma}(p_Z) = \frac{p_Z^2}{2m^*} + \varepsilon_{n\perp} + \sigma\mu_B\mathcal{H} = \frac{p_Z^2}{2m^*} + (2n+1+\sigma)\mu_B\mathcal{H} \Longrightarrow \quad (14.91)$$

$$\Rightarrow \frac{p_Z^2}{2m^*} + 2n'\mu_B\mathcal{H}, \quad \text{где, при } \sigma = \pm 1\text{:} \quad n' = 0,1,2,\ldots, \quad m^* = m^*_\|, \quad (14.92)$$

и состояние с $n' = 0$ единственно, а состояния с $n' \neq 0$ вновь двухкратно

вырождены. Получить отсюда осцилляции намагниченности вида (14.61) при различных температурах ([5], [6], [7], [14], [36], [45], [49], [51]).
20.14. Найти потенциал $J_{\mathcal{H}}(V,\mu,0)$ (14.46), (14.49) в сильных полях ([2]).
20.15. Используя условия квантования Бора-Зоммерфельда для поперечного движения в гамильтониане (14.31), показать, что период осцилляций $\Delta\,(1/\mathcal{H})$ связан с площадью $\Sigma(\varepsilon,p_Z)$ экстремальных сечений поверхности (Ферми для электронов в металле) $\varepsilon=\mathrm{const}$, плоскостью перпендикулярной магнитному полю $\mathcal{H}$, формулой [5]§59, где, при $\Delta n=1$,

$$\frac{c\Sigma(\varepsilon,p_Z)}{e\hbar\mathcal{H}}=n,\quad \Delta\left(\frac{1}{\mathcal{H}}\right)=\frac{eh}{c\Sigma(\varepsilon,p_Z)},\quad \Sigma(\varepsilon,p_Z)=\oint p_X dp_Y.$$

20.16. Для точного спектра (14.92) найти в больцмановском приближении $e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\ll 1$: термодинамический потенциал (8.46), (8.45), (14.45), химпотенциал, и намагниченность идеального электронного газа. Какова асимптотика функции Ланжевена с учетом как диа- так и пара-магнитного эффектов ([5] §59)? Сравнить с суммой (14.71) из (14.67) и (14.37) из (14.38), при: $\overline{\mathcal{M}}_0=\mu_B\overline{n}$, $y=\beta\mu_B\mathcal{H}$, $\mathcal{L}_{1/2}(y)=\mathrm{th}\,y$, $\mathcal{L}_\infty(y)=\mathrm{cth}\,y-1/y$:

$$\frac{\overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H})}{\overline{\mathcal{M}}_0}=\mathcal{L}_B(y)=\frac{1}{y}-\frac{2}{\mathrm{sh}\,2y}=\mathcal{L}_{1/2}(y)-\mathcal{L}_\infty(y)\underset{\mathcal{H}\to 0}{\Longrightarrow}\left(1-\frac{1}{3}\right)y. \quad (14.93)$$

Что получится для других значений спина S? Что даст замена квантования проекции спина σ на ось Z непрерывным распределением ее значений $\sigma/S\mapsto$??: $\mathcal{L}_S(y)\mapsto$??. Сравнить с теоремой Б-в-Л.
20.17. Из (14.93) найти разность восприимчивостей, ср. (10.44), (14.89)):

$$\widehat{\chi}_T(\mu)-\widehat{\chi}_T(\overline{n})\equiv\left(\frac{\partial\overline{\mathcal{M}}}{\partial\mathcal{H}}\right)_{T,\mu}-\left(\frac{\partial\overline{\mathcal{M}}}{\partial\mathcal{H}}\right)_{T,\overline{n}}=\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial\mu}\right)_{T,\mathcal{H}}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathcal{H}}\right)^2_{T,\overline{n}},\ \text{из} \quad (14.94)$$

$$\text{(14.18):}\ \left(\frac{\partial\overline{\mathcal{M}}}{\partial\mu}\right)_{T,\mathcal{H}}=\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial\mathcal{H}}\right)_{T,\mu}=-\left(\frac{\partial\overline{n}}{\partial\mu}\right)_{T,\mathcal{H}}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathcal{H}}\right)_{T,\overline{n}}\neq 0,\quad \text{где теперь} \quad (14.95)$$

$$\mu=\mu(T,\overline{n},\mathcal{H}),\quad \text{т.е.}\ \ \overline{n}=\overline{n}(T,\mu,\mathcal{H}),\quad \overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H},\mu)\Leftrightarrow\overline{\mathcal{M}}(T,\mathcal{H},\overline{n}). \quad (14.96)$$

Т.к. она отлична от нуля, то в сильных полях полагают $\chi_T=\overline{\mathcal{M}}/\mathcal{H}$ [5].

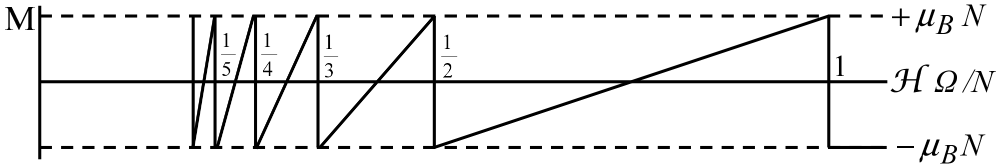

Рис. 14.4. Эффект де Хааза-Ван-Альфена (14.61).

Лекция 15

Классический неидеальный газ

В случае высокой плотности частиц и достаточно сильного взаимодействия между ними приближение идеального газа оказывается недостаточным. Необходимость учета взаимодействия между составляющими (молекулами) является центральной проблемой статистической механики. В виду ее чрезвычайной сложности, здесь можно говорить только о приближенных методах решения таких задач.

Функция Гамильтона системы N частиц в общем случае распадается лишь на сумму кинетической и потенциальной энергии (6.11), приводя в больцмановском приближении к соответствующей факторизации (квази) классического статистического интеграла (6.2), (4.30): $X = \{\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}$,

$$H(X) = \mathcal{K}(\{\boldsymbol{p}\}_{\ell=1}^{N}) + \Pi(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}) \equiv \sum_{\ell=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_\ell^2}{2m} + \Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right), \tag{15.1}$$

$$Z_N^{cl} = \prod_{j=1}^{N} \left\{ \int\limits_V d^3\boldsymbol{q}_j \int d^3\boldsymbol{p}_j \right\} \exp\Big[-\beta\mathcal{K}(\{\boldsymbol{p}\}_{\ell=1}^{N}) - \beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)\Big], \tag{15.2}$$

$$Z_N = \frac{Z_N^{cl}}{h^{3N} N!} = Z_N^{(0)} \Xi_N = \left(\frac{g_s}{\Lambda^3(T)}\right)^N \frac{V^N \Xi_N}{h^{3N} N!}, \ \text{ где: } \ Z_N^{(0)} = \frac{\left(Z_1^{tr}\right)^N}{N!}, \tag{15.3}$$

$$\text{и: } \ Z_1^{tr} = \frac{g_s V}{\Lambda^3(T)} = g_s V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} A_{3/2} (kT)^{3/2} \tag{15.4}$$

– соответственно полный и трансляционный одночастичный статистические интегралы идеальной системы из (6.20), и (6.28), (6.33), а

$$\Xi_N = \frac{1}{V^N} \prod_{j=1}^{N} \left\{ \int\limits_V d^3\boldsymbol{q}_j \right\} \exp\left(-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)\right), \qquad \left(\Xi_N \stackrel{\Pi=0}{\Longrightarrow} 1\right) \tag{15.5}$$

– *безразмерный* конфигурационный интеграл, в котором заключена вся информация о взаимодействии в системе. К вычислению Ξ_N и сводится, таким образом, основная задача статистической механики (ср. зад. 21.4.).

1 Газ Ван-дер-Ваальса: сильное взаимодействие

В случае сильного взаимодействия молекул относительное влияние на одну из них любой другой из остальных молекул будет снова незначительным. Точно такая же ситуация рассмотрена в предыдущей лекции для спин-спинового взаимодействия в модели Гейзенберга. Так же, как там, ее можно приближенно описать, полагая, что на каждую ℓ-тую частицу вместо $\Pi\left(\boldsymbol{q}_\ell, \{\boldsymbol{q}_j\}_{j\neq\ell}^N\right)$ действует созданное всеми остальными эффективное "одночастичное" самосогласованное внешнее поле $u(\boldsymbol{q}_\ell)$, в котором эта частица *в равновесии* движется уже независимо от всех остальных. Аналогично (15.2), (15.3), это позволяет при $\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{j=1}^N\right) \mapsto \sum_{j=1}^N u(\boldsymbol{q}_j)$ немедленно факторизовать конфигурационный интеграл (15.5) в произведение одночастичных больцмановских интегралов (6.37) из (6.38), (15.25):

$$V^N \Xi_N \Longrightarrow \left[\int\limits_V d^3\boldsymbol{q} \exp\left(-\beta u(\boldsymbol{q})\right)\right]^N \equiv \left(Z_1^{(u)}\right)^N, \quad \text{с} \quad Z_1(V,T) = \frac{Z_1^{(u)}(V,T)}{\Lambda^3(T)} \tag{15.6}$$

в качестве полной одночастичной статсуммы. Для каждой молекулы *в объеме* V существует явно недоступный ей объем $\mathcal{V}_0 = Nb$, занятый остальными $N-1 \approx N$ молекулами: $u(\boldsymbol{q}) = +\infty$, $\boldsymbol{q} \in \mathcal{V}_0$. В оставшемся доступным ей объеме $\boldsymbol{q} \in (V - Nb)$ это эффективное поле для пространственно однородной трансляционно симметричной системы (15.26) аналогично (15.22), (15.25), (16.19), но при $b > 0$, и может сводиться в этом приближении **только к постоянному** потенциалу *притяжения* – прямоугольной потенциальной яме вида (4.7), *во всем объеме* $V - Nb$, пропорциональному тогда плотности $\overline{n} = N/V$ числа частиц: $u(\boldsymbol{q}) \Rightarrow -a\overline{n} = \text{const}$ [5] §77. Т.е. $Z_N^{cl} \Rightarrow (Z_1)^N$, и в (15.6) ($g_s \mapsto 1$):

$$Z_1(V,T) = \frac{1}{\Lambda^3(T)} \int\limits_{V-Nb} d^3\boldsymbol{q}\, \exp\left(\frac{aN}{VkT}\right) = \frac{(V-Nb)}{\Lambda^3(T)} \exp\left(\frac{aN}{VkT}\right), \tag{15.7}$$

$$P \Longrightarrow kT\left(\frac{\partial \ln{(Z_1)^N}}{\partial V}\right)_T = NkT\frac{\partial}{\partial V}\left[\ln(V-Nb) + \frac{aN}{VkT}\right], \quad \text{т.е.} \tag{15.8}$$

$$P = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}, \quad U \Longrightarrow -\left(\frac{\partial \ln{(Z_1)^N}}{\partial\beta}\right)_V = C_V T - \frac{aN^2}{V}, \tag{15.9}$$

что в точности воспроизводит оба уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса. Вытекающее из (15.6), (15.7) выражение для конфигурационной статсуммы $Z_1^{(u)}$, сдвигая нутреннюю энергию идеального газа (6.43) на величину $-aN^2/V$, не дает вклада ни в энтропию, ни в теплоемкость.

В общем случае можно попытаться извлечь оба уравнения состояния из теорем о равнораспределении энергии и о вириале (6.7), (6.10), (6.11)

$$\text{в виде:}\quad U = \ll E \gg = \langle\!\langle H(X) \rangle\!\rangle = \frac{3}{2}NkT + \ll \Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right) \gg, \tag{15.10}$$

$$3NkT = \sum_{j=1}^{N} \left\langle\!\!\left\langle \left(\boldsymbol{q}_j \cdot \frac{\partial \widetilde{\Pi}\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)}{\partial \boldsymbol{q}_j} \right) \right\rangle\!\!\right\rangle, \quad \widetilde{\Pi}\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right) = \Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right) + \sum_{j=1}^{N} \widehat{u}(\boldsymbol{q}_j), \tag{15.11}$$

где, согласно (6.4)–(6.7), $\widetilde{\Pi}$ в этом вириале (15.11) включает все $3N$ степеней свободы также и для скачкообразного взаимодействия со стенками, запирающего молекулы в объеме V. Соответствующий ему одночастичный потенциал $\widehat{u}(\boldsymbol{q})$ *внешнего* поля из (6.38) вполне аналогичен рассмотренному выше потенциалу $u(\boldsymbol{q})$, но равен нулю внутри объема V и бесконечности вне его, а потому не дает вклада во *внутреннюю* энергию (15.10), но присутствует в вириале (15.11) в виде силы $\boldsymbol{\mathcal{F}}_j = \dot{\boldsymbol{p}}_j$, действующей на отдельную j-тую молекулу со стороны стенки:

$$\frac{\partial \widetilde{\Pi}\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)}{\partial \boldsymbol{q}_j} = \frac{\partial \Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)}{\partial \boldsymbol{q}_j} - \boldsymbol{\mathcal{F}}_j, \quad \boldsymbol{\mathcal{F}}_j = -\frac{\partial \widehat{u}(\boldsymbol{q}_j)}{\partial \boldsymbol{q}_j} \equiv -\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{q}_j} \widehat{u}(\boldsymbol{q}_j). \tag{15.12}$$

Если $\mathbf{n}$ - внешняя нормаль к поверхности сосуда, то в отсутсвие внешнего поля (тяжести) всюду одинаковое, согласно закону Паскаля, давление P газа в нем определяется усреднением суммы всех сил $-\boldsymbol{\mathcal{F}}_j$, с которыми j- тые молекулы “давят” на малый элемент $d\boldsymbol{\Sigma}$ поверхности стенки Σ_V.

$$\text{Т.е. при}\ \ \boldsymbol{q} \Longleftarrow \boldsymbol{q}_j \in d\boldsymbol{\Sigma}\ :\ \ \sum_{j=1}^{N} \ll -\boldsymbol{\mathcal{F}}_j \gg \Big|_{\boldsymbol{q}_j \in d\boldsymbol{\Sigma}} \Longrightarrow d\left(-\mathbf{F}\right)\Big|_{\boldsymbol{q} \in d\boldsymbol{\Sigma}} = P\,\mathbf{n}\,d\Sigma.$$

$$\text{Тогда в вириале (15.11):}\quad \sum_{j=1}^{N} \ll (\boldsymbol{q}_j \cdot (-\boldsymbol{\mathcal{F}}_j)) \gg \Big|_{\boldsymbol{q}_j \in \Sigma} \Longrightarrow \oint_{\Sigma_V} \left(\boldsymbol{q} \cdot d\left(-\mathbf{F}\right)\right) =$$

$$= P \oint_{\Sigma_V} (\boldsymbol{q} \cdot \mathbf{n})\, d\Sigma \equiv P \oint_{\Sigma_V} (\boldsymbol{q} \cdot d\boldsymbol{\Sigma}) = P \int_{V} d^3\boldsymbol{q}\ (\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{q}) = 3PV, \tag{15.13}$$

по теореме Гаусса. Подставляя (15.12), (15.13) в (15.11), получим уравнение состояния в виде теоремы вириала для потенциала взаимодействия:

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \sum_{j=1}^{N} \left\langle\!\!\left\langle \left(\boldsymbol{q}_j \cdot \frac{\partial \Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)}{\partial \boldsymbol{q}_j} \right) \right\rangle\!\!\right\rangle, \tag{15.14}$$

где давление оказывается результатом усреднения <u>*только вириала*</u> от потенциала взаимодействия молекул <u>*только со стенками*</u> объема V.

2 Классический газ с парным взаимодействием

В случае достаточно разреженного газа, считая крайне маловероятным событием столкновение сразу трех и более молекул, можно ограничиться упрощенной моделью потенциальной энергии их взаимодействия как суммой лишь парных потенциалов $\phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j) = \phi(\boldsymbol{q}_j, \boldsymbol{q}_i)$:

$$\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N\right) \Longrightarrow \sum_{i<j} \phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j) \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j) = \frac{1}{2} \sum_{1=i}^N \sum_{\neq j=1}^N \phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j). \quad (15.15)$$

Чтобы выделить комбинаторику, не зависящую от формы потенциала $\phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j)$, представим правую часть (15.15) тождественно в виде интеграла с сингулярной функцией динамических переменных $\boldsymbol{q}_i$, $\boldsymbol{q}_j$:

$$\frac{1}{2} \sum_{1=j}^N \sum_{\neq i=1}^N \phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j) \equiv \frac{1}{2} \int\limits_V d^3 r_1 \int\limits_V d^3 r_2\, \phi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1) \hat{n}_2\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N; \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right), \quad (15.16)$$

$$\text{где тогда}\ \ \hat{n}_2\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N; \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right) = \sum_{1=j}^N \sum_{\neq i=1}^N \delta_3(\boldsymbol{q}_j - \boldsymbol{r}_1)\delta_3(\boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{r}_2) \quad (15.17)$$

$$\text{определяет}\ \ \tilde{n}_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \tilde{n}_2(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1) = \ll \hat{n}_2\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N; \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right) \gg \quad (15.18)$$

– *среднюю* двухточечную (двухчастичную) плотность. Рассмотрим сперва более простую одночастичную (одноточечную) плотность в общем каноническом ансамбле классических систем (15.1)–(15.5) $\equiv$ (6.1) – (6.3). Поскольку имеется N возможностей выбрать частицу 1- вой из N, то

$$\text{при}\ \ \varrho_N(X) = \exp\Big\{-\beta\Big[\mathcal{K}(\{\boldsymbol{p}\}) + \Pi(\{\boldsymbol{q}\})\Big]\Big\}\Big/ Z_N^{cl}, \quad \int d^{2s}X\, \varrho_N(X) = 1: \quad (15.19)$$

$$\hat{n}_1\big(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N; \boldsymbol{r}_1\big) \equiv \sum_{j=1}^N \delta_3(\boldsymbol{q}_j - \boldsymbol{r}_1), \quad \overline{n}_1(\boldsymbol{r}_1) \equiv \ll \hat{n}_1\big(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N; \boldsymbol{r}_1\big) \gg \equiv \quad (15.20)$$

$$\equiv \int d^{2s}X\, \varrho_N(X)\, \hat{n}_1\big(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N; \boldsymbol{r}_1\big) = N\!\int \frac{d^{2s}X}{d^3 q_1}\, \varrho_N(X)\Big|_{\boldsymbol{q}_1 = \boldsymbol{r}_1} \equiv N\mathcal{P}_1(\boldsymbol{r}_1) = \quad (15.21)$$

$$= \underbrace{\frac{N}{\Xi_N} \frac{1}{V^N}} \cdot \prod_{j=2}^N \left\{\int\limits_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\} \exp\left(-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N\right)\right)\Big|_{\boldsymbol{q}_1 = \boldsymbol{r}_1} \underset{(15.26)}{\overset{\Pi=0}{\Longrightarrow}} \frac{N}{V} \equiv \overline{n}. \quad (15.22)$$

Фазовая плотность классического ансамбля $\varrho_N(X)$ дает распределение вероятности по координатам и импульсам *всех* частиц. Ее интегрирование по всем координатам и импульсам всех частиц, *кроме 1- вой*, определяет плотность максвелловского распределения вероятности по импульсу *этой частицы* в кубике $d^3\mathrm{p}_1$: $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$ (6.34). Тогда интегрирование $\varrho_N(X)$ в (15.21) по всем импульсам и координатам всех частиц, *кроме 1- вой*, определяет плотность вероятности $\mathcal{P}_1(\boldsymbol{r}_1)$ обнаружить *одну* из N частиц в элементе объема d^3r_1 вокруг точки $\boldsymbol{r}_1$, сводящуюся в случае внешнего поля (15.6), к одночастичному распределению Больцмана $f_B(\boldsymbol{r}_1)$ (6.38):

$$\int \frac{d^{2s}X}{d^3p_1}\varrho_N(X)\Big|_{\boldsymbol{p}_1=\mathbf{p}_1} \overset{\forall\,\Pi(\boldsymbol{q})}{=\!=\!=} \frac{dw^1_M(\mathbf{p}_1)}{d^3\mathbf{p}_1} = \frac{\exp(-\mathbf{p}_1^2/2mkT)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \equiv f_T(\mathbf{p}_1), \qquad (15.23)$$

$$\int \frac{d^{2s}X}{d^3q_1}\varrho_N(X)\Big|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1} = \frac{dw^1_B(\boldsymbol{r}_1)}{d^3r_1} \underset{(15.20)}{\equiv} \frac{\overline{n}_1\,(\boldsymbol{r}_1)}{N} \underset{(15.21)}{\equiv} \mathcal{P}_1(\boldsymbol{r}_1) \underset{(15.6)}{\longmapsto} f_B(\boldsymbol{r}_1), \; (15.24)$$

$$\text{т.е.: } dw^1_B(\boldsymbol{r}_1) \equiv \frac{\overline{n}_1\,(\boldsymbol{r}_1)}{N}\,d^3r_1 \equiv \mathcal{P}_1(\boldsymbol{r}_1)d^3r_1 \underset{(15.6)}{\overset{\text{или}}{\Longrightarrow}} \frac{e^{-\beta u(\boldsymbol{r}_1)}}{Z_1^{(u)}}d^3r_1 \underset{(15.26)}{\overset{u=0}{\Longrightarrow}} \frac{d^3r_1}{V}. \; (15.25)$$

Последние сопоставления в (15.22), (15.25) означают, что и для пространственно однородной системы *одночастичные плотность и вероятность постоянны*: $\overline{n}_1\,(\boldsymbol{r}_1) \Rightarrow \overline{n}$. Действительно, тогда энергия взаимодействия зависит от $N(N-1)/2$ векторов лишь относительных положений молекул в силу ее трансляционной инвариантности:

$$\boldsymbol{r}_{\ell i} = \boldsymbol{q}_\ell - \boldsymbol{q}_i,\;\; i<\ell=2\div N,\;\; \Pi\big(\{\boldsymbol{q}\}_{j=1}^N\big) \Rightarrow \Pi\Big(\{\boldsymbol{r}_{\ell i}\}_{i<\ell=2\div N}^{N(N-1)/2}\Big) \Rightarrow \Pi\big(\{\boldsymbol{r}_{\ell 1}\}_{\ell=2}^N\big), \qquad (15.26)$$

из которых *независимы* только $N-1$ векторов, например, $\boldsymbol{r}_{\ell 1}$. Переходя *к этим* независимым переменным, для конфигурационного интеграла Ξ_N (15.5) *в знаменателе* (15.22) получим такое же выражение, как и для конфигурационного интеграла *в числителе* (15.22), но умноженное на V:

$$\underbrace{V^N\Xi_N} = \prod_{j=1}^N \left\{\int_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\} \exp\left(-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N\right)\right) \underset{(15.26)}{\Longrightarrow} V\prod_{j=2}^N \left\{\int_V d^3\boldsymbol{r}_{j1}\right\} \exp\left(-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{r}_{\ell 1}\}_{\ell=2}^N\right)\right),$$

так как подинтегральные функции (15.26) в числителе и в знаменателе не зависят более от $\boldsymbol{q}_1$, а область интегрирования по переменным $\boldsymbol{r}_{j1}$ (15.26) останется прежней для $\boldsymbol{q}_1 = 0$, а также в **трд. прд.** $V \to \infty$.

Возвращаясь к двухточечной плотности (15.18), имеем, аналогично $N-1$ возможность выбрать частицу 2-ой из $N-1$ оставшихся:

$$\tilde{n}_2\,(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = N(N-1)\int \frac{d^{2s}X}{d^3q_1d^3q_2}\varrho_N(X)\Big|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_2=\boldsymbol{r}_2} = N(N-1)\mathcal{P}_2(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) = \qquad (15.27)$$

$$= \frac{N(N-1)}{V^N\Xi_N}\prod_{j=3}^N \left\{\int_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\} \exp\left(-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N\right)\right)\Big|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_2=\boldsymbol{r}_2} \underset{(15.26)}{\Longrightarrow} \overline{n}_2(\boldsymbol{r}_{21}), \qquad (15.28)$$

где $\mathcal{P}_2(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ есть плотность вероятности обнаружить одну из N частиц в окрестности $\boldsymbol{r}_1$, когда любая из остальных $N-1$ частиц находится в окрестности $\boldsymbol{r}_2$ – отсюда множитель $N(N-1)$. Последнее сопоставление в (15.28) вновь отвечает пространственно однородной системе (15.26).

Линейность операции усреднения и эквивалентность различных пар позволяют для парного взаимодействия (15.15), (15.16) в однородной системе (15.26) с $\phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \implies \phi(\boldsymbol{r}_{12})$ с учетом (15.17), (15.18), (15.27), (15.28) представить среднюю потенциальную энергию в (15.10) в виде произведения (числа пар) $\times$ (среднее для одной пары) с $\ll\phi\gg \mapsto \ll\phi(\boldsymbol{r}_{12})\gg$:

$$\ll\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)\gg \underset{(15.15)}{\Longrightarrow} \ll\sum_{i<j}\phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_j)\gg = \frac{1}{2}N(N-1)\ll\phi(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2)\gg \equiv \quad (15.29)$$

$$\underset{(15.16)}{\equiv} \frac{1}{2}\int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2\, \phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\tilde{n}_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \underset{(15.26)}{\Longrightarrow} \frac{V}{2}\int_V d^3r_{12}\phi(\boldsymbol{r}_{12})\overline{n}_2(\boldsymbol{r}_{12}). \quad (15.30)$$

$$\text{Т.е. } U = \frac{3}{2}NkT + 2\pi V\int_0^\infty dr\, r^2\phi(r)\overline{n}_2(r), \quad \text{и } \overline{n}_1(\boldsymbol{r}_1) \Rightarrow \overline{n} = \text{const}, \quad (15.31)$$

$$\text{где } \boldsymbol{r}_{12} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, \quad r_{12} = r, \quad \text{и } \frac{1}{2}\sum_{1=j}^{N}\sum_{\neq i=1}^{N} 1 = \frac{1}{2}N(N-1) \equiv C_N^2 \quad (15.32)$$

– есть, очевидно, полное число различных взаимодействующих пар.

Выражение для вириала в (15.14) упрощается аналогично, тем более, если взаимодействие зависит только от относительного расстояния $r_{21} = r_{12} = |\boldsymbol{r}_{12}| \equiv |\boldsymbol{q}_1 - \boldsymbol{q}_2|$, так как[1] $((\boldsymbol{q}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_1) + (\boldsymbol{q}_2 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2))\, r_{12} = r_{12} \Leftrightarrow r\partial_r r$, то:

$$\sum_{j=1}^{N}\left\langle\!\!\left\langle\left(\boldsymbol{q}_j \cdot \frac{\partial\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^{N}\right)}{\partial\boldsymbol{q}_j}\right)\right\rangle\!\!\right\rangle \underset{(15.15)}{\Longrightarrow} \left\langle\!\!\left\langle\sum_{i<l}\left((\boldsymbol{q}_i \cdot \boldsymbol{\nabla}_i) + (\boldsymbol{q}_l \cdot \boldsymbol{\nabla}_l)\right)\phi(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{q}_l)\right\rangle\!\!\right\rangle = \quad (15.33)$$

$$= \frac{1}{2}N(N-1)\ll((\boldsymbol{q}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_1) + (\boldsymbol{q}_2 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2))\,\phi(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2)\gg \underset{(15.26)}{\Longrightarrow} \quad (15.34)$$

$$\underset{(15.26)}{\Longrightarrow} \frac{1}{2}N(N-1)\left\langle\!\!\left\langle r_{12}\frac{\partial\phi(r_{12})}{\partial r_{12}}\right\rangle\!\!\right\rangle \overset{(15.30)}{\underset{(15.16)}{\equiv}} \frac{V}{2}\int d^3r\, r\,\phi'(r)\,\overline{n}_2(r), \quad (15.35)$$

$$\text{т.е. при } \overline{n} = \text{const}, \ r_{12} = r: \ P = \overline{n}kT - \frac{2\pi}{3}\int_0^\infty dr\, r^3\phi'(r)\,\overline{n}_2(r) \quad (15.36)$$

– теорема вириала статистической механики. Она вытекает также из явных формул для статсуммы $Z_N \sim V^N\Xi_N$ и определения давления (4.40):

$$\text{(ср. (15.14))} \Longleftrightarrow: \ P = kT\left(\frac{\partial\ln Z_N}{\partial V}\right)_T = kT\left[\frac{N}{V} + \frac{1}{\Xi_N}\left(\frac{\partial\,\Xi_N(V)}{\partial V}\right)_T\right], \quad (15.37)$$

с использованием масштабного преобразования $\boldsymbol{q}_j \to \lambda\boldsymbol{q}_j$ для конфигурационной статсуммы (15.5), с зависящим только от относительного расстояния потенциалом (15.26) парного взаимодействия (15.15):

[1]при: $\boldsymbol{\nabla}_1|\boldsymbol{q}_1 - \boldsymbol{q}_2| \equiv \boldsymbol{\nabla}_1 r_{12} = \boldsymbol{r}_{12}/r_{12}$, а $\boldsymbol{\nabla}_2 r_{12} = -\boldsymbol{r}_{12}/r_{12}$; и $(\mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\nabla}_\mathbf{x}) = r\partial_r$ при $r = |\mathbf{x}|$.

$$\Xi_N(\lambda^3 V) \underset{(15.26)}{\Longrightarrow}\underset{(15.15)}{\Longrightarrow} \frac{\lambda^{3N}}{(\lambda^3 V)^N}\prod_{j=1}^{N}\left\{\int_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\}\exp\left(-\beta\sum_{i<\ell}\phi\left(\lambda r_{i\ell}\right)\right), \qquad (15.38)$$

и очевидного тождества: $\dfrac{\partial\,\Xi_N(V)}{\partial V}=\dfrac{1}{3V}\,\dfrac{\partial\,\Xi_N(\lambda^3 V)}{\partial\lambda}\bigg|_{\lambda=1}$, т.к.: (15.39)

$$\frac{\partial\ln\Xi_N(\lambda^3 V)}{\partial\lambda}=\prod_{j=1}^{N}\left\{\int_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\}\underbrace{\frac{e^{-\beta\sum\limits_{i<\ell}\phi(\lambda r_{i\ell})}}{V^N\Xi_N}}\left(-\beta\sum_{s<k}r_{sk}\phi'(\lambda r_{sk})\right)\underset{\lambda=1}{\Longrightarrow} \qquad (15.40)$$

$$\underset{\lambda=1}{\Longrightarrow}-\beta\sum_{i<\ell}\ll r_{i\ell}\phi'(r_{i\ell})\gg=-C_N^2\,\beta\ll r_{12}\phi'(r_{12})\gg, \text{ для } \underbrace{\mathcal{W}(r_{i\ell})}, \text{ как} \qquad (15.41)$$

вероятности, т.е. совпадает с (15.35), (15.36) в силу (15.14), (15.33), (15.37).

Для двухточечной плотности (15.18), (15.28) в однородной системе (15.26) в приближении парного взаимодействия (15.15) имеем:

$$\overline{n}_2(\boldsymbol{r}_{12})\underset{(15.15)}{\Longrightarrow}\frac{N(N-1)}{V^N\Xi_N}\prod_{j=3}^{N}\left\{\int_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\}\exp\left(-\beta\sum_{i<\ell}\phi\left(r_{i\ell}\right)\right)\Bigg|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_2=\boldsymbol{r}_2}, \text{ где:} \qquad (15.42)$$

$$-\beta\sum_{i<\ell}\phi(r_{i\ell})\Bigg|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_2=\boldsymbol{r}_2}=-\beta\phi(r_{12})-\beta\sum_{\ell=3}^{N}\left[\phi(r_{1\ell})+\phi(r_{2\ell})\right]-\beta\sum_{3\le i<\ell}\phi(r_{i\ell}). \qquad (15.43)$$

Так как в отсутствие взаимодействия $\Xi_N\Rightarrow 1$ и $\overline{n}_2(r)\Rightarrow\overline{n}^2$, то, отбрасывая в показателе (15.43) экспоненты (15.42) сумму $\sum\limits_{\ell=3}^{N}\left[\phi(r_{1\ell})+\phi(r_{2\ell})\right]$ как учет сближения сразу трех частиц $1,2,\ell$ *при низких плотностях*, когда $r_{1\ell}, r_{2\ell}\gg|\boldsymbol{r}_{12}|=r_{12}=r$, и пренебрегая для $N\gg 1$ различием между Ξ_N в знаменателе и возникшим в результате Ξ_{N-2} в числителе с учетом (15.57) приведем (15.28) ⇒ (15.42) при $\overline{n}=$ const к виду:

$$\overline{n}_2(\boldsymbol{r}_{12})\Rightarrow\overline{n}_2(r)=\frac{N(N-1)V^{N-2}\Xi_{N-2}}{V^N\Xi_N}e^{-\beta\phi(r)}=\overline{n}^2\frac{\Xi_{N-2}}{\Xi_N}e^{-\beta\phi(r)}\Rightarrow\overline{n}^2e^{-\beta\phi(r)}. \qquad (15.44)$$

Такое разложение вириала (15.33) по степеням одночастичной плотности $\overline{n}$ в уравнении состояния (15.36) называют вириальным разложением:

$$P=\overline{n}kT\left(1+\overline{n}B(T)+\overline{n}^2C(T)+\ldots\right), \quad \text{чей коэффициент:} \qquad (15.45)$$

$$B(T)=-\frac{2\pi}{3}\beta\int_0^\infty dr\,r^3\phi'(r)\,e^{-\beta\phi(r)}=-\frac{2\pi}{3}\int_0^\infty r^3\,d\left(1-e^{-\beta\phi(r)}\right), \qquad (15.46)$$

$$\text{т.к. } \phi(r)\underset{r\to\infty}{\longrightarrow}0, \quad \text{то есть:} \quad B(T)=2\pi\int_0^\infty dr\,r^2\left(1-e^{-\beta\phi(r)}\right), \qquad (15.47)$$

называется вторым (и так далее) вириальным коэффициентом. В силу (15.22) с П (15.26) плотность $\overline{n}=$const – хороший параметр разложения.

Вычислим приближенно $B(T)$, считая, что на расстояниях $r \leq 2r_0$ велик потенциал отталкивания и $e^{-\beta\phi(r)} \approx 0$, а при $r > 2r_0$ имеется слабое притяжение: $|\phi| \leq |\phi_0| \ll kT$ (ср. (4.7)), и $e^{-\beta\phi(r)} \simeq 1 + |\phi|/kT$:

$$B(T) = 2\pi \int\limits_0^{2r_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right)\right] r^2 dr + 2\pi \int\limits_{2r_0}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right)\right] r^2 dr,$$

$$\text{откуда } B(T) \approx B_{ab}(T) = \frac{2\pi(2r_0)^3}{3} - \frac{2\pi}{kT} \int\limits_{2r_0}^{\infty} |\phi(r)|\, r^2 dr \equiv b - \frac{a}{kT}, \quad (15.48)$$

т.е. b – вклад сил отталкивания на малых расстояниях, $-a/kT$ – вклад сил притяжения на больших расстояниях. Подстановка в (15.45) дает:

$$P \approx \overline{n}kT\left(1 + \overline{n}B_{ab}(T)\right) = \overline{n}kT + b\overline{n}^2 kT - a\overline{n}^2,$$

$$\text{или: } \left(P + a\overline{n}^2\right) = \overline{n}kT\left(1 + \overline{n}b\right), \text{ где, считая, что: } \overline{n}b \ll 1,$$

$$\text{для } \overline{n} \equiv N/V \text{ вновь получаем: } \left(P + a\overline{n}^2\right)\left(1 - \overline{n}b\right) = \overline{n}kT, \quad (15.49)$$

уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (15.9) с параметрами a и b, однако, в отличие от (15.9), возникающее теперь в приближении *разреженного* газа как одно из возможных термодинамических уравнений состояния газа *со слабым* парным взаимодействием между частицами.

Температура Бойля T_b определяется условием $B(T) = 0$, что для $B_{ab}(T) = 0$ (15.48) дает: $kT_b \Longrightarrow a/b$. Реальное поведение $B(T)$ имеет максимум при некоторой температуре $T_m > T_b$ и медленное стремление к нулю при $T \to \infty$, (Рис. 15.2). Оно воспроизводится другой двухпараметрической моделью потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса $\phi(r)$ "(6-12)" (Рис. 15.1), (Зад. 21.2.):

$$\phi(r) = \frac{\mathcal{A}}{r^{12}} - \frac{\mathcal{D}}{r^6} \equiv 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \text{ где: } \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{4\epsilon}} = \frac{\mathcal{D}}{4\epsilon} = \sigma^6, \quad (15.50)$$

и вклад $\sim -r^{-6}$ есть потенциал сил межмолекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса.

Очевидное обобщение (15.17)–(15.28) есть k- частичная плотность:

$$\tilde{n}_k\left(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_k\right) = \left\langle\!\!\left\langle \sum_{1=j_1}^{N} \sum_{\neq j_2=1}^{N} \cdots \sum_{\neq j_k=1}^{N} \prod_{\nu=1}^{k} \delta_3(\boldsymbol{q}_{j_\nu} - \boldsymbol{r}_\nu) \right\rangle\!\!\right\rangle, \text{ т.е.} \quad (15.51)$$

$$\tilde{n}_k\left(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_k\right) = \frac{N!}{(N-k)!} \int \frac{d^{2s}X}{d^3q_1 \ldots d^3q_k}\, \varrho_N(X)\Big|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_k=\boldsymbol{r}_k} \equiv \quad (15.52)$$

$$\equiv \frac{N!}{(N-k)!} \prod_{j=k+1}^{N} \left\{\int\limits_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\} \prod_{j=1}^{N} \left\{\int d^3\boldsymbol{p}_j\right\} \varrho_N(X)\Big|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_k=\boldsymbol{r}_k} = \quad (15.53)$$

$$= \frac{N!}{(N-k)!\,V^N \Xi_N} \prod_{j=k+1}^{N} \left\{ \int\limits_V d^3\boldsymbol{q}_j \right\} \exp\left(-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N\right)\right)\Bigg|_{\boldsymbol{q}_1=\boldsymbol{r}_1}^{\boldsymbol{q}_k=\boldsymbol{r}_k} . \qquad (15.54)$$

Таким образом, среднее от любой динамической функции, зависящей от *конечного числа* k фазовых переменных, например $\boldsymbol{q}_j$ с $1 \le j \le k$, можно определить, пользуясь лишь *конечным* набором k -частичных функций распределения (15.51)–(15.54). Описание с помощью частичных функций распределения эквивалентно статистическому описанию на языке функции фазовой плотности распределения $\varrho_N(X)$, но обладает определенным преимуществом для систем со взаимодействием, по крайней мере, в двух предельных случаях: когда взаимодействие между частицами мало́ или когда мала́ плотность, а взаимодействие произвольно, но не приводит к образованию связанных состояний. Поскольку в отсутствие взаимодействия $\Xi_N \Longrightarrow 1$, то в этом предельном случае k – частичная плотность (15.54) в **трд. прд.** сводится к произведению одночастичных:

$$\tilde{n}_k(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_k) \underset{(\Pi\to 0)}{\Longrightarrow} \frac{N!}{(N-k)!\,V^k} \underset{(N,V\to\infty)}{\Longrightarrow} \frac{N^k}{V^k} = (\overline{n})^k \Longrightarrow \prod_{i=1}^{k} \overline{n}_1(\boldsymbol{r}_i). \quad (15.55)$$

А так как и при наличии взаимодействия в системе оно тем не менее быстро как (15.50) падает с ростом относительного расстояния $|\boldsymbol{r}_{i\ell}|$ между составляющими ее молекулами, то и для произвольного ансамбля в (15.51) – (15.54) при замене предельного перехода $\Pi \to 0$ предельным переходом $|\boldsymbol{r}_{i\ell}| \to \infty$ в соотношении (15.55) оно оказывается частным случаем общего *принципа пространственного ослабления корреляций*, положенного Н.Н. Боголюбовым в основу построения всей статистической физики как равновесных, так и неравновесных систем [38].

([1], [2], [5] §65,77, [6] §74-76, [7], [18], [20], [36])

Задачи

21.1. Получить выражение (15.47) для второго вириального коэффициента, разлагая конфигурационный интеграл (15.5), (15.38) по степеням функции Майера: $f_{i\ell}(r_{i\ell}) = \exp\left[-\beta\phi(r_{i\ell})\right] - 1$ ([5]§65,[6],[12],[15]), в виде:

$$\exp\left[-\beta\Pi\left(\{\boldsymbol{q}\}_{\ell=1}^N\right)\right] \underset{(15.15)}{\Longrightarrow} \exp\left[-\beta\sum_{i<\ell}\phi(r_{i\ell})\right] = \prod_{i<\ell}(1+f_{i\ell}) \Longrightarrow \qquad (15.56)$$

$$\Longrightarrow 1 + \sum_{i<\ell} f_{i\ell} + \sum_{i<\ell}\sum_{k<j} f_{i\ell} f_{kj} + \ldots, \ \text{ где: } \prod_{j=3}^{N}\left\{\int\limits_V d^3\boldsymbol{q}_j\right\} = V^{N-2}, \qquad (15.57)$$

$$\Xi_N \approx 1 + \frac{V^{N-2}}{V^N}\sum_{i<\ell}\int d^3q_i \int d^3q_\ell f_{i\ell} = 1 + \frac{N(N-1)}{2V^2}\int d^3q_1\int d^3q_2 f_{12}, \quad (15.58)$$

$$\int d^3q_1 \int d^3q_2 f_{12} \underset{(15.26)}{\Longrightarrow} V \int d^3\mathrm{r}_{12} f_{12}(\boldsymbol{r}_{12}) \Longrightarrow 4\pi V \int\limits_0^\infty r^2 dr f(r), \qquad (15.59)$$

$$\ln \Xi_N \approx 2\pi \frac{N^2}{V} \int\limits_0^\infty r^2 dr f(r), \ \text{ и: } \ P = \overline{n}kT + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi_N(V)}{\partial V} \right)_T. \qquad (15.60)$$

Обсудить комбинаторику высших групповых интегралов, существование их предела при $V \to \infty$, и выражение через них большой статсуммы.

21.2. Моделируя "ящик" $\widehat{u}$, длины L, с N частицами одномерного ид. газа, как предел, при $n \to \infty$ внешнего поля $u(q) = \alpha\,(2q/L)^{2n}$ при $|q| < L/2$, найти, используя теоремы о равнораспределении энергии и вириале, среднюю силу, действующую на стенку со стороны одной частицы, термодинамически сопряженную "объему" "L": $\ll f \gg \, = \, \ll -\partial\widehat{u}/\partial L \gg$, его полную внутреннюю энергию и давление.

21.3. Для газа N массивных частиц в ящике объемом V, с однородной функцией межмолекулярного взаимодействия $\Pi(\{\boldsymbol{q}\})$ степени n найти общий вид статсуммы, свободной и внутренней энергии, энтропии и давления: $Z_N(T,V), F_N(T,V), S_N(T,V), U_N(T,V), P_N(T,V)$. Проверить теорему вириала (15.14) и общее асимптотическое поведение статистической суммы при $N \to \infty$, обусловленное аддитивностью свободной энергии: $Z_N(T,V) \Longrightarrow [\xi(T,\overline{v})]^N$, $\overline{v} = V/N$, – удельный объем ([24] N 26).

21.4. Справедливо ли выражение средней длины свободного пробега (6.47) для неидеального газа (15.1), для сечения не зависящего от скорости? Найти его обобщение для сечения зависящего от скорости.

21.5. Найти, что для распределения Маквелла в d- мерном пространстве:

$$d\widetilde{w}_T^{(\mathrm{d})}(\varepsilon) = \frac{(\beta\varepsilon)^{\mathrm{d}/2}}{\Gamma(\mathrm{d}/2)}\, e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{2}{\Gamma(\mathrm{d}/2)} \left(\frac{v}{v_T}\right)^{\mathrm{d}} e^{-v^2/v_T^2}\, \frac{dv}{v} = d\widetilde{w}_T^{(\mathrm{d})}(v), \qquad (15.61)$$

$$v_T = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad \ll v^n \gg_{(\mathrm{d})} = v_T^n\, \frac{\Gamma((\mathrm{d}+n)/2)}{\Gamma(\mathrm{d}/2)}, \quad \ll \varepsilon \gg_{(\mathrm{d})} = \frac{\mathrm{d}}{2}\, kT, \qquad (15.62)$$

$$\ll \varepsilon^2 \gg_{(\mathrm{d})} = \frac{\mathrm{d}}{2}\left(\frac{\mathrm{d}}{2} + 1\right)(kT)^2, \quad \ll (\Delta\varepsilon)^2 \gg_{(\mathrm{d})} = \frac{\mathrm{d}}{2}(kT)^2, \quad \sigma_2^{(\mathrm{d})}(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2}{\mathrm{d}}}. \qquad (15.63)$$

21.6. Пользуясь (11.54) найти *распределение* по энергиям частиц *в потоке* из отверстия в стенке 3-х мерного сосуда с максвелловским распределенем (15.61) по их энергиям в нем. Найти среднюю энергию частиц *в этом потоке* и размерность d, для которой *полученное распределение в потоке* является так же максвелловским (15.61). Пользуясь (15.61), (15.62), (15.69) решить ту же задачу для любой размерности сосуда d.

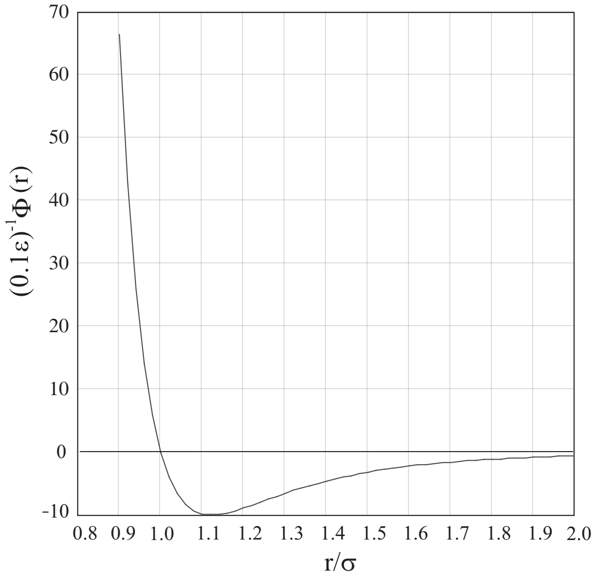

Рис. 15.1. Потенциал $\phi(r)$ Леннарда-Джонса "(6-12)" (15.50) (для $\epsilon = 10$, при $\sigma = 1$). Имеет нуль $\phi(r) = 0$ при $r = \sigma$ и минимум $\phi(r_0) = -\epsilon$ при $r_0 = 2^{1/6}\sigma$, где $2^{1/6} \approx 1.122$. Является наиболее реалистичной версией модельного потенциала типа (4.7).

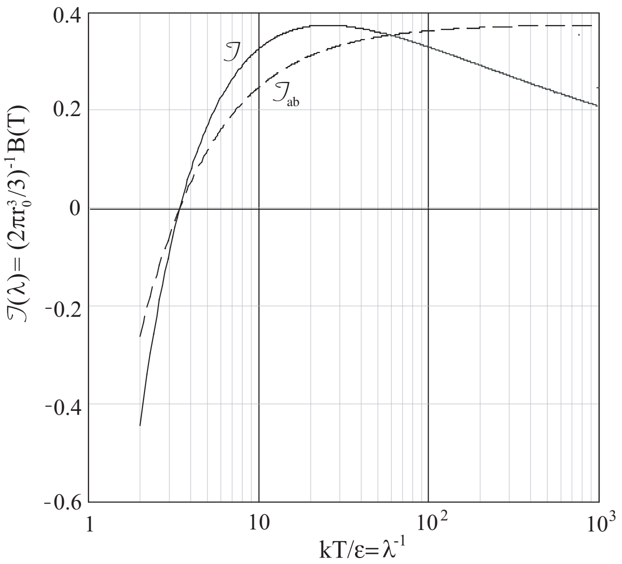

Рис. 15.2. Второй вириальный коэффициент $B(T)$ (15.64) в единицах $2\pi r_0^3/3$ для потенциала Леннарда - Джонса (15.50) (Рис. 15.1), и его грубое приближение $B_{ab}(T)$ (15.48) с той же температурой Бойля и максимумом, для модельного потенциала типа (4.7).

21.7. Для произвольного потенциала Леннарда-Джонса (15.50) найти разложение второго вириального коэффициента (15.47) в ряд по степеням $\sqrt{\lambda}$ ([2] §V.1), приведя его прежде интегрированием по частям к виду:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\, r_0^3\, \mathcal{J}(\lambda), \quad \lambda = \frac{\epsilon}{kT}, \quad r_0^6 = 2\sigma^6, \tag{15.64}$$

$$\mathcal{J}(\lambda) = \lambda^{1/4}\left\{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4}\int\limits_0^\infty dt \frac{e^{-t}}{t^{5/4}}\left[\exp\left(2\sqrt{\lambda t}\right) - 1\right]\right\}. \tag{15.65}$$

21.8. Найти обобщение геометрических коэффициентов 1/3 из (11.48), (11.49) и 1/4 из (11.52), (11.53) для пространства d- измерений, где:

$$d\Omega_{\mathrm{d}} = \sin^{\mathrm{d}-2}\vartheta_{\mathrm{d}-2} d\vartheta_{\mathrm{d}-2} \ldots \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi, \qquad \int d\Omega_{\mathrm{d}} = \frac{2\pi^{\mathrm{d}/2}}{\Gamma(\mathrm{d}/2)} = C_{\mathrm{d}}. \tag{15.66}$$

$$dP_\varepsilon(T) = \frac{2p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon}{C_{\mathrm{d}}} \int\limits_0^{\pi/2} d\vartheta \cos^2\vartheta \int \frac{d\Omega_{\mathrm{d}}}{d\vartheta}, \quad \text{с} \ \ \vartheta \equiv \vartheta_{\mathrm{d}-2}, \quad \text{т.е.:} \tag{15.67}$$

$$dP_\varepsilon(T) = 2p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon\, \frac{C_{\mathrm{d}-1}}{C_{\mathrm{d}}} \int\limits_0^{\pi/2} d\vartheta \cos^2\vartheta \sin^{\mathrm{d}-2}\vartheta = \frac{p_\varepsilon v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon}{\mathrm{d}}, \tag{15.68}$$

$$dj_{\mathrm{N}}(\varepsilon) = v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon\, \frac{C_{\mathrm{d}-1}}{C_{\mathrm{d}}} \int\limits_0^{\pi/2} d\vartheta \cos\vartheta \sin^{\mathrm{d}-2}\vartheta = v_\varepsilon \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon\, \frac{C_{\mathrm{d}+1}}{2\pi\, C_{\mathrm{d}}}. \tag{15.69}$$

Лекция 16

Квантовые системы с взаимодействием*

1 Приближение Хартри-Фока

В сложных системах, состоящих из большого числа сильно взаимодействующих между собой частиц, точное решение, как правило, невозможно. Если взаимодействие не является слабым, то теория возмущений по нему не применима. А поскольку точный гамильтониан не распадается на сумму энергий независимых частиц, его полная волновая функция не разлагается в сумму произведений одночастичных волновых функций. В этих условиях можно попытаться описать реальную систему взаимодействующих частиц, как состоящую из (вообще говоря, иных) независимых эффективных (квази) частиц, двигающихся в некотором, заранее неизвестном, эффективном *внешнем* поле. Это эффективное (самосогласованное) поле выбирается так, чтобы наилучшим (самосогласованным) образом аппроксимировать состояния реальной системы $\varphi^{\pm}_{EN}$ суммой соответственно симметризованных произведений *одночастичных* волновых функций *в этом* внешнем поле. Т.е. вместо сложного гамильтониана, например, парного взаимодействия всех N частиц друг с другом рассматривается "аппроксимирующий" гамильтониан некоторой идеальной системы типа (8.5), как сумма N одинаковых эффективных усреднений $\widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{a}}$ полного оператора Гамильтона по состояниям $N-1$ частицы.

Обращаясь далее к рассмотрению ферми – систем с гамильтонианом:

$$\widehat{H}_N = \sum_{\mathrm{a}=1}^{N} \hat{\mathrm{h}}(\mathbf{a}) + \frac{1}{2}\sum_{1=\mathrm{a}}^{N}\sum_{\neq \mathrm{b}=1}^{N} \widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{a},\mathbf{b}), \qquad \hat{\mathrm{h}}(\mathbf{a}) = \frac{\mathbf{p}_{\mathrm{a}}^2}{2m} + u_0(\mathbf{x}_{\mathrm{a}}), \qquad (16.1)$$

во внешнем поле $u_0(\mathbf{x})$, предположим, что, либо взаимодействие в системе дальнодействующее (кулоновские системы электронов в металле, в тяжелых атомах или в плазме), либо что их плотность достаточно высока (атомное ядро, жидкий ^3He). В обоих случаях каждая данная **а**-я частица одновременно подвергается воздействию большого числа других частиц, поведение которых, в свою очередь, определяется взаимодействием со всеми остальными частицами, включая данную. В этих условиях *относительное* влияние любой отдельной частицы на данную **а**-ю не велико и аналогично гипотезе "среднего поля" (14.81), (15.6) можно считать, что каждая из них движется в некотором самосогласованном эффективном внешнем поле $\widetilde{U}(\mathbf{x}_{\mathrm{a}})$. Так что новый эффективный гамильтониан уже сводится к сумме одночастичных гамильтонианов $\widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{a}}$:

$$\widehat{H}_N \longmapsto \widetilde{\mathrm{H}} \Longrightarrow \sum_{\mathrm{a}=1}^{N} \widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{a}}, \quad \widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{a}} = \hat{\mathrm{h}}(\mathbf{a}) + \widetilde{U}(\mathbf{x}_{\mathrm{a}}), \quad \text{где далее: } \mathbf{x}_{\mathrm{a}} \Longleftrightarrow \mathbf{a}. \quad (16.2)$$

Волновая функция основного состояния N- электронной системы имеет вид детерминанта Слейтера (8.22), построенного из соответствующих одноэлектронных функций $\psi_\lambda(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}|\lambda\rangle$, образующих полную ортонормированную систему, одинаковую, очевидно, для всех $\widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{a}}$ (ср. (8.6), (8.7)):

$$\widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{a}}\psi_\lambda(\mathbf{x}_{\mathrm{a}}) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{x}_{\mathrm{a}}), \quad \langle\psi_\lambda|\psi_\gamma\rangle = \delta_{\lambda\gamma}, \quad \sum_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda| = \hat{I}_1, \qquad (16.3)$$

$$\varphi^-_{EN}(\mathbf{1}, \ldots, \boldsymbol{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k_1=1}^{N} \cdots \sum_{k_N=1}^{N} \epsilon_{k_1\cdots k_N} \psi_{\lambda_{k_1}}(\mathbf{1}) \cdots \psi_{\lambda_{k_N}}(\boldsymbol{N}), \qquad (16.4)$$

Энергии E^0_N основного состояния отвечает суммирование только по занятым N низшим состояниям λ_k, $k = 1 \div N$, с $\varepsilon_\lambda \geq 0$, $n_\lambda \Longrightarrow \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_\lambda)$:

$$E = \mathcal{E}[n_\lambda] = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda n_\lambda \Rightarrow \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_{\lambda_k} = E^0_N, \quad \mathcal{N}[n_\lambda] = \sum_\lambda n_\lambda \Rightarrow \sum_{k=1}^{N} 1 = N. \quad (16.5)$$

Построение самосогласованного поля Хартри-Фока начнем с вычисления среднего значения точного гамильтониана (16.1) по "пробным" волновым функциям (16.4) = (8.22), используя результаты (8.75)–(8.79) лекции 8:

$$\left\langle \varphi^-_{EN} \left| \widehat{H}_N \right| \varphi^-_{EN} \right\rangle \Longrightarrow F[\psi_\lambda] \equiv \frac{1}{N!} \sum_{k_1=1}^{N} \cdots \sum_{k_N=1}^{N} \cdot \sum_{j_1=1}^{N} \cdots \sum_{j_N=1}^{N} \epsilon_{k_1\cdots k_N} \epsilon_{j_1\cdots j_N} \cdot \qquad (16.6)$$

$$\cdot \left\langle \psi_{\lambda_{k_1}}(\mathbf{1}) \cdots \psi_{\lambda_{k_N}}(\boldsymbol{N}) \left| \sum_{\mathrm{a}=1}^{N} \hat{\mathrm{h}}(\mathbf{a}) + \frac{1}{2} \sum_{1=\mathrm{a}}^{N} \sum_{\neq \mathrm{b}=1}^{N} \widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \right| \psi_{\lambda_{j_1}}(\mathbf{1}) \cdots \psi_{\lambda_{j_N}}(\boldsymbol{N}) \right\rangle =$$

$$= \sum_{k=1}^{N} \langle\lambda_k|\hat{\mathrm{h}}|\lambda_k\rangle + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \sum_{r=1}^{N} \left[\langle\lambda_k, \lambda_r|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda_k, \lambda_r\rangle - \langle\lambda_k, \lambda_r|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda_r, \lambda_k\rangle \right] \qquad (16.7)$$

$$\Longrightarrow \sum_\lambda n_\lambda \langle\lambda|\hat{\mathrm{h}}|\lambda\rangle + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\gamma n_\lambda n_\gamma \big[\langle\lambda, \gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda, \gamma\rangle - \langle\lambda, \gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\gamma, \lambda\rangle \big], \qquad (16.8)$$

где под $2N$- кратными суммами (16.6) по квантовым числам $\lambda_{k_{\mathrm{a}}}$ и $\lambda_{j_{\mathrm{b}}}$:

$$\sum_{\mathrm{a}=1}^{N}\langle\lambda_{k_\mathrm{a}}|\widehat{\mathrm{h}}(\mathbf{a})|\lambda_{k_\mathrm{a}}\rangle \Longrightarrow N\langle\lambda_{k_1}|\widehat{\mathrm{h}}|\lambda_{k_1}\rangle, \quad \sum_{\mathrm{a}=1}^{N} 1 = N, \quad \psi_{\lambda_{k_\mathrm{a}}}(\mathbf{a}) \Rightarrow |\lambda_{k_\mathrm{a}}\rangle,$$

$$\sum_{1=\mathrm{a}}^{N}\sum_{\neq \mathrm{b}=1}^{N}\langle\lambda_{k_\mathrm{a}},\lambda_{k_\mathrm{b}}|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda_{k_{\mathrm{a/b}}},\lambda_{k_{\mathrm{b/a}}}\rangle \Longrightarrow N(N-1)\langle\lambda_{k_1},\lambda_{k_2}|\widehat{\mathrm{W}}|\lambda_{k_{1/2}},\lambda_{k_{2/1}}\rangle,$$

$$\langle\lambda|\widehat{\mathrm{h}}|\gamma\rangle = \int d^3\mathbf{1}\,\psi^*_\lambda(\mathbf{1})\,\widehat{\mathrm{h}}(\mathbf{1})\,\psi_\gamma(\mathbf{1}), \qquad \sum_{1=\mathrm{a}}^{N}\sum_{\neq \mathrm{b}=1}^{N} 1 = N(N-1), \tag{16.9}$$

$$\langle\lambda,\gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\zeta,\nu\rangle = \int d^3\mathbf{1}\int d^3\mathbf{2}\,\psi^*_\lambda(\mathbf{1})\psi^*_\gamma(\mathbf{2})\,\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2})\,\psi_\zeta(\mathbf{1})\psi_\nu(\mathbf{2}). \tag{16.10}$$

Т.е. согласно (8.75), суммы по N одинаковым "a"-тым ферми-частицам трансформировались в суммы по занятым ими N одночастичным состояниям (8.76), (8.77), определяемым числами заполнения n_λ этих состояний.

Воспользуемся теперь вариационным принципом квантовой механики, согласно которому точное решение уравнения Шредингера для *основного состояния* E^0_N: $\widehat{H}_N|\Phi^0_N\rangle = E^0_N|\Phi^0_N\rangle$, эквивалентно минимизации функционала $\mathcal{F}[\Phi^0_N] \equiv \langle\Phi^0_N|\widehat{H}_N|\Phi^0_N\rangle$, при единственном условии $\langle\Phi^0_N|\Phi^0_N\rangle = 1$. Следующее состояние дает минимизация того же функционала $\mathcal{F}[\Phi^1_N]$ на векторах Φ^1_N, удовлетворяющих уже двум условиям: $\langle\Phi^1_N|\Phi^1_N\rangle = 1$ и $\langle\Phi^0_N|\Phi^1_N\rangle = 0$, и т.д.

На "пробных функциях" (16.4) приближения Хартри-Фока этот функционал заменяется приближенным функционалом $F[\psi_\lambda]$ (16.6)–(16.10). Так как результирующее самосогласованное поле, в конечном счете, может быть разным для разных *состояний* ψ_λ, они не являются более автоматически ортогональными, и необходимо дополнительно наложить $N+C^2_N = N(N+1)/2$ условий ортонормированности из (16.3), а вместо одного неопределенного множителя Лагранжа E^0_N точной задачи, ввести столько же независимых лагранжевых параметров приближенной задачи, как элементов соответствующей *симметричной* матрицы $\varepsilon_{\lambda\gamma} = \varepsilon_{\gamma\lambda}$, $\gamma \le \lambda$:

$$0 = \delta\big\{\mathcal{F}[\Phi^0_N] - E^0_N\langle\Phi^0_N|\Phi^0_N\rangle\big\} \mapsto \delta\Big\{F[\psi_\lambda] - \sum_{\gamma\le\lambda} n_\lambda n_\gamma \varepsilon_{\gamma\lambda}\langle\psi_\lambda|\psi_\gamma\rangle\Big\} = 0. \tag{16.11}$$

Для независимой от ψ_λ вариации (16.11) по $\delta\psi^*_\lambda$, из (16.9), (16.10) имеем:

$$\delta_{\psi^*_\lambda}\langle\gamma|\widehat{\mathrm{h}}|\nu\rangle = \delta_{\lambda\gamma}\int d^3\mathbf{1}\,\delta\psi^*_\lambda(\mathbf{1})\,\widehat{\mathrm{h}}(\mathbf{1})\,\psi_\nu(\mathbf{1}); \;\; \text{а из } \widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) = \widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{2},\mathbf{1}): \tag{16.12}$$

$$\delta_{\psi^*_\lambda}\langle\mu,\gamma|\widehat{\mathrm{W}}|\zeta,\nu\rangle = \int d^3\mathbf{1}\,\delta\psi^*_\lambda(\mathbf{1})\Big[\delta_{\lambda\mu}w_{\gamma\nu}(\mathbf{1})\psi_\zeta(\mathbf{1}) + \delta_{\lambda\gamma}w_{\mu\zeta}(\mathbf{1})\psi_\nu(\mathbf{1})\Big], \tag{16.13}$$

$$w_{\gamma\nu}(\mathbf{1}) = \int d^3\mathbf{2}\,\psi^*_\gamma(\mathbf{2})\,\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2})\,\psi_\nu(\mathbf{2}), \;\; \text{что под } \sum_\lambda n_\lambda\delta\psi^*_\lambda(\mathbf{1}) \text{ дает}: \tag{16.14}$$

$$\widehat{\mathrm{h}}(\mathbf{1})\psi_\lambda(\mathbf{1}) + \sum_\gamma\Big\{n_\gamma\Big[w_{\gamma\gamma}(\mathbf{1})\psi_\lambda(\mathbf{1}) - w_{\gamma\lambda}(\mathbf{1})\psi_\gamma(\mathbf{1})\Big] - n_\gamma\varepsilon_{\gamma\lambda}\psi_\gamma(\mathbf{1})\Big\} = 0, \tag{16.15}$$

систему нелинейных интегродифференциальных уравнений Хартри-Фока.

Если пренебречь обменным вкладом второго члена $w_{\gamma\lambda}(\mathbf{1})$ суммы по γ (16.15) при $\gamma \neq \lambda$ и неортогональностью функций ψ_λ, оставив в третьем члене этой суммы лишь условие их нормировки: $n_\gamma \varepsilon_{\gamma\lambda} \mapsto \widetilde{\varepsilon}_{(\lambda)}\delta_{\gamma\lambda}$, то придем к одночастичному уравнению Хартри (16.3) с одночастичным же гамильтонианом (16.2), но с *зависящим* от λ эффективным потенциалом:

$$\widetilde{U}(\mathbf{1}) \Rightarrow \widetilde{U}_\lambda(\mathbf{1}) = \sum_{\gamma\neq\lambda} n_\gamma w_{\gamma\gamma}(\mathbf{1}), \text{ т.к. вклад с } \gamma=\lambda \text{ все же исчезает.} \quad (16.16)$$

Решение в обоих случаях ищется итерациями: подстановка предыдущей итерации решений для ψ_λ в (16.14) и (16.16) определяет "потенциалы", с которыми решаются уже линейные уравнения (16.15) или (16.3), (16.2) для следующей итерации ψ_λ. Множители Лагранжа $\varepsilon_{\gamma\lambda}$ определяются затем ее подстановкой в $N(N+1)/2$ (или N) условий ортономированности из (16.3). Процесс продолжается до тех пор, пока итерации ψ_λ не перестанут заметно меняться, что зависит от точности "нулевой" итерации.

Несмотря на сложность системы (16.15), она допускает возможность точного решения [33]. Пусть внешнее поле $u_0(\mathbf{x})$ сводится к стенкам (6.38) $\hat{u}(\mathbf{x})$ "ящика" объемом V где находятся электроны, тогда в отсутствие взаимодействия при $\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) \Longrightarrow 0$ одночастичная волновая функция:

$$\psi_\lambda(\mathbf{x}) \mapsto \psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{x}) = \frac{e^{i(\mathbf{kx})}}{\sqrt{V}}\,\chi_\sigma, \text{ есть плоская волна: } |\lambda\rangle \mapsto |\mathbf{k},\sigma\rangle, \quad (16.17)$$

$$\text{с импульсом: } \mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}, \quad \text{и энергией: } \varepsilon_\lambda \Longrightarrow \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m. \quad (16.18)$$

Взяв **их** непосредственно в качестве пробного набора одночастичных волновых функций $\psi_\lambda(\mathbf{x})$ (16.3), (16.4) для пространственно однородной квантовой системы (15.26) с парным взаимодействием, т.к. для **них**:

$$\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) \Longrightarrow W(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2), \quad f(\mathbf{q}) = \int d^3\mathrm{x}\, W(\mathbf{x})\, e^{-i(\mathbf{qx})}, \quad \text{то имеем: } w_{\gamma\lambda}(\mathbf{1}) =$$

$$= w_{\rho\tau,\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{x}) = \langle\chi_\tau|\chi_\sigma\rangle \int d^3\mathrm{y} \frac{e^{-i(\boldsymbol{\rho}\mathbf{y})}}{\sqrt{V}} W(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \frac{e^{i(\mathbf{ky})}}{\sqrt{V}} = \delta_{\tau\sigma} \frac{e^{i(\mathbf{x},\mathbf{k}-\boldsymbol{\rho})}}{V} f(\mathbf{k}-\boldsymbol{\rho}).$$

Отсюда, для плотности $\overline{n}$ и отдельных сумм в (16.15) с числами заполнения $n_\lambda \Longrightarrow n_{\mathbf{k}\sigma}$, $n_\gamma \Longrightarrow n_{\rho\tau}$, с учетом (16.5), (16.17) находим (ср. (15.22)):

$$\sum_\gamma n_\gamma w_{\gamma\gamma}(\mathbf{1})\psi_\lambda(\mathbf{1}) \Longrightarrow \psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{x}) \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{\rho},\tau} n_{\rho\tau}\, f(0) = \psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{x})\, \overline{n}\, f(0), \quad (16.19)$$

$$\sum_\gamma n_\gamma w_{\gamma\lambda}(\mathbf{1})\psi_\gamma(\mathbf{1}) \Longrightarrow \sum_{\boldsymbol{\rho},\tau} n_{\rho\tau}\, \delta_{\tau\sigma} \frac{e^{i(\mathbf{x},\mathbf{k}-\boldsymbol{\rho})}}{V} f(\mathbf{k}-\boldsymbol{\rho})\, \chi_\tau \frac{e^{i(\boldsymbol{\rho}\mathbf{x})}}{\sqrt{V}} =$$

$$= \psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{x}) \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{\rho}} n_{\rho\sigma} f(\mathbf{k}-\boldsymbol{\rho}), \quad \text{при } \overline{n} \equiv \sum_\gamma n_\gamma |\psi_\gamma|^2 = \sum_\gamma \frac{n_\gamma}{V} = \frac{N}{V}. \quad (16.20)$$

Поскольку система пробных функций (16.17) уже ортонормирована, то в соответствии с (16.11): $n_\gamma \varepsilon_{\gamma\lambda} \mapsto \widetilde{\varepsilon}_{(\lambda)} \delta_{\gamma\lambda}$, и подстановка всего этого в (16.15) дает новые собственные значения одночастичной энергии для *одночастичных состояний* (16.17) *с тем же спином и импульсом* (16.18):

$$\widetilde{\varepsilon}_{(\lambda)} \Longrightarrow \widetilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \overline{n} f(0) - \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{\rho}} n_{\boldsymbol{\rho}\sigma} f(\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}). \tag{16.21}$$

Неизменность волновых функций $\psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{x})$ и Фурье-образ $f(\mathbf{k}-\boldsymbol{\rho})$ потенциала парного взаимодействия указывают на 1-й порядок соответствующей теории возмущений. Но для конечных систем составляющие их в этом приближении независимые квазичастицы суть точные решения (16.17), существенно отличающиеся от “затравочных” частиц идеального ферми-газа (16.18) законом дисперсии: $\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} \longmapsto \widetilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma}$ (16.21) и откликом на внешнее поле. Вклад $\overline{n} f(0)$ (16.19) отвечает виртуальному рассеянию вперед на “размазанном” по всему объему V распределении заряда всей сферы Ферми как целого, без передачи ему импульса – “без отдачи”. Однако, для дальнодействующего кулоновского взаимодействия зарядов[1]:

$$\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{1},\mathbf{2}) \Longrightarrow W(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \Longrightarrow \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}, \tag{16.22}$$

такая система будет устойчива только при введении компенсирующего фона положительного заряда. Если, не интересуясь эффектами кристаллической решетки, считать его равномерно как в плазме размазанным по всему объему V с той же, как очевидно тогда, постоянной плотностью $\overline{n}$, то рассеяние на нем даст в **энергию** (16.21) еще в точности такой же вклад с противоположным знаком: $(-1)\overline{n} f(0)$. В итоге в выражении для **нее** остается, кроме первого, лишь последний вклад (16.20), описывающий рассеяние электрона извне сферы Ферми на *отдельном* электроне внутри сферы Ферми с передачей ему импульса $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}$ в том же спиновом состоянии χ_σ и заменой их местами, т.е. обменный вклад: $p = \hbar\rho$,

$$\widetilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma} \Longrightarrow \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{\rho}} n_{\boldsymbol{\rho}\sigma} f(\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}) \Longrightarrow \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\boldsymbol{\rho}} \frac{n_{\boldsymbol{\rho}\sigma}}{|\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}|^2}, \tag{16.23}$$

$$\text{и при} \quad n_{\boldsymbol{\rho}\sigma} = \theta(p_F - p), \quad \kappa_F = \frac{p_F}{\hbar}, \quad \overline{n} \Longrightarrow 2 \int^{p_F} \frac{d^3 \mathrm{p}}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \frac{\kappa_F^3}{3\pi^2}, \tag{16.24}$$

$$\text{находим:} \quad \Pi_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{\rho}} \frac{n_{\boldsymbol{\rho}\sigma}}{|\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}|^2} \Longrightarrow \int \frac{d^3\rho}{(2\pi)^3} \frac{\theta(\kappa_F^2 - \rho^2)}{[\boldsymbol{\rho}^2 + \mathbf{k}^2 - 2(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho})]} =$$

[1] В силу СНГ $\varepsilon_p \sim \overline{n}^{2/3}$ при $|W| \sim \overline{n}^{1/3}$. Т.е. чем кулоновский газ плотнее, тем он свободнее.

$$= 2\pi \int\limits_0^{\kappa_F} \frac{\rho^2 d\rho}{(2\pi)^3} \int\limits_{-1}^{1} \frac{dc}{[\rho^2 + k^2 - 2k\rho c]} = \frac{2\pi}{(2\pi)^3 k} \int\limits_0^{\kappa_F} \rho d\rho \ln \left| \frac{k+\rho}{k-\rho} \right|, \quad \text{откуда:}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - 4\pi e^2 \Pi_{\mathbf{k}\sigma}\,, \quad \Pi_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\kappa_F}{(2\pi)^2} \left[1 + \frac{\kappa_F^2 - k^2}{2\kappa_F k} \ln \left| \frac{k+\kappa_F}{k-\kappa_F} \right| \right]. \qquad (16.25)$$

Эти выражения пригодны как при $k \geq \kappa_F$, так и при $k < \kappa_F$. Для добавки к U_0 (13.10), т.е. **полной обменной** (учти 1/2) энергии вырожденного кулоновского газа при наличии компенсирующего фона из (16.25) находим:

$$E_{\text{обм}} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \left(-4\pi e^2 \Pi_{\mathbf{k}\sigma} \right) \equiv -\frac{4\pi e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sum_{\boldsymbol{\rho}} \frac{n_{\mathbf{k}\sigma} n_{\boldsymbol{\rho}\sigma}}{|\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}|^2} \Longrightarrow \qquad (16.26)$$

$$\Longrightarrow -V 4\pi e^2 \int \frac{d^3\mathrm{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\rho}{(2\pi)^3} \frac{\theta(\kappa_F^2 - k^2)\theta(\kappa_F^2 - \rho^2)}{|\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}|^2}. \qquad (16.27)$$

Проще, однако, провести прямое вычисление этого интеграла, полагая:

$$\mathbf{k} = \mathbf{z} + \frac{\mathbf{q}}{2}, \quad \boldsymbol{\rho} = \mathbf{z} - \frac{\mathbf{q}}{2}, \quad \text{при} \quad d^3\mathrm{k}\, d^3\rho = d^3\mathrm{q}\, d^3\mathrm{z}, \quad \kappa_F = (3\pi^2 \overline{n})^{1/3}, \qquad (16.28)$$

$$\text{т.е.} \quad \Longrightarrow -\frac{V 4\pi e^2}{(2\pi)^6} \int \frac{d^3\mathrm{q}}{q^2} \int d^3\mathrm{z}\, \theta\left(\kappa_F^2 - \left(\mathbf{z} + \frac{\mathbf{q}}{2} \right)^2 \right) \theta\left(\kappa_F^2 - \left(\mathbf{z} - \frac{\mathbf{q}}{2} \right)^2 \right). \qquad (16.29)$$

Интеграл по $d^3\mathrm{z} \to \mathcal{F}(\mathbf{q}^2)$ при фиксированном $\mathbf{q}$ есть объем пересечения двух шаров радиуса κ_F разнесенных на расстояние q между центрами – как объем двух сферических сегментов высоты ξ где $q/2 \equiv h \leq \xi \leq \kappa_F$:

$$E_{\text{обм}} = -\frac{V 4\pi e^2}{(2\pi)^6} \cdot 4\pi \cdot 2 \int\limits_0^{\kappa_F} dh \cdot 2 \int\limits_h^{\kappa_F} d\xi \pi (\kappa_F^2 - \xi^2) = \; \big((\text{Рис.16.1}), (\text{Рис.16.2}) \big)$$

$$= -\frac{V e^2}{\pi^3} \int\limits_0^{\kappa_F} d\xi (\kappa_F^2 - \xi^2) \int\limits_0^{\xi} dh = -\frac{V e^2}{4\pi^3} \kappa_F^4 = -\frac{3}{4\pi} N e^2 \kappa_F. \qquad (16.30)$$

Формула (16.30) определяет также обменную энергию вырожденной электронной плазмы столь низкой температуры, что ее электронная компонента уже *полностью* вырождена, а ионная – еще нет. Заменив в (16.26), (16.27) ферми-ступеньки чисел заполнения $n_{\mathbf{k}\sigma}$ (16.24) распределениями Ферми $\ll n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \gg$ (13.2) при температуре T с учетом теоремы Паули путем дифференцирования (16.1) и $E_{\text{обм}}$ (16.27) по заряду e^2 ([6] §80):

$$\left(\frac{\partial J}{\partial e^2} \right)_{T,V,\mu} = \left\langle\!\!\left\langle \frac{\partial H}{\partial e^2} \right\rangle\!\!\right\rangle \Rightarrow \frac{1}{e^2} \left\langle\!\!\left\langle \sum_{\mathrm{a<b}} \widehat{\mathrm{W}} \right\rangle\!\!\right\rangle, \text{ убедимся, что: } -E_{\text{обм}} \Rightarrow \qquad (16.31)$$

$$\Rightarrow V 4\pi e^2 \int \frac{d^3\mathrm{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\rho}{(2\pi)^3} \frac{\ll n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \gg \ll n(\varepsilon_{\boldsymbol{\rho}}) \gg}{|\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho}|^2} = -J_{\text{обм}}(T, V, \mu) = P_{\text{обм}} V.$$

Т.е. для *слабонеидальной* вырожденной плазмы именно **обменная** энергия дает основной вклад в поправки к большому потенциалу и термодинамическим величинам идеального ферми-газа. Например, отрицательная величина обменной энергии делает выгодной параллельную ориентацию электронных спинов, что приводит к росту парамагнитной восприимчивости электронного газа (14.25) и открывает возможность перехода в ферромагнитное состояние (14.75) [49]: $\chi_T = \chi_T^0 \left[1 + 2E_{\text{обм}}/(3N\varepsilon_F)\right]^{-1}$, т.е. $\chi_T > \chi_T^0$ - восприимчивости идеального газа (14.28), т.к. $E_{\text{обм}} < 0$.

2 Статистическая модель Томаса-Ферми

Итак трансляционная симметрия (16.22) накладывает весьма жесткие ограничения на решения уравнений Хартри-Фока (16.15). В тяжелых же атомах и ионах, или для внесенного в нейтральную плазму пробного заряда наличие выделенного центра, устраняя трансляционную инвариантность, позволяет расчитывать лишь на сферическую симметрию задачи.

Если ферми-система состоит из достаточно большого числа частиц то подавляющая их часть, например, в атоме, находится в связанных состояниях с высокими квантовыми числами, имея очень малые длины волн в масштабах изменения потенциала, т.е. должна хорошо описываться квазиклассически. Поэтому можно не учитывать в (16.15) вклад обменного взаимодействия ограничившись уравнением Хартри (16.2), (16.3) с самосогласованным потенциалом (16.16), где вместо постоянных плотности $\overline{n}$ (16.20) и потенциала в (16.19), согласно (16.14), (16.22), теперь имеем в них убывающие с расстоянием $r = |\mathbf{x}|$ волновые функции связанных состояний, "оживляющие" и сам потенциал (16.16):

$$\overline{n}(\mathbf{x}) = \sum_\gamma n_\gamma \left|\psi_\gamma(\mathbf{x})\right|^2, \quad \widetilde{U}(\mathbf{x}) = \int d^3\mathrm{y}\widehat{\mathrm{W}}(\mathbf{x},\mathbf{y})\overline{n}(\mathbf{y}) \Rightarrow e^2\int d^3\mathrm{y}\frac{\overline{n}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}, \tag{16.32}$$

$$\mathcal{U}(\mathbf{x}) \equiv u_0(\mathbf{x}) + \widetilde{U}(\mathbf{x}) \equiv -\frac{Ze^2}{r} + e^2\int d^3\mathrm{y}\frac{\overline{n}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}, \tag{16.33}$$

$$\text{откуда:}\quad \boldsymbol{\nabla}^2\mathcal{U}(\mathbf{x}) \Longrightarrow 4\pi e^2\Big(Z\delta_3(\mathbf{x}) - \overline{n}(\mathbf{x})\Big), \quad \mathcal{U}(\infty) = 0. \tag{16.34}$$

Это позволяет придать идее самосогласованного поля $\widetilde{U}(\mathbf{x})$ особую форму метода Томаса-Ферми, если интересоваться не деталями, например оболочечной структуры, а лишь усредненными характеристиками, зависящими от средней плотности электронов $\overline{n}(\mathbf{x})$, которая достаточно велика всюду, кроме крайней периферической области атома (иона).

Если считать потенциал (16.33) плавной (и далее, сферически симметричной) функцией $\mathcal{U}(r)$, то квазиклассический характер движения электронов означает, что объем атома можно разбить на мАкроскопически малые ячейки, внутри каждой из которых электроны имеют свой квазиклассический *фиксированный локальный* импульс $p_F(r)$. Аналогично ящику с плоским дном (16.24), в каждой из них, в соответствии с принципом Паули, устанавливается тогда свое локальное распределение Ферми ($T=0$) с локальной плотностью $\overline{n}(r)$, но с единой для всех ячеек граничной энергией Ферми ε_F, т.к. зависимость ε_F от r привела бы к перетеканию "электронной жидкости" в область ее минимума, что противоречит стационарности состояния атома в такой "капельной" его модели:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2(r)}{2m} + \mathcal{U}(r), \tag{16.35}$$

$$\overline{n}(r) \equiv 2 \int^{p_F(r)} \frac{d^3\mathrm{p}}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \frac{p_F^3(r)}{3\pi^2\hbar^3} \Longrightarrow \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\Big(\varepsilon_F - \mathcal{U}(r)\Big)^{3/2}. \tag{16.36}$$

Подставляя это в уравнение Пуассона (16.34) придем к нелинейному уравнению самосогласования для потенциала $\mathcal{U}(r)$ (нет принципа суперпозиции):

$$\boldsymbol{\nabla}^2\mathcal{U}(\mathbf{x}) = 4\pi e^2 Z\delta_3(\mathbf{x}) - \frac{4e^2(2m)^{3/2}}{3\pi\hbar^3}\Big(\varepsilon_F - \mathcal{U}(r)\Big)^{3/2}. \tag{16.37}$$

Дельта функцию в правой части здесь можно редуцировать в граничное условие $\chi(x(r)){\to}1$, при $r\to 0$, для безразмерной функции $\chi(x)$, полагая:

$$\frac{p_F^2(r)}{2m} = \Big(\varepsilon_F - \mathcal{U}(r)\Big) \equiv \frac{Ze^2}{r}\chi(x(r)), \quad \text{для которой, при } \; r\neq 0: \tag{16.38}$$

$$-\frac{1}{r}\,\partial_r^2\Big(r\mathcal{U}(r)\Big) = 4\pi e^2\overline{n}(r) \Longrightarrow \frac{Ze^2}{r}\frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{4e^2}{3\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{r}\chi\right)^{3/2}, \tag{16.39}$$

$$\text{или, для } \; b = \frac{2^{7/3}}{(3\pi)^{2/3}}, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \;:\quad \frac{d^2\chi}{dr^2} = \left(\frac{Z}{r}\right)^{1/2}\left[\frac{b\,\chi}{a_B}\right]^{3/2}, \tag{16.40}$$

$$\text{и, при } \; r = r(x) = \frac{a_B\,x}{b\,Z^{1/3}}, \;\; \text{имеем: } \; \frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}}, \;\; x = x(r), \tag{16.41}$$

– универсальное уравнение Томаса-Ферми по безразмерной переменной x с очевидными граничными условиями и точным решением согласованным лишь с асимптотическим условием при $x\to\infty$: $(12)^2 = 144$,

$$\chi(x) \underset{x\to 0}{\longrightarrow} 1, \quad \chi(x) \underset{x\to\infty}{\longrightarrow} 0, \quad \chi_\infty(x) = \frac{A}{x^s} \Longrightarrow \frac{144}{x^3}. \tag{16.42}$$

Для положительных ионов преобладание заряда ядра $Z > N$ должно приводить к сжатию электронной оболочки, и электронная плотность будет спадаеть столь быстро, что можно говорить о граничной поверхности $r = r_0$ за которой $\overline{n}(r \geq r_0) = 0 \Leftarrow \chi(r \geq r_0)$ т.е. $\mathcal{U}(r \geq r_0) = \varepsilon_F^{(N)}$ и все N электронов находятся *под ней*, а в силу теоремы Гаусса поле *за ней* должно совпадать с кулоновским полем полного заряда иона $(Z-N)e^2$:

$$N \equiv \int^{r_0} d^3\mathrm{x}\,\overline{n}(r) = 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr \frac{Z}{4\pi r}\frac{d^2\chi}{dr^2} = Z(r\partial_r\chi - \chi)\Big|_{r=r_0} + Z\chi(0), \qquad (16.43)$$

$$\text{в силу (16.39)},\ \mathcal{E} = -\frac{\partial\mathcal{U}(r)}{\partial r}\Big|_{r=r_0} \equiv \frac{Ze^2}{r^2}(r\partial_r\chi - \chi)\Big|_{r=r_0} \Rightarrow -\frac{(Z-N)e^2}{r_0^2}, \quad (16.44)$$

$$\text{любое из этих условий дает:}\ \ (r\partial_r\chi - \chi)\Big|_{r=r_0} \Rightarrow x\chi'(x)\Big|_{x=x_0} = -\frac{Z-N}{Z}. \quad (16.45)$$

Для нейтрального атома $N = Z$, и (16.34), (16.44) означают, что и сам потенциал $\mathcal{U}(r \geq r_0) = 0$, и согласно (16.36), $\varepsilon_F^{(Z)} \equiv 0$. Поскольку по смыслу энергии Ферми $\varepsilon_\lambda < \varepsilon_F^{(Z)}$ отсюда имеем $\varepsilon_\lambda < 0$, что естественно для всех связанных состояний $|\lambda\rangle$ электронов нейтрального атома. Т.к. $\chi(x_0) = 0$, то (16.45) и (16.41) теперь означают исчезновение всех ее производных в точке $x = x_0$, что для конечных x_0 дает лишь тривиальное решение $\chi(x) \equiv 0$. Нетривиальную электронную плотность с $\chi(x)$, спадающей по закону (16.42) получим лишь приняв, что для нейтрального атома $x_0 = \infty$. В положительных ионах, напротив, имеем $\varepsilon_\lambda < \varepsilon_F^{(N)} < 0$, и соответственно конечный радиус распределения r_0 из условия (16.45).

Так что распределения заряда во всех тяжелых нейтральных атомах определяются решением универсального уравнения (16.41), (16.42) и подобны друг другу с зависящим от Z коэффициентом подобия. Так объем, внутри которого находится большинство электронов (но не все!) определяется из (16.40), (16.41), как $\ell^3 \sim r^3(x)$ при $x \sim 1$, или $\ell \sim a_B Z^{-1/3}$ и сжимается с ростом Z как $1/Z$. Соответственно для средней скорости $\overline{\mathrm{v}}$, средних кинетической $\overline{\varepsilon}_K$ и потенциальной $\overline{\varepsilon}_\Pi$ энергий и полной энергии ионизации атома $E_I \sim Z\mathcal{J}_0$ (см. (7.15)) по СНГ имеем оценки для $Z \gg 1$:

$$\overline{\mathrm{v}} = \frac{\overline{p}}{m} \sim \frac{\hbar}{m\ell} \sim \frac{\hbar Z^{1/3}}{m a_B} = \frac{e^2 Z^{1/3}}{\hbar} = \alpha c Z^{1/3},\ \ \text{при:}\ \ \alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \qquad (16.46)$$

$$\overline{\varepsilon}_K = \frac{m\overline{\mathrm{v}}^2}{2} \sim mc^2\alpha^2 Z^{2/3} \ll |\overline{\varepsilon}_\Pi| \sim \frac{Ze^2}{\ell} \sim \frac{e^2 Z^{4/3}}{a_B} = mc^2\alpha^2 Z^{4/3},\ \ \text{и} \qquad (16.47)$$

$$\text{(ср. оценки к (16.22)):}\ E_I \sim Z\mathcal{J}_0 \sim Z\,|\overline{\varepsilon}_K + \overline{\varepsilon}_\Pi| \sim Z\,|\overline{\varepsilon}_\Pi| = mc^2\alpha^2 Z^{7/3}. \quad (16.48)$$

Метод Томаса-Ферми примени́м также к системе электронов в большом объеме V при наличии компенсирующего фона $\overline{n}_0^+ = const$. *В равновесии* эта система пространственно однородна и вновь, согласно (16.36):

$$\overline{n}^-(r) \Longrightarrow \overline{n}_0^- = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{p_F}{\hbar}\right)^3 \equiv \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}\right)^{3/2} \Longleftarrow \overline{n}_0^+, \quad (m = m_e). \quad (16.49)$$

Внесем в начало координат этой квазиклассической электронной плазмы внешний точечный заряд e_0. В зависимости от знака, вблизи него возникнет облако избыточного заряда противоположного знака, связанного с увеличением или уменьшением электронной плотности. Новое, уже неоднородное пространственное распределение электронов $\overline{n}^-(r)$ будет таким, чтобы потенциал $\phi(r)$ результирующего электрического поля удовлетворял уравнениям самосогласования (16.34), (16.36) с $\mathcal{U}(r) = e\phi(r)$:

$$\boldsymbol{\nabla}^2\phi(r) \underset{r\neq 0}{\Longrightarrow} -4\pi e\left[\overline{n}^-(r) - \overline{n}_0^+\right] \Rightarrow -\frac{4e(2m)^{3/2}}{3\pi\hbar^3}\Big[(\varepsilon_F - e\phi(r))^{3/2} - \varepsilon_F^{3/2}\Big], (16.50)$$

$$\text{и, при: } \left|\frac{e\phi}{\varepsilon_F}\right| \ll 1, \quad r \neq 0: \quad \frac{1}{r}\,\partial_r^2\Big(r\phi(r)\Big) \approx \zeta^2\phi(r), \quad \text{где:} \quad (16.51)$$

$$\zeta^2 = \frac{2e^2}{\pi\varepsilon_F}\left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}\right)^{3/2} \equiv \frac{2e^2}{\pi\varepsilon_F}3\pi^2\overline{n}_0 = 3\,\frac{\omega_D^2}{v_F^2}, \quad \omega_D^2 = 4\pi\overline{n}_0\frac{e^2}{m}, \quad v_F = \frac{p_F}{m}, \quad (16.52)$$

– есть обратный дебаевский радиус экранирования ζ, дебаевская частота плазменных колебаний ω_D, и фермиевская скорость v_F соответственно. Решение уравнения (16.51) с граничными условиями (16.38), (16.42):

$$r\phi(r) \underset{r\to 0}{\Longrightarrow} e_0, \quad \text{при} \quad \frac{1}{\zeta} = \frac{v_F}{\sqrt{3}\,\omega_D} \equiv \varrho_D, \quad \phi(r) = \frac{e_0}{r}e^{-\zeta r}, \quad (16.53)$$

описывает статическое экранирование внешнего заряда e_0 в электронном газе на расстоянии ϱ_D. На это расстояние смещаются в среднем заряды e среды, чтобы вся система в целом осталась в равновесии. Из (16.53) ясно, что ϱ_D есть расстояние, на которое распространяется возмущение в электронном газе за время порядка периода плазменных колебаний $2\pi/\omega_D$.

Поскольку при высоких температурах отличие плотности $\overline{n}(r)$ от $\overline{n}_0$ дается распределением Больцмана, повторив вычисления (16.50)–(16.53), придем к такому же результату (16.53) с заменой ферми-скорости на среднеквадратичную: $v_F^2 \mapsto \langle\!\langle v^2 \rangle\!\rangle \equiv 3k_BT/m$ и $\zeta^2 \mapsto \zeta_T^2 = 4\pi\overline{n}_0 e^2/(k_BT)$, т.к. в (16.50), имеем при этом условии, что:

$$\left|\frac{e\phi}{k_BT}\right| \ll 1, \ \frac{1}{r}\partial_r^2\Big(r\phi(r)\Big) \Rightarrow -4\pi e\left[\overline{n}_0\exp\left(-\frac{e\phi(r)}{k_BT}\right) - \overline{n}_0\right] \approx \frac{m\omega_D^2}{k_BT}\phi(r) = \zeta_T^2\phi(r).$$

([6] §80, [7], [31] §70, [33], [35])

Задачи

22.1. Вывести правила сумм ТРК для "сил осцилляторов" $F_{fi}^{(x,y,z)}$ в атоме с Z электронами:

$$F_{fi}^{(x)} = \frac{2m(E_f - E_i)}{\hbar^2} \left| \left\langle i \left| \sum_{a=1}^{Z} x_a \right| i \right\rangle \right|^2, \qquad \sum_{f=1}^{\infty} F_{fi}^{(x)} = ?, \tag{16.54}$$

справедливые для любой системы, где силы зависят только от относительных расстояний между зарядами и не зависят от их относительных скоростей. Как изменятся эти правила сумм ТРК для электронов в атоме или нуклонов в ядре при учете принципа Паули ([31], [33])?

22.2. Найти правило сумм для флуктуации плотности электронов в атоме, если действующие на них силы не зависят от скоростей ([31], [33]):

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - E_0) \left| \langle n | \left(\sum_{\text{a}=1}^{Z} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{X}_\text{a})} \right) | 0 \rangle \right|^2 = ??, \text{ где: } V_Z = -\sum_{\text{a}=1}^{Z} \frac{Ze^2}{|\mathbf{X}_\text{a}|}, \tag{16.55}$$

$$\left(\widehat{H}_Z + V_Z\right) | n \rangle = E_n \, | n \rangle, \quad \widehat{H}_Z = \sum_{\text{a}=1}^{Z} \frac{\mathbf{P}_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{1=\text{a}}^{Z} \sum_{\neq \text{b}=1}^{Z} U_{\text{ab}}(\mathbf{X}_\text{a} - \mathbf{X}_\text{b}). \tag{16.56}$$

22.3. Между Z протонами и N нейтронами в ядре с $A = Z + N$ нуклонами, благодаря обмену заряженным пи- мезоном, существуют, кроме обычных, еще пространственно обменные силы, переводящие нейтрон ν в протон π и обратно действием соответствующего обменивающего оператора $\widehat{\mathcal{P}}_{\nu\pi}$. Как изменятся правила сумм ТРК (16.54) для нуклонов в ядре с учетом соответствующей добавки к Гамильтониану их взаимодействия вида (16.56) $\widehat{H}_A$, при $Z \mapsto A = Z + N$, и:

$$\Delta H_{\text{обм}} = -\sum_{\nu=1}^{N} \sum_{\pi=1}^{Z} U(r_{\nu\pi}) \widehat{\mathcal{P}}_{\nu\pi}, \;\; r_{\nu\pi}^2 = (\mathbf{x}_\nu - \mathbf{x}_\pi)^2, \text{ и если } \mathbf{R} = \frac{1}{A} \sum_{a=1}^{A} \mathbf{x}_a,$$

– оператор радиус-вектора центра масс, который не может вызывать внутренние возбуждения ядра, например, в его системе покоя ([33]), найти оператор эффективного дипольного момента ядра.

22.4. Используя модель Томаса-Ферми найти значение Z при котором в атоме начинают заполняться состояния с данным значением орбитального момента l ([31] §70, [35] §71).

22.5. Получить (16.36) непосредственно из определения (16.32) и ВКБ приближения для волновых функций нейтрального атома ([31]).

22.6. Найти нормированную функцию распределения частиц идеального вырожденного ферми-газа по относительному импульсу $\mathbf{q} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)/2$:

$$w(q) = \int \frac{d^3\mathrm{p}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathrm{p}_2}{(2\pi)^3}\, n_{\mathbf{p}1}\, n_{\mathbf{p}2}\, \delta_3\left(\mathbf{q} - \frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2}{2}\right),$$

$$w(q) = 24\frac{q^2}{p_F^3}\left(1 - \frac{3q}{2p_F} + \frac{q^2}{2p_F^2}\right), \quad \int\limits_0^{p_F} dq w(q) = 1.$$

22.7. Для системы частиц с Гамильтонианом $\widehat{H}_N$ (16.56) доказать, что уравнение непрерывности для оператора плотности тока $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ вытекает из уравнения Гейзенберга для оператора плотности числа частиц $\varrho(\mathbf{x})$:

$$\varrho(\mathbf{x}) = \sum_{\mathrm{a}=1}^{N} \delta_3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\mathrm{a}), \quad \imath\hbar\dot{\varrho}(\mathbf{x}) = \left[\varrho(\mathbf{x}), \widehat{H}_N\right], \quad \mathbf{p} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla},$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2m}\sum_{\mathrm{a}=1}^{N}\Big\{\mathbf{p}_\mathrm{a}\delta_3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\mathrm{a}) + \delta_3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\mathrm{a})\mathbf{p}_\mathrm{a}\Big\}, \quad \dot{\varrho}(\mathbf{x}) + (\boldsymbol{\nabla}_\mathbf{x} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x})) = 0.$$

22.8. Считая удельный объем одного электрона $V/N = 4\pi a^3/3$, – шаром радиуса a, найти, как функции безразмерного отношения $\rho_s = a/a_B$, характеристики вырожденного электронного газа: импульс p_F и энергию Ферми ε_F, среднюю кинетическую энергию (13.10) на один электрон $\overline{\varepsilon} = U_0/N$, и отношение к ней средней кулоновской энергии e^2/a. Как меняется это отношение, характеризующее относительное влияние кулоновского взаимодействия, с ростом плотности газа $\overline{n}$? Принять, что: $a_B = 0,53\,\mathring{A}$, где $1\,\mathring{A} = 10^{-8}$ см, откуда:

$$2 \cdot Ry = \mathcal{I}_0 = mc^2\alpha^2 = \frac{e^2}{a_B} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27,21\,\text{эВ} = 4,36 \cdot 10^{-11}\,\text{эрг}. \tag{16.57}$$

$$\kappa_F = \frac{p_F}{\hbar} = \frac{3,64}{\rho_s}\left(\mathring{A}\right)^{-1}, \quad \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{3,62}{\rho_s^2}\,Ry, \quad \frac{e^2}{a} = \frac{Ry}{\rho_s}, \tag{16.58}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{5}\varepsilon_F = \frac{2,21}{\rho_s^2}\,Ry, \quad \frac{e^2/a}{\overline{\varepsilon}} = 0,90\rho_s \sim (V/N)^{1/3} = (\overline{n})^{-1/3}. \tag{16.59}$$

Как изменятся эти оценки для d-мерного ферми-газа?

22.9. Привлекая (13.10), (16.30) к Зад. 20.10. и Зад. 22.8. для оценки проигрыша в средней кинетической энергии $\overline{\varepsilon}$ и выигрыша в обменной энергии на одну частицу $E_{\text{обм}}/N$ для нормальной и ферромагнитной фаз вырожденного ферми-газа, найти в терминах ρ_s критическую плотность для его перехода в ферромагнитное состояние:

$$\overline{\varepsilon}(p_F^{fm}) - \overline{\varepsilon}(p_F) = ??, \qquad \frac{1}{N}\left(E_{\text{обм}}(p_F^{fm}) - E_{\text{обм}}(p_F)\right) = ??$$

Что дают эти оценки для возможности ферромагнитной фазы при различных размерностях d?

22.10. Исходя из (14.73), (14.74) найти поведение восприимчивости при $T \leq T_C$. Показать, что с учетом (14.75) ее вычет в полюсе $T = T_C$ равен $1/\gamma$ для $T_C + 0$, но $1/(2\gamma)$ для $T_C - 0$, для одного и того же γ имея скачек. Следуя (14.84), показать возможность "устранения" этого скачка в модели Гейзенберга ценой "размазки" $T_C \sim \xi$ при $1 \leq \xi \leq 2$. При $T > T_C$ спины могут еще более или менее равновероятно иметь любую проекцию от 0 до S вдоль поля, т.е. в среднем $|\langle\!\langle \boldsymbol{S} \rangle\!\rangle| \simeq S/2$. Тогда как при $T < T_C$ они уже выстроены почти параллельно, т.е. $|\langle\!\langle \boldsymbol{S} \rangle\!\rangle| \simeq S$. Можно, конечно, просто *определить* T_C пределом сверху при $\xi_> = 2$.

22.11. В **приближении** Брэгга-Вильямса [5, 8, 14, 18, 20] ориентационная энергия задается <u>числом</u> **пар** параллельных спинов вдоль и против поля $N_{\pm\pm}$, и <u>числом</u> реализующихся **двумя** способами **пар** антипараллельных спинов N_{+-}, в сумме равных полному числу взаимодействующих **пар** ближайших соседей в отсутсвие у них ближнего порядка как независимости вероятностей ориентаций отдельных спинов $\mathrm{w}_\pm = N_\pm/N$:

$$N_{++} + N_{--} + N_{+-} = \frac{NZ}{2}, \quad E_{or} = -I(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) \Rightarrow -\frac{NZ}{2} I X^2,$$

$$\text{где при } \; N_+ + N_- = N: \quad \overline{N}_{\pm\pm} \approx \frac{NZ}{2}\mathrm{w}_\pm^2, \quad X = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{M}{M_0} \equiv \frac{\overline{\mathcal{M}}}{\overline{\mathcal{M}}_0},$$

есть параметр дальнего порядка при $Z \leq (N-1)$, $ZI \mapsto I^z$. Показать, что **в этом** приближении воспроизводятся все результаты теории молекулярного поля Вейсса для намагниченности, восприимчивости и теплоемкости при фазовых переходах 2-го рода.

22.12. Можно ли найти из (14.76) аналогично (15.29) энергию домена как (число взаимодействующих пар)$\times$(среднее для одной пары) $= (NZ/2)\langle\!\langle H_{12} \rangle\!\rangle$, где $\langle\!\langle .. \rangle\!\rangle = ?$?

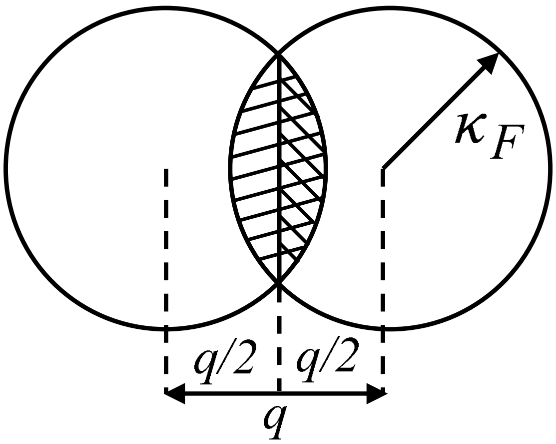

Рис. 16.1. Область интегрирования в (16.29).

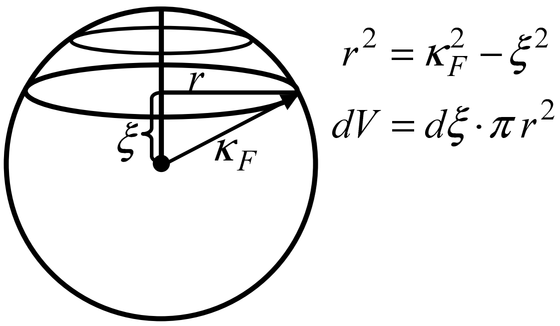

Рис. 16.2. Область интегрирования в (16.30).

Литература

[1] Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1., Т.2. М. “Наука”. 1978.

[2] Исихара А. Статистическая физика. М. “Мир”, 1973.

[3] Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М. “Мир”, 1976.

[4] Терлецкий Я.П. Статистическая физика. М. “Высшая школа”. 1973.

[5] Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М. “Наука”. 1977.

[6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Т.V, Статистическая физика. Часть 1. М. “Наука”. 1976.

[7] Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика: Т1 – Термодинамика, Т2 – Теория равновесных систем. М. “УРСС”, 2002.

[8] Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика: Т3 – Теория неравновесных систем. М. “УРСС”, 2003.

[9] Фейнман Р. Статистическая механика. М. “Мир”. 1975.

[10] Зелевинский В.Г. Квазичастицы в квантовой физике. Изд-во НГУ, Новосибирск, 1978.

[11] Павинский П.П. Введение в термодинамику и статистическую физику. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1984.

[12] Синеговский С.И. Статистическая физика равновесных систем. Изд-во ИГУ, Иркутск, 1994.

[13] Коткин Г.Л. Лекции по статистической физике. R&C Dynamics, Москва-Ижевск, 2006.

[14] Хуанг К. Статистическая механика. М. “Мир”. 1966.

[15] Гинзбург И.Ф. Введение в физику твердого тела. Часть II, Изд-во НГУ, Новосибирск, 2001.

[16] Левич В.Г. Введение в статистическую физику. М. “Наука”, 1954.

[17] Леонтович М.А. Статистическая физика. М. “Наука”, 1983.

[18] Кубо Р. Статистическая механика. М. “Мир”. 1967.

[19] Кремер Н.Ш. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: UNITY, 2000.

[20] Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М. “Наука”, 1973.

[21] Киттель Ч. Элементарная статистическая физика, М. ИЛ. 1960.

[22] Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М. “Наука”, 1977.

[23] Ландсберг П. и др. Задачи по термодинамике и статистической физике. М. “Мир”, 1972.

[24] Гречко Л.Г. и др. Сборник задач по теоретической физике. М. “Высшая школа”, 1972.

[25] Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В. Сборник задач по физике с решениями. М. Атомиздат, 1975.

[26] Кондратьев А.С., Ромков В.С. Задачи по статистической физике. М. “Высшая школа” 1992.

[27] Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Термодинамика и статистическая физика. М. МГУ. 1989.

[28] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М. “Наука”, 1982.

[29] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Т.IX, Статистическая физика. Часть 2. М. Наука, 1978.

[30] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Т.II, Теория поля. М. “Наука”, 1978.

[31] Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Т.III, Квантовая механика. М. “Наука”, 1978.

[32] Ольховский И.И. Курс теоретической механики для физиков. М. “Наука”, 1970.

[33] Зелевинский В.Г. Лекции по квантовой механике. Сибирское университетское издательство НГУ, Новосибирск 2002.

[34] Зелевинский В.Г. Квантовая Физика. Том 1. Издательство НГУ, Новосибирск 2014.

[35] Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики, Том II. М. “Наука”, 1971.

[36] Садовский М.В. Лекции по статистической физике. Изд-во УрГУ, Екатеринбург, 1999.

[37] Богодюбов Н.Н., Богодюбов Н.Н. (мл), Введение в квантовую статистическую механику. М. “Наука”, 1984.

[38] Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. М. “Наука”, 1977.

[39] Гельфер Я.М., Любошиц В.Л. Подгорецкий М.И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М. “Наука”, 1975.

[40] Фаддеев Л.Д., Якубовский О.А. Лекции по квантовой механике для студентов – математиков. Изд-во ЛГУ, Ленинград 1980.

Дополнительная литература

[41] Белокуров В.В., Тимофеевская О.Д., Хрусталев О.А. Квантовая телепортация – обыкновенное чудо. Ижевск, R&C Dynamics, 2000.

[42] Рисс Ф., Секефальви-Надь Б. Лекции по функциональному анализу. М. “Мир”, 1979.

[43] Шредингер Э. Лекции по физике. Ижевск, R&C Dynamics, 2001.

[44] Давыдов А.С. Теория твердого тела. М. “Наука”, 1976.

[45] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М. “Наука”, 1978.

[46] Давыдов А.С. Квантовая механика. М. “Наука”, 1973.

[47] Ашкрофт Н. Мермин Н. Физика твердого тела. Т1, Т2, М.”Мир”, 1979.

[48] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М. “Наука”, 1965.

[49] Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма. М. “Мир”, 1972.

[50] Вонсовский С.В. Магнетизм. М. “Наука”, 1971.

[51] Абрикосов А.А. Введение в теорию нормальных металлов. М. “Наука”, 1972.

[52] Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М. “Наука”, 1987.

[53] Хакен Х. Квантовая теория твердого тела. М. “Наука”, 1980.

[54] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Том 1. М. “Мир”, 1974.

[55] Шалимова К.В., Физика полупроводников. М. “Энергия”, 1976.

[56] Зайцев Р.А., Введение в современную статистическую физику. М. КомКнига, 2006.

[57] Оптика океана. Т.1. Сб. под ред. А.С. Монина, М. “Наука”, 1983.

[58] Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно- неоднородных средах. Т.1, Т.2, М. “Мир”, 1981.

[59] Блинников С.И. Сибирский физический журнал, N1, 1993. стр. 20-25.

[60] Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М. “Физматлит”, 2016.

[61] Gómez Nicola A. Steer D.A. Thermal bosonisation in the sine-Gordon and massive Thirring models. Prep. FT/USM/1-98, DAMTP-1998-145 (hep-ph/9810519).
V.V. Semenov, S.E. Korenblit. Finite temperature Thirring model: from linearization through canonical transformations to correct normal form of thermofield solution. [hep-th/1109.2278v1]