

А.Б. Сотский

ТЕРМОДИНАМИКА
И СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

Часть 3

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Могилев 2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«МОГИЛЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А.А. КУЛЕШОВА»

А.Б. Сотский

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Курс лекций

В трех частях

Часть 3
КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА



Могилев 2012

УДК 536.7(075.8)
ББК 22.317я73
С67

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
УО «МГУ им. А.А. Кулешова»*

Рецензенты:

кандидат физико-математических наук,
заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики
УО «МГУ им. А.А.Кулешова»
С.М. Чернов;

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры высшей математики
ГУВПО «Белорусско-Российский университет»
В.А. Карпенко

Сотский, А.Б.

С67 Термодинамика и статистическая физика: курс лекций: в 3 ч. –
Ч. 3: Квантовая статистика / А.Б. Сотский. – Могилев: УО «МГУ
им. А.А. Кулешова», 2012. – 96 с.: ил.

ISBN 978-985-480-801-7

Курс лекций предназначен для студентов всех специальностей физико-математических факультетов университетов и соответствует действующим учебным программам.

Часть 1-я вышла в издательстве УО «МГУ им. А.А. Кулешова» в 2008 году, часть 2-я в издательстве УО «МГУ им. А.А. Кулешова» в 2009 году.

**УДК 536.7(075.8)
ББК 22.317я73**

ISBN 978-985-480-801-7(ч. 3)
ISBN 978-985-480-461-3

© Сотский А.Б., 2012
© УО «МГУ им. А.А. Кулешова», 2012

Глава 6. КВАНТОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

§ 50. Квантовый статистический ансамбль

Применение теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы к различным термодинамическим системам показывает, что при низких температурах классическая статистика утрачивает применимость. Здесь достаточно вспомнить неправильную зависимость теплоемкости твердых тел от температуры, расхождение расчетных и экспериментальных данных для теплоемкости многоатомных молекул (см. § 35), известную из курса оптики ультрафиолетовую катастрофу в теории теплового излучения. Решить подобные проблемы позволяет квантовая статистика.

В классической механике состояние макроскопической системы характеризуется точкой в $6N$ -мерном фазовом Γ -пространстве координат и импульсов частиц, а временная эволюция системы описывается уравнениями Гамильтона. В квантовой механике такое описание становится невозможным, так как в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга нельзя точно определить координату и импульс частицы одновременно. Здесь состояние системы из N одинаковых частиц характеризуется комплексной волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$, где $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{i} + y_j \mathbf{j} + z_j \mathbf{k}$ – радиус-вектор j -й частицы, t – время. Волновая функция считается нормированной на единицу:

$$\int_{(r)} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1, \quad (50.1)$$

где $\mathbf{r}$ обозначает совокупность всех $3N$ пространственных координат, $d\mathbf{r}$ – элемент объема в данном $3N$ -мерном пространстве.

Эволюция состояния системы со временем описывается уравнением Шредингера

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (50.2)$$

где $\hbar = 6.6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (50.3)$$

– оператор Гамильтона, m_j – масса j -й частицы, $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ – потенциальная энергия системы,

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}.$$

Если механическая система замкнута, то оператор (50.3) не зависит от времени. В этом случае уравнение (50.2) решается в разделенных переменных:

$$\psi(r,t) = \psi_l(r) \exp\left(-\frac{2\pi i E_l t}{h}\right).$$

Здесь возможные функции $\psi_l(r)$ и значения энергии E_l находятся из задачи на собственные значения

$$\hat{H}\psi_l = E_l\psi_l, \quad (50.4)$$

где l – номер решения.

Каждой физической величине F в квантовой механике сопоставляется линейный самосопряженный оператор $\hat{F}$, действующий на волновую функцию. Задание волновой функции не эквивалентно точному заданию физической величины F . В общем случае по данной функции может быть рассчитано лишь квантово-механическое среднее значение $\langle F \rangle$ величины F по правилу

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dr, \quad (50.5)$$

где звездочка обозначает комплексное сопряжение. Только когда ψ является собственной функцией оператора $\hat{F}$ выражение (50.5) определяет точное значение F в состоянии ψ .

Состояния, которые могут быть охарактеризованы одной лишь волновой функцией $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$, называются чистыми. Нахождение такой функции предполагает задание для нее граничных условий. Однако в квантовой статистике рассматриваются системы, подверженные случайным воздействиям со стороны окружающей среды. В результате однозначно указать названные условия не удастся. В такой ситуации при рассмотрении систем, слабо взаимодействующих с окружающей средой, вводится понятие смешанного состояния системы, или квантового статистического ансамбля. Под данным ансамблем понимается полный набор собственных функций некоторого оператора и соответствующий набор вероятностей реализации этих функций. В статистической физике главный интерес представляют собственные функции оператора Гамильтона. Поэтому в дальнейшем под квантовым статистическим ансамблем мы будем понимать таблицу

$$\left. \begin{array}{cccc} \psi_0, & \psi_1, & \psi_2, & \dots \\ w_0, & w_1, & w_2, & \dots \end{array} \right\}. \quad (50.6)$$

Здесь $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ – собственные функции задачи (50.4), найденные в приближении замкнутой системы, не взаимодействующей с окружающей средой, а $w_0, w_1, w_2, \dots$ – вероятности, соответствующие функциям $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$. Указанные вероятности характеризуют взаимодействие системы с окружающей средой и удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_i w_i = 1,$$

где суммирование проводится по всем возможным квантовым состояниям системы. Среднее статистическое, или термодинамическое значение физической величины F рассчитывается по правилу

$$\bar{F} = \sum_i w_i \langle F \rangle_i = \sum_i w_i \int_{(r)} \psi_i^* \hat{F} \psi_i dr. \quad (50.7)$$

Заметим, что чистое состояние системы является частным случаем смешанного состояния, в котором одна из вероятностей в таблице (50.6) равна единице, а остальные вероятности равны нулю. В этом случае операция усреднения (50.7) эквивалентна (50.5).

Обычно ансамбль (50.6) вводится для равновесных систем. Предположим теперь, что в момент $t=0$ система находится в состоянии равновесия, но с течением времени ее равновесие может нарушаться. В этом более общем случае свойства системы описывают статистической матрицей ρ_{mn} . Эту матрицу называют также матрицей плотности. Данная матрица подчиняется уравнению

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \sum_i (\rho_{mi} H_{in} - H_{mi} \rho_{in}), \quad (50.8)$$

где

$$H_{in} = \int_{(r)} \psi_i^*(r,0) \hat{H} \psi_n(r,0) dr, \quad (50.9)$$

$\psi_i(r,0)$ – решения задачи на собственные значения (50.4) в нулевой момент времени. Среднее (термодинамическое) значение макроскопического параметра F выражается через матрицу плотности по правилу

$$\bar{F} = \sum_m \sum_n \rho_{mn} F_{mn}, \quad (50.10)$$

где

$$F_{mn} = \int_{(r)} \psi_m^*(r,0) \hat{F} \psi_n(r,0) dr, \quad (50.11)$$

причем собственные функции задачи (50.4) предполагаются ортонормированными:

$$\int_{(r)} \psi_m^*(r,0) \psi_n(r,0) dr = \delta_{mn}, \quad (50.12)$$

где δ_{mn} – символ Кронекера.

Для равновесной системы гамильтониан и статистическая матрица не зависят от времени. Поэтому согласно (50.4), (50.8), (50.9) и (50.12)

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \rho_{mn} (E_n - E_m) = 0. \quad (50.13)$$

Из (50.13) следует, что $\rho_{mn} = \rho_{mm} \delta_{mn}$. Это свойство позволяет записать (50.10) в виде

$$\bar{F} = \sum_m \rho_{mm} \langle F \rangle_m. \quad (50.14)$$

Сравнивая (50.7) и (50.14), заключаем, что $w_m = \rho_{mm}$. Таким образом, в состоянии равновесия статистическая матрица диагональна, причем ее ненулевые элементы равны вероятностям квантовых состояний равновесной системы.

Для наглядной интерпретации формулы (50.7) обратимся к приближенной модели, иллюстрируемой рис.50.1. На этом рисунке схематически представлено изменение величины $\langle F \rangle$ со временем. Предполагается,

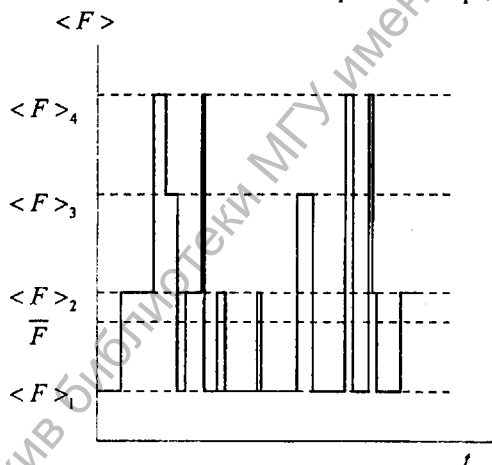


Рис. 50. 1

что в течение конечных промежутков времени квантовая система находится в чистых состояниях 1, 2, 3, 4, которым соответствуют квантовомеханические средние $\langle F \rangle_1$, $\langle F \rangle_2$, $\langle F \rangle_3$, $\langle F \rangle_4$. Переходы между этими состояниями происходят вследствие случайных воздействий на систему со стороны окружающей среды. Длительность переходов считается пренебрежимо малой.

Результатом измерения F в течение промежутка времени τ , включающем достаточно большое число переходов, изображенных на рис.50.1, будем считать среднее по времени значение величины $\langle F \rangle$:

$$\bar{F} = \sum_l w_l < F >_l, \quad (50.15)$$

где $w_l = \Delta t_l / \tau$, Δt_l – время, в течение которого в процессе измерения система находилась в l -ом квантовом состоянии. Если случайный процесс колебаний величины $< F >$ стационарен (система находится в состоянии равновесия), то величину w_l можно интерпретировать как вероятность обнаружения системы в l -ом состоянии в данный момент времени. В этом случае временное усреднение (50.15) эквивалентно усреднению по ансамблю (50.7).

Как и в классической статистике (см. § 23) временное усреднение (50.15) может быть заменено, на основании эргодической гипотезы, усреднением величины $< L >$ по ансамблю идентичных квантовых систем, рассматриваемых в один и тот же момент времени. В этом случае вероятности w_l , равные относительному числу систем в ансамбле, описываемых волновой функцией ψ_l , могут быть рассчитаны из соображений симметрии. Соответствующий подход представлен в следующем параграфе.

§ 51. Статистическое распределение для квантовых систем

Рассмотрим квантовую макроскопическую систему с фиксированным объемом V . Число частиц N в этой системе может быть переменным, если система открыта.

Пусть система находится в равновесии с термостатом. Тогда в согласии с предыдущим параграфом вычисление ее термодинамических параметров сводится к нахождению вероятностей w_{iN} реализации ее волновых функций $\psi_{iN}(r_1, r_2, \dots, r_N)$, соответствующих энергиям E_{iN} . Здесь i – комбинированный индекс, значение которого определяется всеми квантовыми числами, от которых зависит решение стационарного уравнения Шредингера (50.4) для замкнутой системы, содержащей N частиц. Таким образом, чистые состояния рассматриваемой системы определяются сочетаниями чисел i, N .

$$(51.1)$$

В дальнейшем для краткости записи каждой из пар чисел (51.1) мы будем ставить в соответствие один номер k .

В статистической физике принимается постулат, что термодинамические свойства макроскопической системы определяются только величиной ее объема и температурой термостата и не зависят от геометрических очертаний объема и физической природы термостата (см. § 2). На этом основании мы можем выбрать в качестве указанного объема куб, а в качестве термостата – ансамбль L квантовых систем, тождественных рассматриваемой системе и устремить

Введем в рассмотрение вектор X , размерность которого равна числу различных пар чисел (51.1):

$$X = (n_1, n_2, \dots). \quad (51.4)$$

Компонентами вектора (51.4) служат числа систем с каждым из конкретных сочетаний чисел (51.1). Вектор (51.4) назовем макроскопическим, или макросостоянием адиабата. Поскольку вектор (51.4) характеризуется только числами систем, находящихся в том или ином квантовом состоянии, без указания расположения этих систем в адиабате, он может быть реализован множеством физически различных способов, каждому из которых будет соответствовать своя волновая функция, описывающая адиабат. Эти способы назовем микросостояниями адиабата, соответствующими данному макросостоянию.

Из опыта известно, что при выполнении неравенств (39.1), (39.2) измеряемые в любой момент времени значения макроскопических параметров термодинамической системы пренебрежимо слабо зависят от интервала усреднения τ в (23.3), или в (50.15). Данный факт можно объяснить, допустив, что адиабат в течение промежутка времени τ находится в одном и том же макросостоянии (51.4). В этом случае набор вероятностей (51.3), ансамбль (50.6), а значит и термодинамические параметры (50.7), (50.15) в процессе измерения будут фиксированными. Такая ситуация будет сохраняться до тех пор, пока в процессе флуктуаций не изменится макросостояние (51.4). Таким образом, естественно считать, что вероятность реализации в данный момент времени ансамбля (50.6), а значит и соответствующего термодинамического состояния системы равна вероятности макросостояния (51.4).

С целью исследования указанной вероятности учтем, что макросостояние (51.4) в каждый момент времени реализуется через одно из соответствующих ему микросостояний. В статистической физике принимается постулат, что априорная (до проведения опыта) вероятность наблюдения в данный момент времени любого конкретного микросостояния адиабата одинакова для всех возможных микросостояний (этот постулат аналогичен постулату о равной вероятности всех состояний адиабата на гиперповерхности постоянной энергии, который мы рассматривали в классической статистике при обсуждении микроканонического распределения Гиббса в § 37). Тогда априорная вероятность того, что в некоторый момент времени адиабат характеризуется вектором (51.4) будет равна

$$p(X) = \frac{W(X)}{\Sigma}, \quad (51.5)$$

где $W(X)$ – число микросостояний адиабата, соответствующих данному макросостоянию X , а через Σ обозначено суммарное число микросостояний адиабата. Для вычисления вероятностей (51.3) значение константы Σ оказывается не существенным, поэтому в дальнейшем мы ограничимся исследованием функции $W(X)$. Эта функция называется термодинамической вероятностью макросостояния. Ясно, что термодинамическая вероятность отличается от математической вероятности, поскольку $W(X) \gg 1$.

Для нахождения $W(X)$ учтем, что полное число способов реализации каждого конкретного вектора X равно количеству перестановок между системами в адиабате, то есть, $L!$. Однако среди этих перестановок встречаются физически тождественные, которые соответствуют одному и тому же микросостоянию. Они достигаются, когда меняются местами системы с одинаковыми парами чисел (51.1) (рис. 51.1). Эти перестановки назовем незначимыми. Соответственно, значимыми будут те перестановки, в которых меняются местами системы с различными парами чисел (51.1). При таких перестановках будет изменяться пространственная конфигурация волновой функции всего адиабата и энергия взаимодействия между соседними системами, а значит, они приведут к различным микросостояниям. Следовательно, число микросостояний адиабата W , соответствующих данному макросостоянию, равно числу значимых перестановок систем рассматриваемого ансамбля.

Очевидно, что внутри каждой значимой перестановки можно совершить

$$\prod_{\kappa} n_{\kappa}!$$

не значимых перестановок, меняя местами тождественные друг другу системы. Тогда для полного числа перестановок получим

$$L! = W \prod_{\kappa} n_{\kappa}!.$$

Отсюда

$$W = W(X) = \frac{L!}{\prod_{\kappa} n_{\kappa}!}. \quad (51.6)$$

Под равновесным макросостоянием будем понимать такой вектор X , для которого вероятность (51.5), или число микросостояний $W(X)$ максимальны. Очевидно, что если следить за временной эволюцией адиабата, то основную часть времени он будет находиться именно в этом состоянии. Но согласно (51.5), другие макросостояния также реализуются с ненулевой вероятностью. Их можно отождествить с флуктуациями термодинамического состояния системы. Подробнее об этом будет сказано в § 54.

Итак, для вычисления равновесного вектора X мы должны найти максимум функции $W(X)$ вида (51.6) относительно компонент вектора X при упомянутых выше условиях постоянства энергии адиабата

$$E_t = \sum_{\kappa} E_{\kappa} n_{\kappa}, \quad (51.7)$$

(E_{κ} – энергия системы в состоянии, определяемом числами (51.1)), полного числа частиц в адиабате

$$N_t = \sum_{\kappa} N n_{\kappa} \quad (51.8)$$

и полного числа систем в адиабате

$$L = \sum_{\kappa} n_{\kappa}. \quad (51.9)$$

Указанная задача эквивалентна отысканию максимума логарифма $\ln[W(X)]$ при дополнительных условиях (51.7) – (51.9).

Очевидно, что в пределе (51.2) числа n_{κ} будут стремиться к бесконечности. Это позволяет рассматривать дискретные величины L и n_{κ} как непрерывные и при вычислении факториалов этих величин пользоваться формулой Стирлинга

$$K!_{K \rightarrow \infty} = K \ln K. \quad (51.10)$$

В частности, учитывая (51.6) и (51.10), имеем

$$\ln[W(X)] = L \ln L - \sum_{\kappa} n_{\kappa} \ln n_{\kappa}. \quad (51.11)$$

Для отыскания максимума функции (51.11) по переменным n_{κ} при дополнительных условиях (51.7) – (51.9) применим метод множителей Лагранжа. Этот метод сводится к отысканию безусловного экстремума функции

$$\begin{aligned} \Phi(X) = & L \ln L - \sum_{\kappa} n_{\kappa} \ln n_{\kappa} + \alpha \left(\sum_{\kappa} N n_{\kappa} - N_l \right) + \\ & + \beta \left(E_l - \sum_{\kappa} n_{\kappa} E_{\kappa} \right) + (\delta + 1) \left(\sum_{\kappa} n_{\kappa} - L \right), \end{aligned} \quad (51.12)$$

где $\alpha, \beta, \delta + 1$ – множители Лагранжа.

Рассматривая n_{κ} как непрерывные величины, дифференцируя по ним функцию (51.12) и приравнявая полученные производные к нулю, приходим к уравнениям

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_{\kappa}} = -\ln n_{\kappa} + \alpha N - \beta E_{\kappa} + \delta = 0.$$

Отсюда

$$n_{\kappa} = \exp(\alpha N - \beta E_{\kappa} + \delta), \quad (51.13)$$

где множители Лагранжа α, β, δ должны определяться из дополнительных условий (51.7) – (51.9).

В соответствии с (51.9) и (51.13)

$$\exp(\delta) = \frac{L}{\sum_{\kappa} \exp(\alpha N - \beta E_{\kappa})}.$$

В результате выражение (51.13) преобразуется к виду

$$n_{\kappa} = \frac{L \exp(\alpha N - \beta E_{\kappa})}{Q(\alpha, \beta)}, \quad (51.14)$$

где величина

$$Q(\alpha, \beta) = \sum_k \exp(\alpha N - \beta E_k) \quad (51.15)$$

называется статистической Q суммой.

Согласно (51.3) и (51.14), вероятность w_k в состоянии равновесия равна

$$w_k = \frac{n_k}{L} = \frac{\exp(\alpha N - \beta E_k)}{Q(\alpha, \beta)}. \quad (51.16)$$

В принципе, константы α и β в (51.16) могут быть найдены из дополнительных условий (51.7) и (51.8). Однако в общем случае макроскопической системы с произвольным взаимодействием между составляющими ее частицами такие вычисления практически не реализуемы, так как они требуют отыскания огромного множества решений стационарного уравнения Шредингера (50.4). Поэтому α и β принято рассматривать как феноменологические параметры и определять их из термодинамических соображений.

Чтобы выяснить термодинамический смысл α и β воспользуемся постулатом Больцмана. Этот постулат мы уже рассматривали при обсуждении микроканонического распределения Гиббса в §§ 37, 38. В квантовой статистике он записывается в виде

$$S_a = k \ln W. \quad (51.17)$$

Здесь S_a – энтропия адиабата, W – термодинамическая вероятность макросостояния адиабата, k – постоянная Больцмана. Мы еще вернемся к происхождению выражения (51.17) в § 55.

В рассматриваемой модели адиабат состоит из L одинаковых систем, каждой из которых на основании эргодической гипотезы сопоставляется один и тот же ансамбль (50.6). Это означает, что в данный момент времени все указанные системы находятся в одном и том же термодинамическом состоянии, а значит, имеют одинаковую энтропию S . Таким образом, пользуясь термодинамическим постулатом об аддитивности энтропии, для энтропии одной системы получаем

$$S = \frac{k \ln W}{L}. \quad (51.18)$$

Подставив в (51.18) значение (51.6) и приняв во внимание формулу Стирлинга (51.10), можем записать:

$$\begin{aligned} S &= \frac{k}{L} \ln \left(\frac{L!}{\prod_k n_k!} \right) = \frac{k}{L} \left[L \ln L - \sum_k n_k \ln n_k \right] = \\ &= \frac{k}{L} \left[\sum_k n_k (\ln L - \ln n_k) \right] = -k \sum_k \frac{n_k}{L} \ln \left(\frac{n_k}{L} \right) = \\ &= -k \sum_k w_k \ln w_k = -k \overline{\ln w}, \end{aligned} \quad (51.19)$$

где $\overline{\ln w}$ – среднее значение логарифма вероятности w_k .

Выражение (51.19) определяет энтропию произвольного состояния системы, находящейся в термостате. В равновесном состоянии, подставляя в (51.19) выражение (51.16), находим

$$S = -k \sum_{\kappa} w_{\kappa} \ln w_{\kappa} = k \ln Q(\alpha, \beta) - k\alpha \bar{N} + k\beta \bar{E}, \quad (51.20)$$

где средние величины

$$\bar{N} = \sum_{\kappa} N w_{\kappa}, \quad \bar{E} = \sum_{\kappa} E_{\kappa} w_{\kappa}$$

есть термодинамические число частиц и внутренняя энергия системы.

Формула (51.20) позволяет выразить константы β и α через термодинамическую температуру и химический потенциал μ , таким образом, придать термодинамический смысл распределению (51.16). Это будет показано в следующих двух параграфах.

§ 52. Квантовое каноническое распределение Гиббса

Предположим, что число частиц N в равновесной системе фиксировано, то есть, что границы объема V не проницаемы для частиц. Поскольку $N = const$, комбинированный индекс κ сейчас совпадает с квантовым числом i в (51.1), а экспонента $\exp(\alpha N)$ в выражении (51.15) выносится за знак суммы. Эта экспонента сокращается с такой же экспонентой в числителе (51.16). Формально это означает, что множитель Лагранжа α во всех соотношениях, полученных в § 51, может быть принят равным нулю. В результате формулы (51.16) и (51.20) записываются в виде

$$w_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z(\beta)}, \quad (52.1)$$

$$S = k \ln Z(\beta) + k\beta \bar{E}, \quad (52.2)$$

где величина

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (52.3)$$

называется статистической суммой. При записи (52.1), (52.3) опущен индекс N , так как N сейчас – фиксированное число.

Из вывода выражения (52.1) очевидно, что величина w_i имеет смысл вероятности реализации i -го квантового состояния системы, а не значения энергии системы E_i в этом состоянии. Поэтому если энергии n различных квантовых состояний совпадают и равны некоторому значению E_j (в этом случае говорят, что уровень энергии E_j n -кратно вырожден), то экспонента $\exp(-\beta E_j)$ в сумме (52.3) повторяется n раз.

Заметим, что средняя по распределению вероятностей (52.1) энергия равна

$$\bar{E} = \sum_i E_i w_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)},$$

или

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \quad (52.4)$$

Вычислим дифференциал энтропии (52.2) при постоянных N и V . Учитывая (52.4), имеем

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

откуда

$$(dS)_{N,V} = k\beta (d\bar{E})_{N,V}. \quad (52.5)$$

С другой стороны, в термодинамике имеет место формула (см. § 15)

$$d\bar{E} = TdS - PdV + \mu dN,$$

откуда

$$(dS)_{N,V} = \frac{(d\bar{E})_{N,V}}{T}. \quad (52.6)$$

Следовательно,

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (52.7)$$

Таким образом, параметр β однозначно выражается через температуру.

Теперь мы в состоянии установить термодинамический смысл статистической суммы $Z(\beta)$. Подставляя (52.7) в (52.2), находим

$$k \ln Z(\beta) = S - \bar{E}/T = -F/T,$$

где

$$F = -kT \ln Z = \bar{E} - TS \quad (52.8)$$

есть свободная энергия системы.

При учете (52.8) формула (52.1) приобретает вид

$$w_i = \exp\left(\frac{F - E_i}{kT}\right). \quad (52.9)$$

Это выражение называется квантовым каноническим распределением Гиббса. Оно является аналогом классического канонического распределения Гиббса (27.21).

§ 53. Большой квантовый ансамбль Гиббса

Рассмотрим теперь квантовую систему с переменным числом частиц. В этом случае формула (51.16) определяет вероятность того, что система,

находясь в состоянии равновесия, содержит N частиц и описывается волновой функцией ψ_{IN} .

Рассчитаем среднюю, то есть, термодинамическую энергию системы $\bar{E}$ и среднее число частиц в ней $\bar{N}$.

Согласно (51.16),

$$\bar{E} = \sum_{\kappa} E_{\kappa} w_{\kappa} = \frac{\sum_{\kappa} E_{\kappa} \exp(-\beta E_{\kappa} + \alpha N)}{Q(\alpha, \beta)},$$

где

$$Q(\alpha, \beta) = \sum_{\kappa} \exp(-\beta E_{\kappa} + \alpha N).$$

Следовательно,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Q(\alpha, \beta)}{\partial \beta}. \quad (53.1)$$

Аналогично

$$\bar{N} = \sum_{\kappa} N w_{\kappa} = \frac{\sum_{\kappa} N \exp(-\beta E_{\kappa} + \alpha N)}{Q(\alpha, \beta)},$$

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln Q(\alpha, \beta)}{\partial \alpha}. \quad (53.2)$$

Продифференцируем формулу для энтропии (51.20), то есть выражение

$$S = k \ln Q(\alpha, \beta) - k\alpha \bar{N} + k\beta \bar{E}.$$

Имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = -k\alpha \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} + k\beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha}, \quad (53.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = -k\alpha \frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} + k\beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}. \quad (53.4)$$

При получении (53.3) и (53.4) учтены равенства (53.1) и (53.2).

Умножая (53.3) на $d\alpha$, (53.4) – на $d\beta$ и складывая результаты, получаем

$$(dS)_V = -k\alpha (d\bar{N})_V + k\beta (d\bar{E})_V. \quad (53.5)$$

Снова вспомним термодинамическую формулу (15.2), которая при $V = \text{const}$ дает:

$$(dS)_V = -\frac{\mu}{T} (d\bar{N})_V + \frac{1}{T} (d\bar{E})_V. \quad (53.6)$$

Сравнивая (53.5) и (53.6), находим

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (53.7)$$

Подставляя (53.7) в формулу для энтропии (51.20), имеем:

$$k \ln Q = S + \frac{\mu \bar{N} - \bar{E}}{T}. \quad (53.8)$$

Здесь, согласно §15,

$$\mu \bar{N} = \bar{E} - TS + PV.$$

Следовательно, (53.8) дает:

$$k \ln Q = -\frac{\Omega}{T}, \quad (53.9)$$

где введен так называемый термодинамический Ω – потенциал, равный

$$\Omega = -PV. \quad (53.10)$$

При учете (53.7) и (53.9) для вероятности w_k вида (51.16) получаем

$$w_k = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_k}{kT}\right). \quad (53.11)$$

Здесь функция $\Omega(T, \mu)$ определяется термодинамическими параметрами T, μ и структурой энергетических уровней системы, поскольку

$$Q(T, \mu) = \sum_k \exp\left(\frac{\mu N - E_k}{kT}\right). \quad (53.12)$$

Вычислив термодинамический потенциал Ω на основании (53.9), (53.12), мы получим полное описание термодинамической системы с переменным числом частиц. Действительно, в соответствии с (53.10)

$$P = \frac{\Omega(T, V, \mu)}{V}$$

Здесь Ω зависит от V параметрически, через структуру энергетических уровней E_k . Это – термическое уравнение состояния.

Далее, согласно (53.2) и (53.9),

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (53.13)$$

Из (53.1) и (53.9) следует калорическое уравнение состояния:

$$\bar{E} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = \Omega + \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V}.$$

Здесь, в соответствии с (53.7),

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu, V} \left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V},$$

где

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\frac{\alpha}{\beta^2} = -\mu kT, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\frac{1}{k\beta^2} = -kT^2.$$

Таким образом,

$$\bar{E} = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \nu} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, \nu} = \Omega + \mu \bar{N} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, \nu}. \quad (53.14)$$

Распределение вероятностей (53.11) для равновесной квантовой системы с переменным числом частиц называется большим квантовым каноническим распределением Гиббса, или большим квантовым ансамблем Гиббса.

§ 54. Термодинамические флуктуации

Рассмотрение ансамбля квантовых систем позволяет развить теорию флуктуаций термодинамических параметров, которая не требует привлечения наглядных построений в Γ -пространстве, как это делалось в § 38. Для ее формулировки заметим, что в §§ 52, 53 мы исследовали наиболее вероятные статистические ансамбли (50.6), соответствующие равновесному макросостоянию (51.4). Однако из определения p (51.5) ясно, что эта вероятность будет отличаться от нуля и при иных макросостояниях (51.4), нежели наиболее вероятное, или равновесное. В этом случае величину p можно трактовать как априорную вероятность реализации в данный момент времени неравновесного ансамбля (50.6), в котором вероятности различных волновых функций выражаются через компоненты вектора (51.4) по формуле (51.3). При условиях (39.1), (39.2) данный ансамбль можно считать неизменным в течение времени регистрации термодинамических параметров $F_1, F_2, F_3, \dots$, значения которых однозначно определяются формулой (50.7), или

$$F_j = \sum_{\kappa} w_{\kappa} \int \psi_{\kappa}^* \hat{F}_j \psi_{\kappa} dr, \quad (54.2)$$

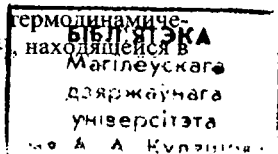
где $j=1,2,3,\dots$, $\hat{F}_j$ — оператор величины F_j . Следовательно, p имеет смысл также и вероятности значений $F_1, F_2, F_3, \dots$, причем в соответствии с (51.5) и (51.17)

$$p = \frac{1}{\Sigma} \exp \left(\frac{S_a}{k} \right). \quad (54.3)$$

Как уже отмечалось в § 51, в пределе (51.2) величины L и n_{κ} в (51.3) могут рассматриваться как непрерывные. В соответствии с (54.2) это означает и непрерывность термодинамических параметров $F_1, F_2, F_3, \dots$. Предположим, что система имеет n термодинамических степеней свободы. Выберем в качестве независимых термодинамических переменных

$$F_1, F_2, \dots, F_n. \quad (54.4)$$

Из (54.3) следует, что вероятность du того события, что термодинамическая система характеризуется точкой с координатами (54.4), находящейся в



бесконечно малом объеме $dF_1 dF_2 \dots dF_n$ пространства переменных (54.4), пропорциональна $\exp(S_a/k)$. Эта же вероятность будет, очевидно, пропорциональна и объему $dF_1 dF_2 \dots dF_n$. Таким образом,

$$d\nu(F_1, F_2, \dots, F_n) = C \exp\left(\frac{S_a}{k}\right) dF_1 dF_2 \dots dF_n, \quad (54.5)$$

где

$$C = \left[\int dF_1 \int dF_2 \dots \int dF_n \exp\left(\frac{S_a}{k}\right) \right]^{-1} \quad (54.6)$$

есть постоянная, определенная условием нормировки вероятности $d\nu$ на единицу.

Выражение (54.5) для вероятности термодинамических параметров есть ни что иное как формула Эйнштейна (38.8).

Заметим, что согласно § 51 энтропия адиабата $S_a = k \ln W$, а значит и плотность вероятности в (54.5) достигают максимумов в состоянии равновесия. Таким образом, равновесные значения параметров (54.4) являются и наиболее вероятными.

Дальнейшее построение теории флуктуаций может быть выполнено по схеме, подобной представленной в § 39. Опять рассмотрим случай моновариантных систем с $n=2$. Но сразу же оговоримся, что в § 51 было исследовано статистическое распределение для систем, имеющих фиксированный объем V и переменное число частиц N . Соответственно, формула (54.5) относится именно к таким системам. В то же время в § 39 был рассмотрен случай систем с фиксированным числом частиц и переменным объемом. Поэтому сейчас теория флуктуаций должна строиться несколько иначе. В ней в качестве независимых термодинамических переменных удобно считать флуктуирующие энергию системы E и число частиц в ней N , а не E и V , как это было в § 39.

Будем называть большую систему, полученную удалением рассматриваемой системы из адиабата, термостатом. Обозначим через N , E , $S(E, N)$ число частиц в системе, ее энергию и энтропию, а через N' , E' , $S'(E', N')$ – аналогичные величины для термостата. Пусть

$$E_i = E + E', \quad N_i = N + N', \quad (54.7)$$

где E_i и N_i – энергия и число частиц в адиабате, значения которых фиксированы. Заметим, что в силу аддитивности энтропии энтропия адиабата

$$S_a = S(E, N) + S'(E', N') = S(E, N) + S'(E_i - E, N_i - N) = S_a(E, N). \quad (54.8)$$

Пусть E и N испытывают флуктуации, то есть отклоняются от своих средних, или равновесных значений $\bar{E}$ и $\bar{N}$. Обозначим приращения этих параметров как

$$\Delta E = E - \bar{E}, \quad \Delta N = N - \bar{N}. \quad (54.9)$$

Разложим энтропию (54.8) в ряд Тейлора по степеням приращений (54.9). Считая эти приращения малыми, ограничимся в этом разложении величинами нулевого, первого и второго порядков:

$$S_a = S_a(\bar{E}, \bar{N}) + L_1(\Delta E, \Delta N) + L_2(\Delta E^2, \Delta N^2, \Delta E \Delta N), \quad (54.10)$$

где L_1 и L_2 – некоторые линейные функции указанных аргументов.

Поскольку в состоянии равновесия при $E_i = \text{const}$, $N_i = \text{const}$ энтропия адиабата достигает максимума (см. § 51), получаем:

$$L_1 = \left(\frac{\partial S_a}{\partial E} \right)_N \Delta E + \left(\frac{\partial S_a}{\partial N} \right)_E \Delta N = 0, \quad (54.11)$$

где производные вычисляются при $N = \bar{N}$, $E = \bar{E}$ и потому равны нулю.

Слагаемое L_2 в (54.10) имеет вид

$$L_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_N \Delta E^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_E \Delta N^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \Delta E \Delta N + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S'}{\partial E'^2} \right)_{N_2} \Delta E^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S'}{\partial N'^2} \right)_{E_1} \Delta N^2 + \frac{\partial^2 S'}{\partial E' \partial N'} \Delta E \Delta N, \quad (54.12)$$

где производные вычисляются при $N = \bar{N}$, $E = \bar{E}$ и учтено, что $\Delta N' = -\Delta N$, $\Delta E' = -\Delta E$. Действуя по схеме, описанной в § 39, можно показать, что три последних слагаемых в (54.12) имеют порядок $O(N/N_i)$ и поэтому пренебрежимо малы. В результате

$$L_2 = \frac{1}{2} \Delta E \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_N \Delta E + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \Delta N \right] + \frac{1}{2} \Delta N \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_E \Delta N + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \Delta E \right].$$

Поскольку система при флуктуациях может рассматриваться как равновесная в смысле, указанном в § 39, в ней, в соответствии с основным равенством термодинамики (15.2),

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

где μ и T – ее химический потенциал и температура. Тогда отклонение производной $(\partial S / \partial E)_N$ от ее равновесного значения составит

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_N \Delta E + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \Delta N = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta T}{\bar{T}^2},$$

где $\Delta T = T - \bar{T}$, $\bar{T}$ – равновесное значение температуры в системе. Аналогично

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_E \Delta N + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \Delta E = -\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{\bar{T} \Delta \mu - \bar{\mu} \Delta T}{\bar{T}^2},$$

где $\Delta \mu$ – отклонение химического потенциала μ от его равновесного значения $\bar{\mu}$. Следовательно,

$$L_2 = -\frac{\Delta E \Delta T}{2\bar{T}^2} - \frac{\Delta N(\bar{T}\Delta\mu - \bar{\mu}\Delta T)}{2\bar{T}^2}.$$

Но согласно (15.2), при $V = const$

$$\Delta E = \bar{T}\Delta S + \bar{\mu}\Delta N.$$

Поэтому

$$L_2 = -\frac{\Delta S \Delta T + \Delta\mu \Delta N}{2\bar{T}}. \quad (54.13)$$

Выразим химический потенциал в (54.13) через более удобные переменные P и T . Как следует из (15.14),

$$\Delta\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T \Delta P = -\tilde{S}\Delta T + \tilde{V}\Delta P, \quad (54.14)$$

где ΔP – отклонение давления в системе от его равновесного значения $\bar{P}$,

$$\tilde{S} = \frac{S}{N}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{N} \quad (54.15)$$

есть удельные энтропия и объем системы. Согласно определению (54.15) и условию $V = const$,

$$\Delta N = -\bar{N}\Delta\tilde{V}/\tilde{V}, \quad \Delta S = \tilde{S}\Delta N + \bar{N}\Delta\tilde{S}. \quad (54.16)$$

Подставляя (54.14) и (54.16) в (54.13), находим

$$L_2 = \frac{\bar{N}(\Delta P \Delta\tilde{V} - \Delta T \Delta\tilde{S})}{2\bar{T}}. \quad (54.17)$$

Итак, в соответствии с (54.10), (54.11) и (54.17), для экспоненциального множителя в выражении (54.5) имеем

$$\exp\left(\frac{S_e}{k}\right) = \exp\left(\frac{\bar{N}(\Delta P \Delta\tilde{V} - \Delta T \Delta\tilde{S})}{2k\bar{T}}\right) \cdot \exp\left(\frac{S_a(\bar{E}, \bar{N})}{k}\right), \quad (54.18)$$

В результате формула (54.5) для рассматриваемой системы с двумя степенями приобретает вид

$$dv = w(F_1, F_2) dF_1 dF_2 = C \exp\left[\frac{\bar{N}(\Delta P \Delta\tilde{V} - \Delta T \Delta\tilde{S})}{2k\bar{T}}\right] dF_1 dF_2, \quad (54.19)$$

где $w(F_1, F_2)$ – совместная плотность вероятности для случайных переменных F_1 и F_2 , а множитель $\exp[S_a(\bar{E}, \bar{N})/k]$ включен в нормировочную постоянную C , которая, как следует из (54.6), равна

$$C = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d(F_1) \int_{-\infty}^{\infty} d(F_2) \exp\left[\frac{\bar{N}(\Delta P \Delta\tilde{V} - \Delta T \Delta\tilde{S})}{2k\bar{T}}\right] \right\}^{-1}. \quad (54.20)$$

Здесь $\Delta F_1 = F_1 - \bar{F}_1$, $\Delta F_2 = F_2 - \bar{F}_2$, величины с чертой обозначают средние, или равновесные значения параметров, а пределы интегрирования распространены до бесконечности в предположении быстрого убывания подынтегральной функции с ростом $|\Delta F_1|$, $|\Delta F_2|$.

Формула (54.19), определяющая вероятность нахождения независимых термодинамических переменных F_1 и F_2 в интервалах $(F_1, F_1 + dF_1)$, $(F_2, F_2 + dF_2)$, может быть использована для вычисления флуктуаций основных термодинамических параметров. При этом в качестве F_1 и F_2 удобно выбирать интенсивные параметры, ибо уравнения, связывающие такие параметры с фигурирующими в показателе экспоненты $\tilde{S}$, T , $\tilde{V}$, P , предельно просты.

Положим, например, $F_1 = \tilde{V}$, $F_2 = T$. Тогда

$$\Delta \tilde{S} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T \Delta \tilde{V} + \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} \Delta T, \quad (54.21)$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_T \Delta \tilde{V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} \Delta T. \quad (54.22)$$

Из основного равенства термодинамики для систем с переменным числом частиц (15.2) и определения химического потенциала (15.13) следует, что

$$Td\tilde{S} = d\tilde{E} + Pd\tilde{V}, \quad (54.23)$$

или

$$d\tilde{E} = \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{V}} \right)_T d\tilde{V} + \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT = \left[T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T - P \right] d\tilde{V} + T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT. \quad (54.24)$$

Отсюда, учитывая равенство

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial T \partial \tilde{V}} = \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \tilde{V} \partial T},$$

находим:

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}. \quad (54.25)$$

Для вычисления производной $(\partial \tilde{S} / \partial T)_{\tilde{V}}$ в (54.21) заметим, что она является функцией интенсивных переменных и поэтому имеет одно и то же значение при рассмотрении любых равновесных процессов, протекающих как при постоянном, так и при переменном числе частиц в системе. Разделив обе части равенства Клаузиуса (8.2), справедливого при $N = \text{const}$, на NdT , получаем

$$\frac{(\delta Q)_{N,V}}{NdT} = \frac{T(dS)_{N,V}}{NdT} = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}.$$

Следовательно,

$$T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} = \tilde{C}_V, \quad (54.26)$$

где $\tilde{C}_V = (\delta Q)_{N,V} / (NdT)$ – удельная теплоемкость, определенная при фиксированном числе частиц и объеме. Подставляя (54.21), (54.22), (54.26) в (54.19) и (54.20), получаем

$$w(\tilde{V}, T) = \frac{N}{2\pi kT} \sqrt{-\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T} \frac{\tilde{C}_V}{T} \cdot \exp \left\{ \frac{N}{2kT} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T (\Delta \tilde{V})^2 - \frac{\tilde{C}_V}{T} (\Delta T)^2 \right] \right\}. \quad (54.27)$$

Здесь и далее черта над буквами опущена и подразумевается, что они обозначают средние, или равновесные величины.

Как следует из (54.27), дисперсия удельного объема

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \tilde{V}^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \tilde{V}^2 w(\tilde{V}, T) d(\Delta \tilde{V}) d(\Delta T) = \\ &= \sqrt{-\frac{N}{2\pi kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \tilde{V}^2 \exp \left[\frac{N}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T \Delta \tilde{V}^2 \right] d(\Delta \tilde{V}) = -\frac{kT}{N} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (54.28)$$

Поскольку $V = const$, выражение (54.28) может быть использовано для оценки дисперсии числа частиц в системе. Учитывая, что

$$\Delta V = \Delta(N\tilde{V}) = \tilde{V} \Delta N + N \Delta \tilde{V} = 0,$$

имеем:

$$\overline{\Delta N^2} = \frac{N^2}{\tilde{V}^2} \overline{\Delta \tilde{V}^2} = -\frac{NkT}{\tilde{V}^2} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T. \quad (54.29)$$

При рассмотрении идеального газа термическое уравнение состояния, записанное для интенсивных параметров, имеет вид $P\tilde{V} = kT$. В этом случае формула (54.29) предельно упрощается: $\overline{\Delta N^2} = N$.

Аналогичные вычисления дисперсии температуры и корреляционного момента $\overline{\Delta \tilde{V} \Delta T}$ дают:

$$\overline{\Delta T^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T^2 w(\tilde{V}, T) d(\Delta \tilde{V}) d(\Delta T) = \frac{kT^2}{N\tilde{C}_V}, \quad (54.30)$$

$$\overline{\Delta \tilde{V} \Delta T} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \tilde{V} \Delta T w(\tilde{V}, T) d(\Delta \tilde{V}) d(\Delta T) = 0. \quad (54.31)$$

Исходя из выражений (54.28) – (54.31) легко рассчитать и другие корреляционные моменты.

Рассмотрим сначала момент $\overline{\Delta F_i \Delta F_j}$, где F_i и F_j – интенсивные параметры. Пользуясь формулой

$$\Delta F_{i,j} = \left(\frac{\partial F_{i,j}}{\partial \tilde{V}}\right)_T \Delta \tilde{V} + \left(\frac{\partial F_{i,j}}{\partial T}\right)_\tilde{V} \Delta T \quad (54.32)$$

и выражениями (54.28), (54.30), (54.31), находим:

$$\overline{\Delta F_i \Delta F_j} = \frac{kT}{N} \left[\frac{T}{\tilde{C}_v} \left(\frac{\partial F_i}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial F_j}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial F_i}{\partial \tilde{V}} \right)_T \left(\frac{\partial F_j}{\partial \tilde{V}} \right)_T \right]. \quad (54.33)$$

Положим, например, в (54.33) $F_i = P$ и поочередно $F_j = P, T, \tilde{V}$. Тогда

$$\overline{\Delta P^2} = \frac{kT}{N} \left[\frac{T}{\tilde{C}_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_T \right], \quad (54.34)$$

$$\frac{\overline{\Delta T \Delta P}}{\Delta T \Delta P} = \frac{kT^2}{N \tilde{C}_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v, \quad (54.35)$$

$$\overline{\Delta \tilde{V} \Delta P} = -\frac{kT}{N}. \quad (54.36)$$

Упростим выражение (54.34). С этой целью воспользуемся стандартной формулой для теплоемкости C_p системы с фиксированным числом частиц и теоремой умножения якобианов:

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \end{aligned}$$

Отсюда

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (54.37)$$

Разделив обе части (54.37) на N , можем записать

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T, \quad (54.38)$$

где удельная теплоемкость $\tilde{C}_p = (\delta Q)_{N,p} / (NdT)$ имеет смысл, аналогичный $\tilde{C}_v$. При получении (54.38) учтено, что при $N = const$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p.$$

Подставив (54.38) в (54.34), имеем:

$$\overline{\Delta P^2} = -\frac{kT}{N} \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_T = -\frac{kT}{N} \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_T. \quad (54.39)$$

Существенно, что при вычислении корреляционных моментов для интенсивных параметров N в формуле (54.27) является фиксированным числом, и поэтому входит в конечные выражения как простой множитель. Этот же множитель может быть выделен в аналогичных выражениях, приведенных в § 39, за счет перехода в них к интенсивным параметрам при условии $N = const$. После такого преобразования корреляционные момен-

ты, найденные в настоящем параграфе и в § 39, оказываются идентичными. Например, формулы § 39 для $\overline{\Delta T^2}$, $\overline{\Delta T \Delta P}$ переходят в (54.30) и (54.35). Для $\overline{\Delta P^2}$ согласно § 39 имеем

$$\overline{\Delta P^2} = -\frac{kT}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{s}}. \quad (54.40)$$

Сравнив (54.39) и (54.40), заключаем, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_{\tilde{s}} = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

где первое равенство имеет универсальный характер, а второе справедливо только при $N = \text{const}$. Эти же соотношения могут быть получены и на основании теоремы умножения якобианов.

Другой практически важный пример расчета дисперсии интенсивного параметра был рассмотрен в § 40 при исследовании рассеяния света на флуктуациях удельного объема $\tilde{V}$ атмосферы. При этом была использована модель, в которой флуктуации $\tilde{V}$ вызывались колебаниями объема V , который занимают N молекул воздуха. Такая модель предполагает, что границы объема не проницаемы для молекул, что при рассмотрении атмосферы выглядит не вполне естественно. Более адекватной здесь представляется модель, в которой атмосфера разбита на воображаемые элементарные объемы фиксированной величины, в которые молекулы воздуха свободно входят и выходят. В этом случае флуктуации $\tilde{V}$ будут вызваны колебанием числа молекул в указанных объемах. Применение этой модели приводит к соотношениям, которые отличаются от соотношений, полученных в § 40, только заменой $\delta v^2 \rightarrow \tilde{V}^2 \overline{\Delta N^2}$, где $\overline{\Delta N^2}$ имеет вид (54.29). В результате итоговая формула для интенсивности рассеянного света (40.11) остается неизменной.

При вычислении корреляционных моментов, содержащих экстенсивные параметры, развиваемая здесь теория приводит к иным по сравнению с § 39 результатам. Здесь сказывается то, что сейчас вычисления производятся при постоянном объеме и переменном числе частиц, а в § 39 – наоборот, число частиц считалось постоянным, а объем – флуктуирующим.

Предположим, что оба параметра F_i и F_j являются экстенсивными. Они могут быть следующим образом выражены через интенсивные параметры $\tilde{F}_i$ и $\tilde{F}_j$:

$$F_i = N \tilde{F}_i, \quad F_j = N \tilde{F}_j.$$

Поэтому

$$\begin{aligned}
\overline{\Delta F_i \Delta F_j} &= \overline{(\Delta N \tilde{F}_i + N \Delta \tilde{F}_i)(\Delta N \tilde{F}_j + N \Delta \tilde{F}_j)} = \\
&= \tilde{F}_i \tilde{F}_j \overline{\Delta N^2} + N \Delta N \overline{(\tilde{F}_i \Delta \tilde{F}_j + \tilde{F}_j \Delta \tilde{F}_i)} + N^2 \overline{\Delta \tilde{F}_i \Delta \tilde{F}_j} = \\
&= \tilde{F}_i \tilde{F}_j \overline{\Delta N^2} - \frac{N^2}{\tilde{V}} (\tilde{F}_i \overline{\Delta \tilde{V} \Delta \tilde{F}_j} + \tilde{F}_j \overline{\Delta \tilde{V} \Delta \tilde{F}_i}) + N^2 \overline{\Delta \tilde{F}_i \Delta \tilde{F}_j},
\end{aligned} \quad (54.41)$$

где учтено, что при постоянном объеме $\Delta N = -N \Delta \tilde{V} / \tilde{V}$. Подставив в (54.41) значения (54.28), (54.29) и (54.32), имеем:

$$\overline{\Delta F_i \Delta F_j} = -\frac{NkT}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \left[\frac{\tilde{F}_i \tilde{F}_j}{\tilde{V}} - \frac{\partial}{\partial \tilde{V}} (\tilde{F}_i \tilde{F}_j) \right] + N^2 \overline{\Delta \tilde{F}_i \Delta \tilde{F}_j}, \quad (54.42)$$

где корреляционный момент интенсивных параметров $\overline{\Delta \tilde{F}_i \Delta \tilde{F}_j}$ может быть найден по формуле (54.33).

В качестве примера применения выражения (54.42) рассчитаем дисперсию энергии E в системе. В этом случае $F_i = F_j = E$, и согласно (54.24) – (54.26)

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P + P \right], \quad \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} \right)_P = \tilde{C}_V. \quad (54.43)$$

Подставив эти производные и $F_i = F_j = \tilde{E}$ в (54.33), получаем

$$\overline{\Delta \tilde{E}^2} = \frac{kT}{N} \left\{ \tilde{C}_V T - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P + P \right]^2 \right\}. \quad (54.44)$$

Этот результат эквивалентен установленной ранее формуле (39.16), так как получается из нее делением обеих ее частей на N^2 . Чтобы воспользоваться выражением (54.42), в нем следует положить $\tilde{F}_i = \tilde{F}_j = \tilde{E}$, $\overline{\Delta \tilde{F}_i \Delta \tilde{F}_j} = \overline{\Delta \tilde{E}^2}$. Учитывая еще раз (54.43), окончательно находим

$$\overline{\Delta E^2} = NkT \left\{ \tilde{C}_V T - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P + P - \frac{E}{\tilde{V}} \right]^2 \right\}.$$

Данное выражение согласуется с (39.16) только в пределе при $E/\tilde{V} \rightarrow 0$.

В случае, когда параметр F_i является интенсивным, а F_j – экстенсивным аналогично (54.42) получаем

$$\overline{\Delta F_i \Delta F_j} = \tilde{F}_j \frac{kT}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial F_i}{\partial \tilde{V}} \right)_T + N \overline{\Delta F_i \Delta \tilde{F}_j}, \quad (54.44)$$

где корреляционный момент интенсивных параметров $\overline{\Delta F_i \Delta \tilde{F}_j}$ может быть рассчитан по формуле (54.33).

Заметим, что в соответствии с (54.33), (54.42) и (54.44) корреляционные моменты интенсивных параметров убывают обратно пропорционально

числу частиц в системе N , корреляционные моменты экстенсивных параметров возрастают пропорционально N , а корреляционные моменты интенсивных и экстенсивных параметров от N не зависят. Этот результат совпадает с выводом, сделанным в § 39.

§ 55. Соответствие различных определений энтропии

Выше мы получили различные классические (28.10), (37.20), (38.6) и квантовые (51.17), (51.19) статистические определения энтропии. Установим соответствие этих определений между собой.

Сразу же заметим, что формулы (38.6) и (51.17), определяющие энтропию макросостояния адиабата, содержат под знаком логарифма число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Таким образом, данные выражения имеют одинаковый физический смысл. Вместе с тем, они заданы в различных представлениях. Выражение (38.6) записано в координатно-импульсном представлении, а (51.17) – в энергетическом представлении.

Сравним теперь формулы для энтропии (28.10) и (51.19). Выражение (28.10) определяет энтропию равновесной классической механической системы, содержащей фиксированное число одинаковых частиц и находящейся в термостате. Полагая элемент фазового объема $dX = h^{3N}$, заменяем в (28.10) интеграл интегральной суммой:

$$S = -k \int_{(X)} \ln [d^N w(X)] w(X) dX = -k \sum_n \ln \left[\frac{d^N}{h^{3N}} w(X_n) h^{3N} \right] w(X_n) h^{3N}. \quad (55.1)$$

Запись (55.1) означает, что мы разбили все фазовое Γ -пространство на элементарные ячейки с объемом h^{3N} , согласованным с соотношением неопределенностей Гейзенберга, при этом фазовый вектор X_n составлен из координат изображающей точки, расположенной центре n -й ячейки. Корректность замены интеграла в (55.1) на интегральную сумму объясняется тем, что при температуре, заметно отличающейся от нуля, ячейка Γ -пространства объема h^{3N} может считаться физически бесконечно малой в том смысле, что в ее пределах фазовая плотность вероятности $w(X)$ не изменяется сколько-нибудь заметно.

Произведение

$$w(X_n) h^{3N} = w[H(X_n)] h^{3N}$$

($H(X)$ – гамильтониан системы) в (55.1) есть, очевидно, вероятность того события, что изображающая точка механической системы находится в n -й элементарной ячейке фазового Γ -пространства. Поменяем теперь местами две каких-либо частицы в системе. Очевидно, что при такой перестановке мы получим новый фазовый вектор X'_n . Но перестановка в физической

системе одинаковых частиц не изменяет ее функцию Гамильтона, или энергию (см. например выражения (29.1) и (31.11)). Поэтому, учитывая (27.19), можем записать:

$$w(X'_n)h^{3N} = w[H(X'_n)]h^{3N} = w[H(X_n)]h^{3N} = w(X_n)h^{3N}. \quad (55.2)$$

Таким образом, сумма в (55.1) будет содержать два одинаковых слагаемых, соответствующих фазовым векторам X_n и X'_n . Совершая всевозможные перестановки между одинаковыми частицами, нетрудно заключить, что полное число таких слагаемых равно $N!$. В итоге выражение (55.1) может быть представлено в виде

$$S = -kN! \sum_n \ln[w(X_n)d^N] w(X_n)h^{3N}, \quad (55.3)$$

где суммирование осуществляется только по фазовым векторам, отвечающим различным значениям энергии системы $E_n = H(X_n)$.

Обратимся теперь к квантовой формуле для энтропии (51.19), которую в рассматриваемом случае системы с фиксированным числом частиц запишем в виде

$$S = -k \sum_n w_n \ln w_n, \quad (55.4)$$

где w_n есть вероятность n -го квантового состояния системы, описываемого волновой функцией ψ_n . В квазиклассическом приближении состояние ψ_n достигается при попадании изображающей точки механической системы в объем фазового пространства h^{3N} , окружающий конец вектора X_n . В силу принципа неразличимости одинаковых частиц (см. § 58), этому же состоянию соответствуют объемы фазового пространства размера h^{3N} , окружающие концы всех векторов X'_n , получаемых из вектора X_n путем перестановок фазовых переменных, отвечающих одинаковым частицам с различными номерами. Как следует из (55.2), вероятности попадания изображающей точки системы в указанные объемы равны одной и той же величине $w(X_n)h^{3N}$. Таким образом, на основании теоремы сложения вероятностей мы можем представить вероятность состояния ψ_n в форме

$$w_n = N! w(X_n)h^{3N}. \quad (55.5)$$

Подстановка (55.5) в (55.4) дает:

$$S = -kN! \sum_n \ln[w(X_n)N!h^{3N}] w(X_n)h^{3N}. \quad (55.6)$$

Выражение (55.3) содержит произвольную постоянную d (величина d постоянна в том смысле, что она не зависит от координат и импульсов частиц), введенную из соображений размерностей в § 27. В то же время квантовое определение энтропии (55.6) является однозначным. Для совпадения формул (55.3) и (55.6) следует положить

$$d = h^3 (N!)^{\frac{1}{N}}. \quad (55.7)$$

Таким образом, мы приходим к выводу об эквивалентности определенной энтропии (29.10) и (51.19).

Заметим, что формула (55.7) позволяет записать выражение (29.6) для свободной энергии классического одноатомного газа в виде

$$F = -N\theta \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \theta + \frac{3}{2} \ln(2m\pi) - 3 \ln h - \frac{\ln N!}{N} \right]. \quad (55.8)$$

При рассмотрении макроскопической системы в (55.8) можно воспользоваться уточненной формулой Стирлинга $\ln N! = N \ln N - N$. В результате

$$F = -N\theta \ln \left[\tilde{V} e^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\sqrt{2m\theta}}{h} \right)^3 \right], \quad (55.9)$$

где $\tilde{V} = V/N$. В соответствии с (55.9), энтропия газа равна

$$S = -k \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V = kN \ln \left[\tilde{V} e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\sqrt{2m\theta}}{h} \right)^3 \right]. \quad (55.10)$$

Из (55.9) и (55.10) следует, что F и S являются экстенсивными параметрами, в полном согласии термодинамикой. Этот результат достигнут за счет выбора постоянной d из условия (55.7), согласно которому d зависит от числа частиц в системе.

В § 5 была получена термодинамическая формула (5.17) для энтропии моля идеального газа, которая содержала неопределенную постоянную $\bar{S}$. Сейчас значение $\bar{S}$ для одноатомного идеального газа может быть найдено из (55.10). Действительно, в силу аддитивности энтропии, при рассмотрении газа, содержащего N частиц, выражение (5.17) имеет вид

$$S = kN \left[\ln \left(\tilde{V} T^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(kN_0^{\frac{5}{2}} \right) + \frac{\bar{S}}{R} \right], \quad (55.11)$$

где N_0 — число Авогадро. При записи (55.11) учтено, что для рассматриваемого газа $\gamma = C_p / C_v = 5/2$. Сравнивая (55.10) и (55.11), имеем:

$$\bar{S} = R \ln \left[\left(\frac{e}{N_0} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\sqrt{2m\pi}}{h} \right)^3 \right].$$

В завершение параграфа заметим, что классическая формула для энтропии (28.10) была выведена в § 28 на основании основного равенства термодинамики. Там же была конкретизирована постоянная Больцмана k путем рассмотрения идеального газа. Следовательно, мы могли бы сразу записать выражение для энтропии системы в термостате (51.19), пользуясь результатами классической статистики и квазиклассическим приближением. Далее, выполнив в (51.19) преобразования в обратном порядке, мы пришли бы к формуле для энтропии адиабата (51.17). Отсюда следует, что

постоянная k в (37.20) и (51.17) есть именно постоянная Больцмана, хотя в §§37 и 51 ее значение постулировалось без вывода.

Однако не следует думать, что постулат Больцмана (51.17) является следствием выражения для энтропии (28.10) при надлежащем определении входящей в него постоянной d , поскольку данное выражение было записано только для равновесных систем с фиксированным числом частиц, а постулат Больцмана вводится как для равновесных, так и для неравновесных систем, число частиц в которых к тому же может быть переменным. Этот постулат служит своеобразным мостом, связывающим статистическую физику и термодинамику, поскольку он позволяет ввести в статистические распределения термодинамические параметры. Его корректность подтверждается тем, что все вытекающие из него результаты блестяще совпадают с опытом, причем совпадение имеет место как для вычисляемых термодинамических параметров, так и для их флуктуаций.

Итак, мы имеем две статистических формулы для энтропии: (51.17) и (51.19). Их несовпадение, согласно рассмотренному выше выводу (51.19), объясняется тем, что они относятся к разным системам. Формула Больцмана (51.17), или (37.20) дает энтропию системы с фиксированной энергией, а формула Гиббса (51.19), или (28.10) дает энтропию системы в термостате, энергия которой может принимать различные значения.

§ 56. Некоторые следствия квантового канонического распределения Гиббса

Следствие 1. Третье начало термодинамики (принцип Нернста).

Третье начало термодинамики утверждает, что энтропия любой однородной равновесной системы при $T \rightarrow 0$ приближается к некоторому постоянному значению, которое может быть принято равным нулю.

Данное утверждение может быть обосновано при помощи канонического распределения Гиббса. Действительно, предположим, что уровни энергии системы, находящейся в термостате, не вырождены, то есть, что различные волновые функции отвечают различным энергиям. Это допущение оправдано, например, в том случае, когда система находится в магнитном поле (например, в магнитном поле земли). Тогда энергии E_i , соответствующие различным номерам i в распределении Гиббса (52.1), будут различны. Пусть номер $i=0$ относится к основному квантовому состоянию, энергия которого минимальна. Тогда $E_i > E_0$ при любом $i > 0$. В результате для вероятности состояния с номером i из (52.1) получим

$$\lim_{T \rightarrow 0} w_i = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\exp[(E_0 - E_i)/(kT)]}{1 + \sum_{j>0} \exp[(E_0 - E_j)/(kT)]} = \begin{cases} 1 & \text{при } i=0 \\ 0 & \text{при } i>0 \end{cases}. \quad (56.1)$$

Подстановка (56.1) в (51.19) дает:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = -k \sum_{i \geq 0} \lim_{T \rightarrow 0} w_i \ln w_i = 0, \quad (56.2)$$

так как при $i = 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} w_0 \ln w_0 = 1 \cdot \ln 1 = 0,$$

а при $i > 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} w_i \ln w_i = \lim_{w_i \rightarrow 0} w_i \ln w_i = 0.$$

Принцип Нернста называют еще принципом недостижимости абсолютного нуля температуры. Действительно, пусть некоторое тело охлаждено до температуры $T = 0$. Используем его в качестве холодильника в цикле Карно (рис. 56.1).

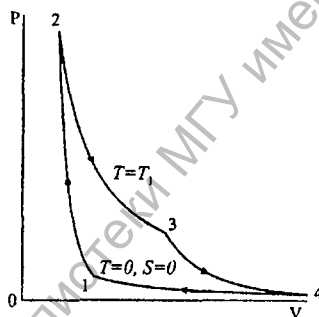


Рис. 56.1

Если температура нагревателя $T_1 \neq 0$, то изменение энтропии рабочего тела двигателя за цикл составит:

$$\oint dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T_1} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 dS = 0. \quad (56.3)$$

Равенство нулю в (56.3) объясняется тем, что интеграл от дифференциала любой функции состояния системы, к которым относится и энтропия, вдоль замкнутого контура равен нулю. Первое и третье слагаемые в (56.3) равны нулю, так как на адиабатах $\delta Q \equiv 0$. Четвертое слагаемое в (56.3) также дает ноль в силу (56.2). Следовательно,

$$\int_2^3 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Вытекающее отсюда равенство $Q_1 = 0$ означает, что рабочему телу нельзя сообщить тепло. Данный результат, лишен физического смысла. Он явился

следствием допущения о нулевой температуре холодильника, которое, таким образом, не справедливо.

Еще одним следствием принципа Нернста является равенство нулю теплоемкости C любого тела в пределе при $T \rightarrow 0$. Для обоснования этого утверждения необходимо сделать допущение, что при $T \rightarrow 0$ функция $S(T)$ имеет конечную производную. Тогда

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = \lim_{T \rightarrow 0} T \frac{dS}{dT} = 0. \quad (56.4)$$

Закон (56.4) до сих пор подтверждался экспериментально для любых тел. Подобные эксперименты и привели Нернста к формулировке третьего начала термодинамики.

Следствие 2. Средняя энергия простейших квантовых систем.

Среднюю энергию $\bar{E}$ любой равновесной квантовой системы с фиксированным числом частиц, находящейся в термостате, можно рассчитать на основании уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\bar{E} = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (56.5)$$

Подставив в (56.5) формулу для свободной энергии $F = -kT \ln Z$ (см. (52.8)), получаем

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (56.6)$$

Найдем среднюю энергию гармонического осциллятора. Под гармоническим осциллятором будем понимать точечную частицу массы m , совершающую одномерные колебания под действием квазиупругой силы с коэффициентом k около своего положения равновесия. Модель такого осциллятора применима, например, к описанию колебаний двухатомной молекулы. Как известно из механики, в этом случае m имеет смысл приведенной массы

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

где m_1 и m_2 — массы атомов, составляющих молекулу.

В соответствии с квантовой механикой, энергетический спектр гармонического осциллятора дается формулой

$$E_i^{(v)} = h\nu \left(i + \frac{1}{2} \right), \quad (56.7)$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$, $\nu = (2\pi)^{-1} \sqrt{k/m}$ — собственная частота классического осциллятора. Согласно (52.3) и (56.7), статистическая сумма для осциллятора равна

$$Z_v = \sum_{i=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{h\nu(i+0.5)}{kT} \right] = \exp \left(-\frac{h\nu}{2kT} \right) \sum_{i=0}^{\infty} \left[\exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right]^i$$

Сюда входит сумма членов геометрической прогрессии

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^i = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}.$$

Таким образом,

$$Z_\nu = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}. \quad (56.8)$$

Подставив (56.8) в (56.6), находим среднюю энергию осциллятора в виде

$$\bar{E}_\nu = \frac{kT_c^{(\nu)}}{2} + \frac{kT_c^{(\nu)}}{\exp\left(\frac{T_c^{(\nu)}}{T}\right) - 1}, \quad (56.9)$$

где

$$T_c^{(\nu)} = \frac{E_1^{(\nu)} - E_0^{(\nu)}}{k} = \frac{h\nu}{k}$$

есть так называемая характеристическая температура колебательного движения. Полученный результат существенно отличается от классической формулы $\bar{E}_\nu = kT$. Только при высоких температурах, когда $T \gg T_c^{(\nu)}$, мы имеем $\exp(T_c^{(\nu)}/T) \approx 1 + T_c^{(\nu)}/T$,

$$\bar{E}_\nu \approx 0.5kT_c^{(\nu)} + kT \approx kT. \quad (56.10)$$

В противоположном пределе, т.е. при $T \rightarrow 0$, выполняется неравенство $T_c^{(\nu)}/T \gg 1$. Оно приводит к формуле, не имеющей классического аналога:

$$\bar{E}_\nu \approx \frac{kT_c^{(\nu)}}{2} + kT_c^{(\nu)} \exp\left(-\frac{T_c^{(\nu)}}{T}\right). \quad (56.11)$$

Последнее слагаемое в (56.9) является экспоненциально малым. Оно сохранено для оценки температурной зависимости теплоемкости системы, состоящей из N одинаковых невзаимодействующих осцилляторов при $T \rightarrow 0$:

$$C_\nu = N \frac{\partial \bar{E}_\nu}{\partial T} = Nk \left(\frac{T_c^{(\nu)}}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{T_c^{(\nu)}}{T}\right) \rightarrow 0 \quad \text{при } T \rightarrow 0, \quad (56.12)$$

в полном согласии с теоремой Нернста.

Рассчитаем теперь среднюю энергию ротатора $\bar{E}_r$. Под ротатором будем понимать точечную частицу массы m ,двигающуюся по поверхности сферы радиуса r . Момент инерции ротатора $J = mr^2$. Модель ротатора применима, например, к описанию вращения двухатомной молекулы, атомы которой находятся на расстоянии r друг от друга. В этом случае m имеет смысл определенной выше приведенной массы.

В соответствии с квантовой механикой энергия ротатора может принимать значения

$$E_j^{(r)} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 J}, \quad (56.13)$$

где $j = 0, 1, 2, \dots$. Известно, что каждому из значений $E_j^{(r)}$ соответствует $2j+1$ различных волновых функций, то есть, уровни энергии (56.13) являются $2j+1$ -кратно вырожденными. В результате всякая из экспонент в статистической сумме (52.3), содержащая энергию $E_j^{(r)}$, повторяется $2j+1$ раз. Таким образом, эта сумма равна

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[\frac{-0.5 j(j+1) T_c^{(r)}}{T} \right], \quad (56.14)$$

где

$$T_c^{(r)} = \frac{E_1^{(r)} - E_0^{(r)}}{k} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 Jk}$$

есть так называемая характеристическая температура вращательного движения.

Ряд (56.14) в аналитическом виде не суммируется. Поэтому выполним его исследование в предельных случаях высоких и низких температур.

При высоких температурах ($T \gg T_c^{(r)}$) слагаемые ряда (56.14) возрастают при увеличении номера j вплоть до $j = 0.5T/T_c^{(r)}$. В результате основной вклад в сумму (56.14) дают слагаемые с номерами $j \gg 1$. Они являются квазинепрерывными функциями j . Поэтому сумма (56.14) допускает замену на интеграл:

$$Z_r = \int_0^{\infty} (2j+1) \exp \left[\frac{-0.5 j(j+1) T_c^{(r)}}{T} \right] dj = \int_0^{\infty} \exp \left[\frac{-0.5 x T_c^{(r)}}{T} \right] dx = \frac{2T}{T_c^{(r)}}, \quad (56.15)$$

где использована замена переменной интегрирования $x = j(j+1)$. Подстановка статистической суммы (56.15) в (56.6) дает классический результат для средней энергии жесткого ротатора с двумя степенями свободы:

$$\bar{E}_r = kT. \quad (56.16)$$

В противоположном пределе низких температур ($T \ll T_c^{(r)}$) члены ряда (56.14) экспоненциально убывают при увеличении номера j . Поэтому для оценки данного ряда в нем достаточно удержать только два первых слагаемых. Отсюда

$$Z_r = 1 + 3 \exp \left(-\frac{T_c^{(r)}}{T} \right),$$

и в соответствии с (56.6)

$$\bar{E}_r = 3kT_c^{(r)} \exp\left(-\frac{T_c^{(r)}}{T}\right). \quad (56.17)$$

Сейчас оценка низкотемпературной теплоемкости, аналогичная оценке (56.12), имеет вид

$$C_v = N \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{T_c^{(r)}}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{T_c^{(r)}}{T}\right) \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (56.18)$$

Наконец рассчитаем среднюю энергию поступательного движения частицы. Пусть точечная частица массы m летает в макроскопическом объеме, представляющем собой куб с ребром L . Если внешние силовые поля отсутствуют, а стенки объема не проницаемы для частицы, то ее энергия может принимать значения (см. § 59)

$$E_\mu^{(m)} = \frac{(i^2 + j^2 + l^2)h^2}{8mL^2}, \quad (56.19)$$

где $i, j, l = 1, 2, \dots$. Определив характеристическую температуру поступательного движения по формуле

$$T_c^{(m)} = \frac{h^2}{8mL^2k} \quad (56.20)$$

и подставив (56.19) в (52.3), для статистической суммы поступательного движения имеем:

$$Z_m = \sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{i^2 T_c^{(m)}}{T}\right) \sum_{j=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{j^2 T_c^{(m)}}{T}\right) \sum_{l=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{l^2 T_c^{(m)}}{T}\right). \quad (56.21)$$

Теперь заметим, что характеристическая температура $T_c^{(m)}$ обычно чрезвычайно мала (даже для такой легкой частицы как электрон подстановка в формулу (56.20) значения $L = 1 \text{ см}$ приводит к $T_c^{(m)} \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ К}$). В результате при любых технически достижимых значениях температуры T подавляющий вклад в статистическую сумму (56.21) дают слагаемые с номерами $i \gg 1, j \gg 1, l \gg 1$. Отсюда следует, что каждая из трех сумм в (56.21) может быть рассмотрена как квадратурная формула для интеграла

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-x^2 \frac{T_c^{(m)}}{T}\right) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T_c^{(m)}}{T}},$$

так что

$$Z_m = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{T_c^{(m)}} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}. \quad (56.22)$$

Подставив (56.22) в (56.6), заключаем, что средняя энергия поступательного движения частицы

$$\bar{E}_m = \frac{3}{2} kT. \quad (56.23)$$

Этот результат не отличается от классического. Таким образом, поступательное движение точечной частицы в макроскопическом объеме происходит по законам классической механики.

Следствие 3. Температурная зависимость теплоемкости двухатомного идеального газа.

Пусть в объеме V при температуре T находится равновесный идеальный газ, состоящий из N одинаковых двухатомных молекул. Термин «идеальный газ» означает, что энергия взаимодействия молекул газа пренебрежимо мала по сравнению с их собственной энергией. В этом случае термодинамическая энергия газа равна

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^N \bar{E}_i = N\bar{E}_1,$$

где E_i – энергия i -й молекулы, а черта означает усреднение по каноническому распределению Гиббса. Таким образом, расчет теплоемкости рассматриваемого газа

$$C_V = N \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (56.24)$$

сводится к отысканию функции $\bar{E}_1(T)$.

Основу для такого расчета составляет представление

$$E_i = E_n^{(e)} + E_l^{(v)} + E_j^{(r)} + E_\mu^{(m)}. \quad (56.25)$$

Здесь $E_n^{(e)}$ ($n=0,1,\dots$) – энергия n -го квантового состояния системы электронов, входящих в состав молекулы, $E_l^{(v)}$ ($l=0,1,\dots$) – энергия l -го колебательного состояния молекулы (речь идет о колебаниях молекулы вдоль оси, соединяющей ее атомы), $E_j^{(r)}$ ($j=0,1,\dots$) – энергия j -го вращательно-го состояния молекулы, $E_\mu^{(m)}$ – энергия μ -го состояния поступательного движения молекулы.

Выражение (56.25) является приближенным. К нему приводит решение стационарного уравнения Шредингера в так называемом адиабатическом приближении. Данное приближение оправдано, если

$$T_c^{(e)} \gg T_c^{(v)} \gg T_c^{(r)} \gg T_c^{(m)}, \quad (56.26)$$

где

$$T_c^{(e)} = \frac{E_1^{(e)} - E_0^{(e)}}{k}$$

есть так называемая характеристическая температура электронных переходов. Условия (56.26) с большим запасом выполняются для большинства известных двухатомных молекул.

На основании (52.1) и (56.25) можем записать:

$$w_i = w_n^{(e)} w_l^{(v)} w_j^{(r)} w_\mu^{(m)}, \quad (56.27)$$

где

$$w_n^{(e)} = \frac{1}{Z_e} \exp\left(-\frac{E_n^{(e)}}{kT}\right), \quad Z_e = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(e)}}{kT}\right), \quad (56.28)$$

$$w_i^{(v)} = \frac{1}{Z_v} \exp\left(-\frac{E_i^{(v)}}{kT}\right), \quad Z_v = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i^{(v)}}{kT}\right), \quad (56.29)$$

$$w_j^{(r)} = \frac{1}{Z_r} \exp\left(-\frac{E_j^{(r)}}{kT}\right), \quad Z_r = \sum_j \exp\left(-\frac{E_j^{(r)}}{kT}\right), \quad (56.30)$$

$$w_\mu^{(m)} = \frac{1}{Z_m} \exp\left(-\frac{E_\mu^{(m)}}{kT}\right), \quad Z_m = \sum_\mu \exp\left(-\frac{E_\mu^{(m)}}{kT}\right). \quad (56.31)$$

Поскольку статистическая сумма для отдельной молекулы

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \sum_n \sum_i \sum_j \sum_\mu \exp\left(-\frac{E_n^{(e)} + E_i^{(v)} + E_j^{(r)} + E_\mu^{(m)}}{kT}\right) = Z_e Z_v Z_r Z_m,$$

из (56.6) и (56.24) заключаем, что

$$\bar{E}_i = \bar{E}_e + \bar{E}_v + \bar{E}_r + \bar{E}_m, \quad (56.32)$$

$$C_v = N \frac{\partial \bar{E}_e}{\partial T} + N \frac{\partial \bar{E}_v}{\partial T} + N \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial T} + N \frac{\partial \bar{E}_m}{\partial T}, \quad (56.33)$$

где средние энергии $\bar{E}_e, \bar{E}_v, \bar{E}_r, \bar{E}_m$ выражаются через статистические суммы Z_e, Z_v, Z_r, Z_m по формуле (56.6).

Правую часть выражения (56.27) можно толковать как произведение вероятностей для различных состояний электронного, колебательного, вращательного и поступательного движений молекулы. В согласии с теоремой умножения вероятностей запись (56.27) означает, что указанные типы движений статистически не зависимы. Этот результат явился следствием приближения (56.25).

Функции $\bar{E}_v(T), \bar{E}_r(T), \bar{E}_m(T)$ исследованы выше. Рассмотрим теперь вклад в теплоемкость газа энергии $\bar{E}_e$. Ввиду малости массы электрона, характеристическая температура $T_e^{(e)}$ обычно составляет десятки тысяч градусов. При таких температурах газ двухатомных молекул превращается в плазму. Поэтому такой газ существует только при температурах $T \ll T_e^{(e)}$. Учитывая последнее неравенство, из (56.28) находим:

$$Z_e \approx \exp\left(-\frac{E_0^{(e)}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1^{(e)}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0^{(e)}}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{T_e^{(e)}}{T}\right)\right],$$

$$w_0^{(e)} \approx 1, \quad w_1^{(e)} \approx \exp\left(-\frac{T_e^{(e)}}{T}\right) \rightarrow 0, \quad w_1^{(e)} \gg w_2^{(e)} \gg w_3^{(e)} \gg \dots$$

$$\bar{E}_e \approx kT^2 \frac{\partial \ln Z_e}{\partial T} \approx E_0^{(e)} + kT_e^{(e)} \exp\left(-\frac{T_e^{(e)}}{T}\right). \quad (56.34)$$

Данные соотношения означают, что вероятность теплового возбуждения высших электронных состояний молекулы экспоненциально мала. В результате средняя энергия электронного облака молекулы почти не отличается от энергии основного состояния $E_0^{(e)}$. Но $E_0^{(e)}$ не зависит от температуры. Поэтому из (56.34) следует, что

$$\frac{\partial \bar{E}_e}{\partial T} = k \left(\frac{T_c^{(e)}}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{T_c^{(e)}}{T} \right) \rightarrow 0, \quad (56.35)$$

иными словами, вклад движения электронов молекулы в теплоемкость (56.33) всегда оказывается пренебрежимо малым.

Пусть температура находится в диапазоне $T_c^{(v)} \ll T \ll T_c^{(e)}$. Согласно (56.10), (56.16), (56.23) и (56.33) в этом случае имеет место формула

$$C_v = \frac{7}{2} Nk, \quad (56.36)$$

которая может быть получена и на основании классической теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

В диапазоне более низких температур $T_c^{(r)} \ll T \ll T_c^{(v)}$ по-прежнему $\bar{E}_e = E_0^{(e)}$, а средние энергии вращательного и поступательного движений молекулы даются классическими формулами (56.16) и (56.23). Для колебательного движения из (56.7), (56.8), (56.29) находим:

$$Z_v = \exp \left(-\frac{T_c^{(v)}}{2T} \right), \quad w_0^{(v)} = 1, \quad w_1^{(v)} \approx \exp \left(-\frac{T_c^{(v)}}{2T} \right) \rightarrow 0, \quad w_1^{(v)} \gg w_2^{(v)} \gg w_3^{(v)} \gg \dots,$$

то есть, вероятность возбужденных колебательных состояний молекулы экспоненциально мала. Соответственно, $\bar{E}_v \approx 0.5kT_c^{(v)}$, а вклад колебательного движения молекул в теплоемкость газа может быть оценен по формуле (56.12). Этот вклад близок к нулю. Таким образом, из (56.16), (56.23), (56.33) следует, что в рассмотренном диапазоне температур

$$C_v = \frac{5}{2} Nk. \quad (56.37)$$

Данная теплоемкость соответствует классической модели молекулы в виде жесткого ротатора с пятью степенями свободы.

По мере дальнейшего понижения температуры будет выполнено неравенство $T_c^{(m)} \ll T \ll T_c^{(r)}$. Очевидно, что в этом диапазоне температур

$$\bar{E}_e = E_0^{(e)}, \quad \bar{E}_v = \frac{kT_c^{(v)}}{2}, \quad \frac{\partial \bar{E}_e}{\partial T} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial \bar{E}_v}{\partial T} \rightarrow 0. \quad (56.38)$$

Кроме того, согласно (56.13), (56.14), (56.30)

$$Z_r \approx 1, \quad w_0^{(r)} = 1, \quad w_1^{(r)} \approx \exp \left(-\frac{T_c^{(r)}}{T} \right) \rightarrow 0, \quad w_1^{(r)} \gg w_2^{(r)} \gg w_3^{(r)} \gg \dots$$

где $w_1^{(r)}$ — вероятность любого из трех возможных состояний ротатора, соответствующих квантовому числу $j=1$. Следовательно, в рассматриваемом температурном интервале вероятности возбужденных электронных, колебательных и вращательных состояний молекулы близки к нулю. Согласно (56.18), производная $\partial \bar{E}_r / \partial T$ также близка к нулю. Учитывая еще (56.38), а также (56.23), (56.33), заключаем, что сейчас теплоемкость газа дается выражением

$$C_V = \frac{3}{2} Nk, \quad (56.39)$$

то есть совпадает с теплоемкостью классического одноатомного идеального газа.

Изложенные соображения позволяют начертить примерный график зависимости теплоемкости двухатомного идеального газа от температуры, представленный на рис. 56.2. Как видно из данного рисунка, рассматриваемая теплоемкость убывает по мере понижения температуры. При этом в зависимости $C_V(T)$ можно выделить три платообразных участка, соответствующих теплоемкостям (56.36), (56.37) и (56.39). Подобные зависимости действительно наблюдаются экспериментально.

Заметим, что переходы между платообразными участками графика на рис. 56.2 по мере понижения температуры можно образно трактовать как последовательное «вымерзание» колебательной и вращательной степеней свободы двухатомной молекулы. Представление о порядках величин характеристических температур, при которых происходит это «вымерзание», дают следующие данные, относящиеся к молекуле кислорода O_2 :

$$T_c^{(r)} = 2.1 K, \quad T_c^{(v)} = 2240 K, \quad T_c^{(e)} > 10^4 K.$$

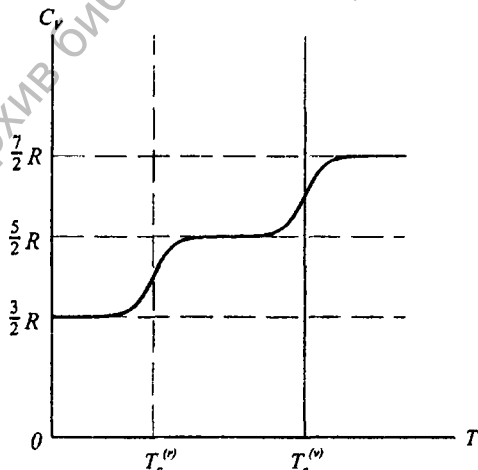


Рис. 56.2

Заметим еще, что в соответствии с теоремой Нернста, при $T \rightarrow 0$ теплоемкость C_V должна стремиться к нулю, а не к $1.5Nk$, как это дает рассмотренная теория. Согласно (56.6) и (56.21), наблюдать указанный спад теплоемкости можно лишь при условии, что поступательное движение молекул станет существенно квантовым, т.е. при температурах $T \leq T_c^{(m)}$. Но по представленной выше оценке указанное неравенство технически не достижимо. Кроме того, при температурах, гораздо более высоких, чем $T_c^{(m)}$, происходит сжижение газов двухатомных молекул, соответственно рассмотренная теория теряет свою применимость.

§ 57. Теплоемкость твердого тела

В § 35 было установлено, что в рамках классической статистики теплоемкость моля любого твердого тела

$$C_V = 3R. \quad (57.1)$$

При комнатной температуре эта формула находится в хорошем согласии с экспериментами и называется законом Дюлонга и Пти в честь ученых, открывших его экспериментально в 1819 году. Но современные экспериментальные исследования показывают, что при низких температурах закон (57.1) не соответствует действительности, так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0. \quad (57.2)$$

Устранить данное расхождение теории и эксперимента позволяет квантовая статистика.

Поскольку $C_V = (\partial \bar{E} / \partial T)_V$, ключевую роль при расчете теплоемкости твердого тела играет вычисление его внутренней энергии $\bar{E}$. Как известно из механики, гамильтониан любого твердого тела может быть представлен в виде суммы $3N$ гамильтонианов независимых гармонических осцилляторов, где N – число ионов в его кристаллической решетке (см. § 35). Тогда в соответствии с распределением Гиббса (27.19)

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_i, \quad (57.3)$$

где $\bar{E}_i$ – средняя энергия i -го осциллятора. Собственные частоты ω_i всех указанных осцилляторов различны. Однако в классической статистике это обстоятельство не имеет значения, так как теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы дает, что $\bar{E}_i = kT$ независимо от значения ω_i (см. § 35).

Эйнштейн в 1907 г. высказал гипотезу, что и в квантовой статистике при расчете внутренней энергии твердого тела можно пользоваться формулой (57.3), но при этом надо учесть, что в согласии с (56.9) собственная

частота осциллятора влияет на его среднюю энергию. В такой ситуации строгий расчет $\bar{E}$ требует задания всех величин ω , в представлении гамильтониана твердого тела (35.7).

В теоретической механике установлено, что вычисление ω сводится к отысканию нулей определителя плотной матрицы размерности $3N \times 3N \sim 10^{49}$, что практически не осуществимо. Эйнштейн, чтобы обойти эту трудность, принял грубое приближение, в котором частоты всех независимых осцилляторов в (35.7) одинаковы и равны некоторому значению ω . Тогда средняя энергия твердого тела будет равна $\bar{E} = 3N\bar{E}_\nu$, где $\bar{E}_\nu$ имеет вид (56.9) при выборе $\nu = \omega/2\pi$. Таким образом, по Эйнштейну теплоемкость твердого тела

$$C_\nu = 3N \left(\frac{\partial \bar{E}_\nu}{\partial T} \right)_\nu = - \frac{3kN \left(\frac{T_c^{(\nu)}}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{T_c^{(\nu)}}{T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{T_c^{(\nu)}}{T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (57.4)$$

В области высоких температур, когда $T_c^{(\nu)} \ll T$, из (57.4) следует закон (57.1). При $T \rightarrow 0$ выражение (57.4) сводится к (56.12), где N заменено на $3N$. Вытекающая отсюда закономерность $C_\nu \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ находится в согласии с третьим началом термодинамики.

Однако тщательные измерения теплоемкости различных твердых тел, выполненные Нернстом с его сотрудниками, показали, что спад теплоемкости при $T \rightarrow 0$ является не столь быстрым (почти экспоненциальным), как это предсказывает формула (56.12). Экспериментальный закон оказался почти кубичным:

$$C_\nu \approx O(T^3) \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0.$$

Это означает, что формула Эйнштейна (57.4) нуждается в уточнении. Очевидное направление соответствующих исследований – это расчет собственных частот абстрактных осцилляторов ω , в представлении гамильтониана твердого тела. На этом пути Дебай, а затем Борн и Карман в 1912 г. уточнили квантовую теорию теплоемкости твердого тела. Ниже рассмотрен вариант данной теории, принадлежащий Дебаю.

Дебай предложил альтернативный способ построения гамильтониана твердого тела, основанный на модели этого тела как сплошной упругой среды. Пусть данное тело находится в термостате с температурой T . За счет воздействий на тело со стороны молекул термостата в нем возникают хаотические упругие колебания. Они описываются известным векторным уравнением

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (M + \Lambda) \text{grad}(\text{div} \mathbf{u}) + M \Delta \mathbf{u}, \quad (57.5)$$

где t – время, ρ – плотность среды, $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ – вектор смещения бесконечно малого элемента объема среды из положения равновесия в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$, M и Λ – так называемые коэффициенты Ламэ, являющиеся константами среды, Δ – оператор Лапласа.

Из векторного анализа известно, что любое векторное поле может быть представлено в виде суммы безвихревого и соленоидального полей:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_p + \mathbf{u}_s, \quad (57.6)$$

где

$$\mathbf{u}_p = \text{grad} \varphi, \quad (57.7)$$

$$\mathbf{u}_s = \text{rot} \mathbf{A}, \quad (57.8)$$

$\varphi(t, x, y, z)$ и $\mathbf{A}(t, x, y, z)$ – так называемые скалярный и векторный потенциалы.

Подставив (57.6) в (57.5), получаем

$$\rho(\ddot{\mathbf{u}}_p + \ddot{\mathbf{u}}_s) = (M + \Lambda) \text{grad}(\text{div} \mathbf{u}_p) + M \Delta(\mathbf{u}_p + \mathbf{u}_s), \quad (57.9)$$

где точки означают дифференцирование по времени.

Применим к обеим частям уравнения (57.9) операцию div . Поскольку $\text{div grad} = \Delta$, $\text{div} \mathbf{u}_s = 0$, а операторы div и Δ перестановочны, приходим к уравнению

$$\text{div}[\rho \ddot{\mathbf{u}}_p - (2M + \Lambda) \Delta \mathbf{u}_p] = 0. \quad (57.10)$$

Обозначим векторное поле, стоящее в квадратных скобках в (57.10), через $\mathbf{U}$. Согласно (57.7), это поле является безвихревым, так что $\text{rot} \mathbf{U} = 0$. Из векторного анализа известно, что векторное поле с нулевыми ротором и дивергенцией не может зависеть от координат. В дальнейшем нас будут интересовать акустические поля, обращающиеся в нуль на границах некоторой области. В таком случае $\mathbf{U} \equiv 0$, и (57.10) эквивалентно уравнению

$$\ddot{\mathbf{u}}_p - c_p^2 \Delta \mathbf{u}_p = 0, \quad (57.11)$$

где $c_p = \sqrt{(2M + \Lambda)/\rho}$. Поля, подчиняющиеся уравнению (57.11), называются волнами сжатия, поскольку, как известно из теории упругости, $\text{div} \mathbf{u} = \text{div} \mathbf{u}_p$ равна относительному изменению бесконечно малого элемента объема среды, окружающего данную пространственную точку. Константа c_p имеет смысл скорости распространения данных волн.

Из (57.7) видно, что для обращения уравнения (57.11) в тождество, в качестве φ достаточно взять любую скалярную функцию, удовлетворяющую уравнению

$$\ddot{\varphi} - c_p^2 \Delta \varphi = 0. \quad (57.12)$$

Граничные условия для φ должны выбираться в соответствии с граничными условиями для $\mathbf{u}_p$. Согласно постулату, введенному в § 2, термодинамические свойства макроскопического тела определяются только его

объемом и температурой термостата независимо от природы термостата и формы границ тела. Поэтому с целью получения простых расчетных соотношений в дальнейшем будем полагать, что твердое тело имеет форму куба с ребром L . Далее, учтем, что в распределение Гиббса (27.19) входит гамильтониан замкнутой системы, записанный без учета обмена энергией системы с окружающей средой (за этот обмен в указанном распределении отвечает статистическая температура θ). Именно этот гамильтониан нас сейчас и интересует. Для его построения необходимо потребовать, чтобы акустические волны не выходили за пределы тела. Это достигнимо за счет выбора надлежащих граничных условий для указанных волн. Физически такого рода условия можно обеспечить, предположив, что твердое тело находится в контакте с гипотетической не деформируемой средой. В таком случае граничным условием для рассматриваемых волн сжатия будет

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_p = \Delta \varphi = 0, \quad (57.13)$$

где $\operatorname{div} \mathbf{u}_p$ и $\Delta \varphi$ вычисляются на гранях куба.

Решение уравнения (57.12) при условиях (57.13) может быть представлено в виде ряда Фурье

$$\varphi(t, x, y, z) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} a_{ijl}(t) \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{l\pi z}{L}\right), \quad (57.14)$$

где начало отсчета декартовой системы координат совмещено с одной из вершин названного выше куба. В соответствии с (57.12), функции $a_{ijl}(t)$ подчиняются обыкновенным дифференциальным уравнениям

$$\ddot{a}_{ijl} + \left(\omega_{ijl}^{(p)}\right)^2 a_{ijl} = 0,$$

где

$$\left(\omega_{ijl}^{(p)}\right)^2 = c_p^2 \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (i^2 + j^2 + l^2). \quad (57.15)$$

Применим теперь к обеим частям уравнения (57.9) операцию rot . Поскольку $\operatorname{rot} \mathbf{u}_p = 0$, приходим к уравнению

$$\operatorname{rot}[\rho \ddot{\mathbf{u}}, -M \Delta \mathbf{u}_s] = 0. \quad (57.16)$$

Согласно (57.8), дивергенция векторного поля, стоящего в квадратных скобках в (57.16), равна нулю, поэтому аналогично (57.11) получаем:

$$\ddot{\mathbf{u}}_s - c_s^2 \Delta \mathbf{u}_s = 0, \quad (57.17)$$

где $c_s = \sqrt{M/\rho}$. Акустические волны, описываемые уравнением (57.17), называются волнами кручения. Скорость распространения этих волн равна c_s .

В соответствии с выбранной моделью окружающей среды условия (57.13) должны быть дополнены требованием

$$\mathbf{u}_t = 0, \quad (57.18)$$

где u_x — тангенциальная составляющая вектора $\mathbf{u}$ на гранях куба. Из (57.7), (57.14) и (57.18) заключаем, что уравнение (57.17) должно решаться с граничным условием

$$(u_x)_\tau = 0. \quad (57.19)$$

Решение задачи (57.17), (57.19) для компонент вектора $\mathbf{u}_\tau$, совместимое с вытекающим из (57.8) условием $\text{div} \mathbf{u}_\tau = 0$, может быть представлено в форме рядов Фурье:

$$\begin{aligned} u_x &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} b_{ji}^{(x)}(t) \cos\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{l\pi z}{L}\right) \\ u_y &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} b_{ji}^{(y)}(t) \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{j\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{l\pi z}{L}\right) \\ u_z &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} b_{ji}^{(z)}(t) \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{l\pi z}{L}\right) \end{aligned} \quad (57.20)$$

Подстановка (57.20) в (57.17) приводит к обыкновенным дифференциальным уравнениям

$$\ddot{b}_{ji}^{(x,y,z)} + (\omega_{ji}^{(s)})^2 b_{ji}^{(x,y,z)} = 0,$$

где

$$(\omega_{ji}^{(s)})^2 = c_s^2 (\pi/L)^2 (i^2 + j^2 + l^2). \quad (57.21)$$

Как известно из акустики, гамильтониан сплошной среды, заполняющей куб с ребром L , имеет вид¹

$$H = \frac{1}{2} \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz \left[\rho \dot{\mathbf{u}}^2 + (M + \Lambda)(\text{div} \mathbf{u})^2 + M \sum_i (\text{grad} u_i)^2 \right], \quad (57.22)$$

где i пробегает значения x, y, z .

Упростим выражение (57.22) с учетом представлений (57.6), (57.14) и (57.20).

Рассмотрим интеграл

$$\frac{1}{2} \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz \rho \dot{\mathbf{u}}^2 = \frac{\rho}{2} \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz (\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y^2 + \dot{u}_z^2) = \frac{\rho}{2} \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz (\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y^2 + 2\dot{u}_x \dot{u}_y).$$

Здесь

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz \dot{u}_x \dot{u}_y = \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz \left[\frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial x} (\text{rot} \dot{\mathbf{A}})_x + \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial y} (\text{rot} \dot{\mathbf{A}})_y + \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial z} (\text{rot} \dot{\mathbf{A}})_z \right].$$

Интегрирование по частям в последнем выражении дает:

¹ Методика построения подобных гамильтонианов описана в монографии: Богоуш А.А., Мороз Л.Г. Введение в теорию классических полей. — Минск: Наука и техника, 1968.

$$\int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial x} (rot \dot{\mathbf{A}})_x = \int_0^L dy \int_0^L dz \dot{\phi} (rot \dot{\mathbf{A}})_x \Big|_{x=0}^L - \int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \dot{\phi} \frac{\partial}{\partial x} (rot \dot{\mathbf{A}})_x.$$

В силу (57.14) $\dot{\phi}|_{x=0} = \dot{\phi}|_{x=L} = 0$, поэтому

$$\int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial x} (rot \dot{\mathbf{A}})_x = - \int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \dot{\phi} \frac{\partial}{\partial x} (rot \dot{\mathbf{A}})_x.$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial y} (rot \dot{\mathbf{A}})_y &= - \int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \dot{\phi} \frac{\partial}{\partial y} (rot \dot{\mathbf{A}})_y, \\ \int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial z} (rot \dot{\mathbf{A}})_z &= - \int_0^L dy \int_0^L dz \int_0^L dx \dot{\phi} \frac{\partial}{\partial z} (rot \dot{\mathbf{A}})_z. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \dot{\mathbf{u}}_p \dot{\mathbf{u}}_s = \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \dot{\phi} \operatorname{div} rot \dot{\mathbf{A}} = 0,$$

так как $\operatorname{div} rot \dot{\mathbf{A}} \equiv 0$. Следовательно,

$$\frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \rho \dot{\mathbf{u}}^2 = \frac{\rho}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz (\dot{\mathbf{u}}_p^2 + \dot{\mathbf{u}}_s^2). \quad (57.23)$$

Теперь рассмотрим входящий в (57.22) интеграл

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \sum_i (\operatorname{grad} u_i)^2 = \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \sum_i \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial z} \right)^2 \right]. \quad (57.24)$$

Первое из девяти слагаемых, которыми представляется интеграл в правой части выражения (57.24), может быть преобразовано следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \left[\frac{\partial (u_{px} + u_{sx})}{\partial x} \right]^2 &= \frac{1}{2} \int_0^L dy \int_0^L dz (u_{px} + u_{sx}) \frac{\partial (u_{px} + u_{sx})}{\partial x} \Big|_{x=0}^L - \\ &- \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz (u_{px} + u_{sx}) \frac{\partial^2 (u_{px} + u_{sx})}{\partial x^2} = - \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz u_x \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}, \end{aligned}$$

где выполнено интегрирование по частям и учтено, что в соответствии с (57.7), (57.14) и (57.20)

$$(u_{px} + u_{sx}) \frac{\partial (u_{px} + u_{sx})}{\partial x} \Big|_{x=0}^L = 0.$$

Преобразовав аналогичным образом оставшиеся слагаемые, приходим к формуле

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \sum_i (\text{grad } u_i)^2 &= -\frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{u} \Delta \mathbf{u} = \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz (\mathbf{u}_p \Delta \mathbf{u}_p + \mathbf{u}_s \Delta \mathbf{u}_p + \mathbf{u}_p \Delta \mathbf{u}_s + \mathbf{u}_s \Delta \mathbf{u}_s). \end{aligned} \quad (57.25)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{u}_s \Delta \mathbf{u}_p &= \frac{1}{c_p^2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{u}_s \text{grad} \ddot{\phi} = \\ &= -\frac{1}{c_p^2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \ddot{\phi} \text{div} \mathbf{u}_s = 0, \end{aligned} \quad (57.26)$$

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{u}_p \Delta \mathbf{u}_s = \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \text{grad} \phi \Delta \mathbf{u}_s = - \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \phi \Delta \text{div} \mathbf{u}_s = 0. \quad (57.27)$$

При получении (57.26) и (57.27) выполнено интегрирование по частям, учтены выражения (57.7), (57.8), (57.12), а также то, что в силу (57.14) $\phi \equiv 0$ на границах куба.

Итак, в соответствии с (57.22), (57.23), (57.25) – (57.27) гамильтониан рассматриваемого твердого тела равен

$$H = H_p + H_s, \quad (57.28)$$

где через

$$H_p = \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \left[\rho (\dot{\mathbf{u}}_p)^2 + (M + \Lambda) (\text{div} \mathbf{u}_p)^2 - M \mathbf{u}_p \Delta \mathbf{u}_p \right] \quad (57.29)$$

и

$$H_s = \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \left[\rho (\dot{\mathbf{u}}_s)^2 - M \mathbf{u}_s \Delta \mathbf{u}_s \right] \quad (57.30)$$

обозначены вклады в гамильтониан безвихревого и соленоидального акустических полей, соответственно.

Подставим в (57.29) выражение (57.7):

$$\begin{aligned} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz (\dot{\mathbf{u}}_p)^2 &= \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \text{grad} \phi \text{grad} \phi = \int_0^L dy \int_0^L dz \phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0}^L \\ &+ \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \phi \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \int_0^L dx \int_0^L dz \phi \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_{y=0}^L - \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \phi \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \\ &+ \int_0^L dx \int_0^L dy \phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0}^L - \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \phi \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = - \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \phi \Delta \phi, \end{aligned}$$

где выполнено интегрирование по частям и учтено, что $\phi = 0$ на границах тела. Аналогично

$$\begin{aligned} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \mathbf{u}_p \Delta \mathbf{u}_p &= \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \operatorname{grad} \varphi \Delta \operatorname{grad} \varphi = \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \operatorname{grad} \varphi \operatorname{grad} \Delta \varphi = \\ &= - \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \Delta \varphi \operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = - \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz (\Delta \varphi)^2, \end{aligned}$$

поскольку на границах тела $\Delta \varphi = 0$ (см. (57.14)). Таким образом,

$$H_p = \frac{1}{2} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \left[-\rho \dot{\varphi} \Delta \dot{\varphi} + (2M + \Lambda) (\Delta \varphi)^2 \right]. \quad (57.31)$$

Учитывая (57.14), запишем (57.31) в виде

$$\begin{aligned} H_p &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{i'=1}^{\infty} \sum_{j'=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} (i'^2 + j'^2 + l'^2) \frac{\pi^2}{L^2} \times \\ &\times \left[\rho \dot{a}_{ijl} \dot{a}_{i'j'l'} + \frac{(2M + \Lambda) \pi^2}{L^2} (i^2 + j^2 + l^2) a_{ijl} a_{i'j'l'} \right] \int_0^L \sin \left(\frac{\pi i x}{L} \right) \sin \left(\frac{\pi i' x}{L} \right) dx \times \\ &\times \int_0^L \sin \left(\frac{\pi j y}{L} \right) \sin \left(\frac{\pi j' y}{L} \right) dy \int_0^L \sin \left(\frac{\pi l z}{L} \right) \sin \left(\frac{\pi l' z}{L} \right) dz. \end{aligned}$$

Приняв здесь во внимания известные соотношения ортогональности для тригонометрических функций

$$\int_0^L \sin \left(\frac{\pi i \tau}{L} \right) \sin \left(\frac{\pi i' \tau}{L} \right) d\tau = \frac{L}{2} \delta_{ii'}, \quad (57.32)$$

$$\int_0^L \cos \left(\frac{\pi i \tau}{L} \right) \cos \left(\frac{\pi i' \tau}{L} \right) d\tau = \begin{cases} \frac{L}{2} \delta_{ii'} & (i \neq 0), \\ L \delta_{ii'} & (i = 0), \end{cases} \quad (57.33)$$

где $\delta_{ii'}$ — символ Кронекера, получаем

$$H_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[(P_{ijl})^2 + (\omega_{ijl}^{(p)})^2 (Q_{ijl})^2 \right], \quad (57.34)$$

где

$$P_{ijl} = \dot{A}_{ijl}, \quad Q_{ijl} = A_{ijl}, \quad A_{ijl} = a_{ijl} \sqrt{\frac{\pi^2 (i^2 + j^2 + l^2) L \rho}{8}},$$

причем переменные a_{ijl} , а значит и A_{ijl} , относящиеся к различным комбинациям номеров i, j, l , никак не связаны между собой.

Сравнивая выражение (57.34) с (35.8), заключаем, что вклад в гамильтониан твердого тела безвихревых акустических колебаний равен гамильтониану системы независимых гармонических осцилляторов с собственными частотами $\omega_{ijl}^{(p)}$.

Исследуем теперь часть H , гамильтониана (57.28). Подставляя в (57.30) выражения (57.20) для компонент вектора $\mathbf{u}$, и используя соотношения ортогональности (57.32), (57.33), приходим к выражению

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\dot{B}_{0jl}^{(x)} \right)^2 + \left(\omega_{0jl}^{(x)} \right)^2 \left(B_{0jl}^{(x)} \right)^2 \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\left(\dot{B}_{i0l}^{(y)} \right)^2 + \left(\omega_{i0l}^{(y)} \right)^2 \left(B_{i0l}^{(y)} \right)^2 \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left[\left(\dot{B}_{j0l}^{(z)} \right)^2 + \left(\omega_{j0l}^{(z)} \right)^2 \left(B_{j0l}^{(z)} \right)^2 \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\dot{B}_{ijl}^{(a)} \right)^2 + \left(\omega_{ijl}^{(a)} \right)^2 \left(B_{ijl}^{(a)} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (57.35)$$

где a пробегает значения x, y, z ,

$$B_{0jl}^{(x)} = \frac{b_{0jl}^{(x)} \sqrt{\rho L^3}}{2}, \quad B_{i0l}^{(y)} = \frac{b_{i0l}^{(y)} \sqrt{\rho L^3}}{2}, \quad B_{j0l}^{(z)} = \frac{b_{j0l}^{(z)} \sqrt{\rho L^3}}{2}, \quad B_{ijl}^{(a)} = b_{ijl}^{(a)} \sqrt{\frac{\rho L^3}{8}}.$$

Выясним, какие из величин $B_{ijl}^{(x,y,z)}$ в (57.35) могут рассматриваться как независимые. Единственное условие, связывающее данные величины, есть $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$. В силу (57.20) это условие может быть записано в виде

$$\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (i b_{ijl}^{(x)} + j b_{ijl}^{(y)} + l b_{ijl}^{(z)}) \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{l\pi z}{L}\right) = 0. \quad (57.36)$$

Очевидно, что если хотя бы один из индексов суммирования в (57.36) равен нулю, то соответствующее слагаемое из суммы выпадает. Это означает, что $B_{0jl}^{(x)}$, $B_{i0l}^{(y)}$ и $B_{j0l}^{(z)}$ в (57.35) являются независимыми переменными.

Умножим теперь обе части уравнения (57.36) на функцию

$$\sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{l\pi z}{L}\right),$$

где $i \geq 1$, $j \geq 1$, $l \geq 1$ и проинтегрируем результат по объему куба. Учитывая соотношения ортогональности (57.32), получаем

$$b_{ijl}^{(x)} = -\frac{i}{l} b_{ijl}^{(x)} - \frac{j}{l} b_{ijl}^{(y)}.$$

Отсюда следует, что величины $B_{ijl}^{(x)}$, фигурирующие в четырехкратной сумме в (57.35), являются линейными функциями $B_{ijl}^{(x)}$ и $B_{ijl}^{(y)}$:

$$B_{ijl}^{(x)} = -\frac{i}{l} B_{ijl}^{(x)} - \frac{j}{l} B_{ijl}^{(y)}.$$

В результате

$$\begin{aligned}
& \sum_a \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\dot{B}_{yl}^{(a)} \right)^2 + \left(\omega_{yl}^{(s)} \right)^2 \left(B_{yl}^{(a)} \right)^2 \right] = \\
& = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \left(1 + \frac{i^2}{l^2} \right) \left[\left(\dot{B}_{yl}^{(x)} \right)^2 + \left(\omega_{yl}^{(s)} \right)^2 \left(B_{yl}^{(x)} \right)^2 \right] + \right. \\
& + \left(1 + \frac{j^2}{l^2} \right) \left[\left(\dot{B}_{yl}^{(y)} \right)^2 + \left(\omega_{yl}^{(s)} \right)^2 \left(B_{yl}^{(y)} \right)^2 \right] + \\
& \left. + \frac{2ij}{l^2} \left[\dot{B}_{yl}^{(x)} \dot{B}_{yl}^{(y)} + \left(\omega_{yl}^{(s)} \right)^2 B_{yl}^{(x)} B_{yl}^{(y)} \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{57.37}$$

Перейдя в (57.37) от $B_{yl}^{(x)}$, $B_{yl}^{(y)}$ к новым независимым переменным $Q_{yl}^{(1)}$, $Q_{yl}^{(2)}$ по правилу

$$Q_{yl}^{(1)} = \sqrt{\frac{i^2 + l^2 + ij q}{2l^2 q^2}} (q B_{yl}^{(x)} + B_{yl}^{(y)}), \quad Q_{yl}^{(2)} = -\sqrt{\frac{i^2 + l^2 - ij q}{2l^2 q^2}} (q B_{yl}^{(x)} - B_{yl}^{(y)}),$$

где

$$q = \sqrt{\frac{i^2 + l^2}{j^2 + l^2}},$$

получаем

$$\sum_a \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\dot{B}_{yl}^{(a)} \right)^2 + \left(\omega_{yl}^{(s)} \right)^2 \left(B_{yl}^{(a)} \right)^2 \right] = \sum_{n=1}^2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\dot{Q}_{yl}^{(n)} \right)^2 + \left(\omega_{yl}^{(s)} \right)^2 \left(Q_{yl}^{(n)} \right)^2 \right].$$

Таким образом, вклад в гамильтониан твердого тела волн кручения представим в форме

$$H_s = H_s^{(x)} + H_s^{(y)} + H_s^{(z)} + H_s^{(1)} + H_s^{(2)}, \tag{57.38}$$

где

$$H_s^{(x)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(P_{0jl}^{(x)} \right)^2 + \left(\omega_{0jl}^{(s)} \right)^2 \left(Q_{0jl}^{(x)} \right)^2 \right], \tag{57.39}$$

$$H_s^{(y)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(P_{i0l}^{(y)} \right)^2 + \left(\omega_{i0l}^{(s)} \right)^2 \left(Q_{i0l}^{(y)} \right)^2 \right], \tag{57.40}$$

$$H_s^{(z)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left[\left(P_{ij0}^{(z)} \right)^2 + \left(\omega_{ij0}^{(s)} \right)^2 \left(Q_{ij0}^{(z)} \right)^2 \right], \tag{57.41}$$

$$H_s^{(1),(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(P_{ijl}^{(1),(2)} \right)^2 + \left(\omega_{ijl}^{(s)} \right)^2 \left(Q_{ijl}^{(1),(2)} \right)^2 \right], \tag{57.42}$$

$$\begin{aligned}
P_{0jl}^{(x)} &= \dot{Q}_{0jl}^{(x)}, \quad Q_{0jl}^{(x)} = B_{0jl}^{(x)}, \quad P_{i0l}^{(y)} = \dot{Q}_{i0l}^{(y)}, \quad Q_{i0l}^{(y)} = B_{i0l}^{(y)}, \\
P_{ij0}^{(z)} &= \dot{Q}_{ij0}^{(z)}, \quad Q_{ij0}^{(z)} = B_{ij0}^{(z)}, \quad P_{ijl}^{(1)} = \dot{Q}_{ijl}^{(1)}, \quad P_{ijl}^{(2)} = \dot{Q}_{ijl}^{(2)}.
\end{aligned}$$

Иными словами, величина H , равна сумме гамильтонианов независимых гармонических осцилляторов с собственными частотами $\omega_{jl}^{(s)}$.

Итак, мы установили, что в рамках акустической модели Дебая гамильтониан твердого тела представим в виде суммы гамильтонианов независимых гармонических осцилляторов, собственные частоты которых даются аналитическими выражениями (57.15) и (57.21). Нетрудно видеть, что уравнения Гамильтона (23.1) относительно канонических переменных гамильтонианов (57.34) и (57.38) описывают незатухающие гармонические колебания. Это означает, что рассматриваемая система замкнута. Данный результат подтверждает корректность выбора граничных условий (57.13) и (57.19).

Следует, однако, отметить, что построения гамильтониана (57.28) еще не достаточно для расчета теплоемкости твердого тела. Дело в том, что ряды (57.34) и (57.38) содержат бесконечное число гамильтонианов гармонических осцилляторов. При достаточно высокой температуре средняя энергия каждого из таких осцилляторов равна классическому значению kT . Поэтому высокотемпературное значение теплоемкости C_V будет бесконечным, то есть не совпадет с классическим пределом $3Nk$, где N — число ионов в твердом теле.

Дебай, чтобы обойти эту трудность, учел, что общее число слагаемых в рядах в (57.34) и (57.38) должно быть ограничено указанным в начале параграфа значением $3N$. Формально это означает, что некоторые из функций

$$A_{jl}(t), Q_{ojl}^{(x)}(t), Q_{iol}^{(y)}(t), Q_{iol}^{(z)}(t), Q_{jl}^{(1)(2)}(t) \quad (57.43)$$

в этих рядах принимают нулевые значения, что равноценно тому, что часть амплитуд $a_{jl}(t)$ и $b_{jl}^{(x)(y)(z)}(t)$ в общих решениях (57.14) и (57.20) равны нулю. Для выбора ненулевых функций из набора (57.43) Дебай использовал тот известный факт, что модель сплошной среды при описании акустических колебаний твердого тела, состоящего из дискретных атомов, тем эффективнее, чем ниже частота этих колебаний. Отсюда он заключил, что рассчитывать на успех развиваемой теории можно только при условии, что частоты $\omega_{jl}^{(p)}$ и $\omega_{jl}^{(s)}$, соответствующие ненулевым функциям (57.43), будут минимально отклоняться от нуля. Для указанных частот Дебай ввел ограничение

$$\omega_{jl}^{(p)} \leq \omega_0, \quad \omega_{jl}^{(s)} \leq \omega_0, \quad (57.44)$$

где ω_0 — некоторая максимально возможная собственная частота осциллятора.

Для определения ω_0 заметим, что числа i, j, l в рядах (57.34), (57.38) могут рассматриваться как компоненты некоторого вектора в пространстве неотрицательных целых чисел. Тогда каждой из частот $\omega_{jl}^{(s)}$, $\omega_{jl}^{(p)}$ может

быть сопоставлен вектор (i, j, l) . Если одна из компонент i, j, l вектора (i, j, l) принимает нулевое значение, то данному вектору может быть однозначно сопоставлена квадратная ячейка единичной площади, расположенная в одной из координатных плоскостей $i=0$, $j=0$, либо $l=0$. Выбор этой ячейки осуществляется из условия, что вектор (i, j, l) упирается своим концом в ее вершину, наиболее удаленную от начала координат. Если же значения всех индексов i, j, l отличны от нуля, то каждому вектору (i, j, l) может быть сопоставлен куб единичного объема при условии, что конец указанного вектора упирается в вершину данного куба, наиболее удаленную от начала координат. Наглядно представить указанные ячейки и кубы позволяет рис. 57.1.

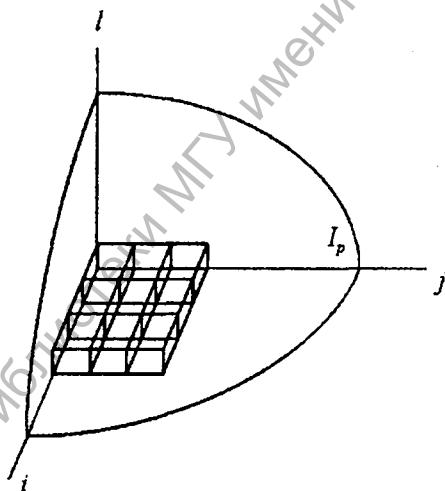


Рис. 57.1

Согласно оговоренному выше условию выбора минимальных частот (57.15) и первому из неравенств (57.44), концы всех векторов (i, j, l) , отвечающих ненулевым функциям $A_{ji}(t)$, должны располагаться в первом октанте пространства индексов i, j, l в пределах сферы радиуса

$$I_p = \frac{\omega_0 L}{c_p \pi}. \quad (57.45)$$

Тогда число N_p ненулевых гамильтонианов гармонических осцилляторов в ряде (57.34) будет приближенно равно отношению объема октанта сферы радиуса I_p к объему куба, равному единице:

$$N_p \approx \frac{\pi I_p^3}{6}. \quad (57.46)$$

Из математического анализа известно, что при достаточно большом значении I_p относительная погрешность формулы (57.46) является величиной порядка $1/I_p$.

Аналогично, число N_i ненулевых гамильтонианов гармонических осцилляторов в каждом из двух рядов (57.42) может быть оценено с относительной погрешностью порядка $1/I_i$ по формуле

$$N_i \approx \frac{\pi I_i^3}{6}, \quad (57.47)$$

где величина

$$I_i = \frac{\omega_0 L}{c_i \pi} \quad (57.48)$$

имеет смысл радиуса сферы в пространстве индексов i, j, l , отвечающих частотам $\omega_{ijl}^{(s)}$.

Число N'_i ненулевых гамильтонианов гармонических осцилляторов в каждом из трех рядов (57.39) – (57.41), очевидно, приближенно равно площади четверти окружности радиуса I_i , то есть

$$N'_i \approx \frac{\pi I_i^2}{4}, \quad (57.49)$$

Используя известное выражение для остаточного члена квадратурной формулы прямоугольников, можно показать, что относительная погрешность приближения (57.49) также имеет порядок $1/I_i$.

Как было указано выше, числа (57.46), (57.47), (57.49) должны удовлетворять условию

$$N_p + 2N_i + 3N'_i = 3N.$$

Отсюда

$$\frac{\pi}{6} \left[I_p^3 + 2I_i^3 \left(1 + \frac{9}{4I_i} \right) \right] = 3N. \quad (57.50)$$

Из (57.50) очевидно, что поскольку для макроскопических систем $N \gg 1$, радиусы I_p и I_i имеют порядок $\sqrt[3]{N} \gg 1$. Это позволяет пренебречь в (57.50) отношением $9/(4I_i)$. Выражая затем I_p и I_i через ω_0 на основании (57.45) и (57.48), из (57.50) находим:

$$\omega_0 \approx c_0 \left(\frac{6\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (57.51)$$

где

$$c_0 = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_p^3} + \frac{2}{c_s^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad \bar{V} = \frac{V}{N}, \quad V = L^3.$$

Учитывая отмеченные выше оценки погрешности выражений (57.46), (57.47), (57.49), нетрудно показать, что относительная погрешность формулы (57.51) является малой порядка $1/\sqrt[3]{N}$. Таким образом, при рассмотрении макроскопических систем, которым соответствует $N \sim 10^{23}$, выражение (57.51) является по существу точным.

В рассматриваемой теории выражение (57.3) должно быть заменено на сумму средних энергий всех квантовых осцилляторов, которые отвечают ненулевым гамильтонианам в рядах (57.34), (57.39) – (57.42). Согласно выражениям (57.9) (57.15) и (57.45), ряду (57.34) соответствует сумма

$$\bar{E}_p = kT \sum_i di \sum_j dj \sum_l dl f(x_{ijl}), \quad (57.52)$$

где

$$di = dj = dl = 1, \quad i \geq 1, j \geq 1, l \geq 1, \quad \sqrt{i^2 + j^2 + l^2} \leq I_p,$$

$$f(x_{ijl}) = \frac{x_{ijl}}{2} + \frac{x_{ijl}}{\exp(x_{ijl}) - 1}, \quad (57.53)$$

$$x_{ijl} = \frac{hc_p}{2LkT} \sqrt{i^2 + j^2 + l^2}. \quad (57.54)$$

Как видно из (57.53) и (57.54), производные $\partial f / \partial i$, $\partial f / \partial j$, $\partial f / \partial l$ имеют порядок $hc_p / (2LkT)$. При характерном для твердых тел значении $c_p \sim 5000$ м/с и $L \sim 1$ см имеем оценку $hc_p / (2Lk) \approx 10^{-5} K$. Следовательно, при любом разумном значении температуры указанные производные близки к нулю. Это означает, что при изменении любой из величин i, j, l на единицу функция $f(x_{ijl})$ в (57.52) остается практически постоянной. В результате интегральная сумма (57.52) может быть с высокой точностью заменена на интеграл

$$\bar{E}_p = kT \iiint_{\sqrt{i^2 + j^2 + l^2} \leq I_p} di dj dl f(x_{ijl}). \quad (57.55)$$

После перехода к сферическим координатам $i = \rho \sin \theta \cos \varphi$, $j = \rho \sin \theta \sin \varphi$, $l = \rho \cos \theta$ и интегрирования по углам θ и φ в пределах от 0 до $\pi/2$ выражение (57.55) приобретает вид

$$\bar{E}_p = \frac{\pi hc_p I_p^4}{32L} + \frac{\pi hc_p}{8L} \int_0^{I_p} d\rho \rho^3 \left\{ 1 + 2 \left[\exp \left(\frac{hc_p}{2LkT} \rho \right) - 1 \right]^{-1} \right\}. \quad (57.56)$$

Выполнив в (57.56) замену переменной интегрирования $x = hc_p \rho / (2LkT)$ и воспользовавшись выражениями (57.45) и (57.51), получаем

$$\bar{E}_p = \frac{\pi hc_p I_p^4}{32L} + NkT \left(\frac{c_0}{c_p} \right) D \left(\frac{T_D}{T} \right), \quad (57.57)$$

где введены так называемые функция Дебая

$$D(t) = \frac{3}{t^3} \int_0^t \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (57.58)$$

и температура Дебая

$$T_D = \frac{hc_0}{2\pi k} \left(\frac{6\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Аналогичное вычисление суммы средних энергий гармонических осцилляторов, гамильтонианы которых фигурируют в обоих рядах (57.42), дает

$$\bar{E}_s = \frac{\pi hc_s I_s^4}{16L} + 2NkT \left(\frac{c_0}{c_s} \right) D \left(\frac{T_D}{T} \right). \quad (57.59)$$

Сумма средних энергий гармонических осцилляторов, отвечающих ненулевым слагаемым в рядах (57.39) – (57.41), может быть записана в виде

$$\bar{E}'_s = 3kT \sum_i di \sum_j dj f(x_{ij}), \quad (57.60)$$

где

$$di = dj = 1, \quad i \geq 1, j \geq 1, \quad \sqrt{i^2 + j^2} \leq I_s, \quad x_{ij} = \frac{hc_s}{2LkT} \sqrt{i^2 + j^2}.$$

По аналогии с рядом (57.52), ряд в (57.60) может быть заменен интегралом по четверти окружности радиуса I_s . После преобразований, аналогичных тем, которые были рассмотрены при анализе интеграла (57.55) получаем

$$\bar{E}'_s = \frac{\pi hc_s}{8L} I_s^3 + 3NkT \left(\frac{c_0}{c_s} \right)^2 \left(\frac{9\pi}{16N} \right)^{\frac{1}{3}} F \left(\frac{T_D}{T} \right), \quad (57.61)$$

где

$$F(t) = \frac{2}{t^2} \int_0^t \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1}.$$

Можно показать, что трансцендентные функции $D(t)$ и $F(t)$ являются монотонно убывающими от 1 до 0 при изменении t от 0 до ∞ . Их графики представлены на рис. 57.2.

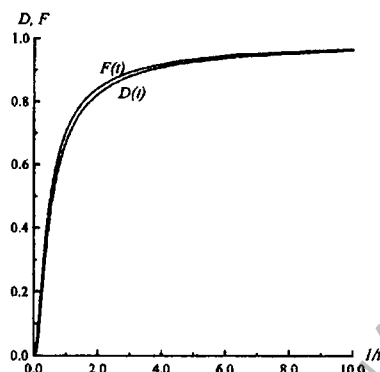


Рис. 57.2

Согласно рис.57.2, функции $D(t)$ и $F(t)$ сопоставимы по величине. Тогда из (57.60) и (57.61) заключаем, что

$$\frac{\bar{E}'_s}{\bar{E}_s} = O\left(\frac{1}{\sqrt[3]{N}}\right).$$

Это означает, что в формуле для внутренней энергии твердого тела

$$\bar{E} = \bar{E}_p + \bar{E}_s + \bar{E}'_s$$

последним слагаемым можно пренебречь. В результате

$$\bar{E} = \frac{3\pi\hbar c_0 V}{32} \left(\frac{6}{\pi\bar{V}}\right)^{\frac{4}{3}} + 3NkT D\left(\frac{T_D}{T}\right). \quad (57.62)$$

При получении (57.62) использованы выражения (57.45), (57.48), (57.51), (57.57) и (57.59).

Анализ температурной зависимости теплоемкости твердого тела C_V сводится к исследованию функции $D(T_D/T)$. Из (57.58) следует, что при $T_D/T \rightarrow 0$ (случай высоких температур) $D(T_D/T) \rightarrow 1$. Таким образом, при $T \rightarrow \infty$ из (57.62) находим:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3Nk. \quad (57.63)$$

Этот результат эквивалентен закону Дюлонга и Пти (57.1).

При низких температурах ($T_D/T \rightarrow \infty$) интеграл в (57.58) сводится к табличному интегралу

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

В результате из (57.58) и (57.62) следует, что при $T \rightarrow 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{12\pi^4 kN}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (57.64)$$

Как можно заключить из определения (57.58), функция $D(T_D/T)$ монотонно возрастает при увеличении T . Следовательно, теплоемкость C_v твердого тела также монотонно возрастает по мере увеличения температуры, изменяясь от нулевого значения до асимптотического $3Nk$. В общем случае зависимость $C_v(T)$ может быть рассчитана численно на основании выражения

$$C_v = 3Nk \left[4D(t) - \frac{3t}{\exp(t) - 1} \right], \quad (57.65)$$

где $t = T_D/T$. Формула (57.65) является результатом дифференцирования средней энергии (57.62) по температуре.

Результаты расчетов по формуле (57.65) представлены на кривой 1 на рис. 57.3. Кривая 2 – расчет зависимости $C_v(T)$ по формуле Эйнштейна

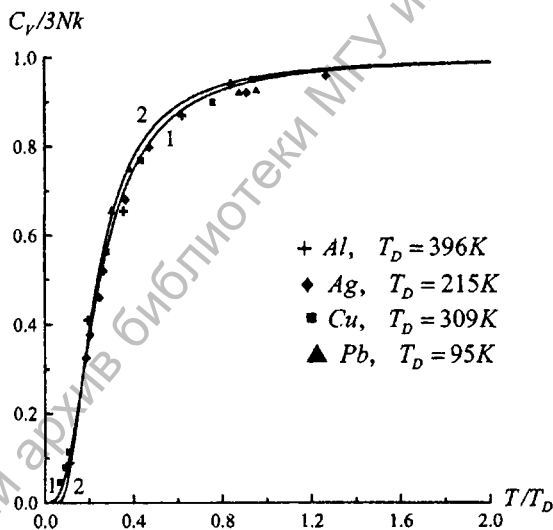


Рис. 57.3

(57.4), записанной в виде

$$C_v = 3kN \left(\frac{\omega}{\omega_0} t \right)^2 \exp \left(\frac{\omega}{\omega_0} t \right) \left[\exp \left(\frac{\omega}{\omega_0} t \right) - 1 \right]^{-2}, \quad (57.66)$$

где отношение частоты Эйнштейна ω к частоте ω_0 выбрано равным $\omega/\omega_0 = 0.71$. Данное значение определено методом наименьших квадратов и соответствует минимуму интеграла

$$\int_0^{\infty} [C_{\nu}^{(D)}(t) - C_{\nu}^{(E)}(t)]^2 dt,$$

где $C_{\nu}^{(D)}(t)$ и $C_{\nu}^{(E)}(t)$ – функции $C_{\nu}(t)$, рассчитанные по формулам (57.65) и (57.66), соответственно.

Значками на рис. 57.3 представлены известные из литературы экспериментальные данные для теплоемкостей различных металлов². Как видно, эти данные находятся в удовлетворительном согласии с теорией Дебая. Еще из рис. 57.3 следует, что аналитическая формула Эйнштейна (57.66) при оптимальном выборе частоты ω также вполне пригодна для оценочных расчетов теплоемкости твердых тел.

² Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973. – С. 194.

Глава 7. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 58. Неразличимость одинаковых частиц

Как уже отмечалось в предыдущей главе, классическая статистика сложных систем приводит к ряду противоречий с данными экспериментов. Аналогичная ситуация наблюдается и в теории идеальных газов. Например, в классической электронной теории металлов предполагается, что каждый атом одновалентного металла отдает свой электрон, который может свободно перемещаться по металлу. С точки зрения классической статистики такие электроны должны вести себя как одноатомный газ с молярной теплоемкостью $1.5R$. Поэтому при комнатной температуре теплоемкость моля металла должна составлять $4.5R$, а не $3R$, как это следует из закона Дюлонга и Пти и наблюдается на опыте. Причину данного расхождения объяснил в 1928 г. Зоммерфельд, который использовал квантовую статистику электронного газа, основанную на принципе неразличимости одинаковых частиц.

В классической статистике перестановка в системе одинаковых частиц с разными каноническими переменными приводит к разным физическим состояниям системы, которые изображаются не совпадающими точками в фазовом Γ пространстве. Иная ситуация имеет место в квантовой статистике благодаря постулату, предложенному индийским физиком Бозе в 1924 г. Согласно этому постулату, или принципу неразличимости одинаковых частиц, состояния системы, отличающиеся друг от друга только перестановкой одинаковых частиц, тождественны друг другу.

Как было показано в § 50, статистические свойства равновесных систем определяются вероятностью реализации решений стационарного уравнения Шредингера (50.4). Применим указанный принцип к выяснению структуры этих решений в случае равновесного идеального газа, занимающего некоторый объем V и состоящего из N одинаковых частиц.

Оператор Гамильтона такой системы имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_j^2 + U(\mathbf{r}_j) \right], \quad (58.1)$$

где $U(\mathbf{r}_j)$ – потенциальная энергия отдельной частицы. Для гамильтониана (58.1) уравнение (50.4) решается в разделенных переменных:

$$\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_N), \quad (58.2)$$

где $\varphi_\lambda(\mathbf{r}_j)$ – одночастичные волновые функции, которые удовлетворяют стационарному уравнению Шредингера

$$-\left[\hbar^2 / (8\pi^2 m) \right] \nabla^2 \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) + U(\mathbf{r}_j) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) = \varepsilon_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j). \quad (58.3)$$

Здесь ε_λ – возможная энергия частицы, λ – номер ее квантового состояния.

После подстановки (58.1) – (58.3) в (50.4) находим:

$$E_i = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_n, \quad (58.4)$$

то есть полная энергия газа равна сумме энергий отдельных частиц.

Если в (58.2) переставить местами какие-либо две частицы, например, частицы с номерами 1 и 2, то получится другая волновая функция системы

$$\psi'_i(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1) \dots \varphi_n(r_N),$$

которая также обращает уравнение (50.4) в тождество и соответствует суммарной энергии газа (58.4). Тогда по принципу суперпозиции общее решение уравнения (50.4), отвечающее одночастичным волновым функциям с номерами $i, j, \dots, n$ в произведении (58.2), может быть представлено как

$$\psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) = a_{123\dots N} \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) \dots \varphi_n(r_N) + \left. \begin{aligned} &+ a_{213\dots N} \varphi_i(r_2) \varphi_j(r_1) \dots \varphi_n(r_N) + \dots \end{aligned} \right\}, \quad (58.5)$$

где сумма берется по всем перестановкам аргументов функций в произведении (58.2), $a_{123\dots N}$ – некоторые постоянные коэффициенты.

Принцип неразличимости одинаковых частиц означает, что при перестановке в волновой функции аргументов r с разными номерами должна получиться новая волновая функция, которая будет отличаться от исходной функции только постоянным множителем, модуль которого равен единице, ибо, как известно из квантовой механики, такие и только такие функции описывают физически эквивалентные состояния системы. Таким образом, мы должны потребовать, чтобы

$$\psi_i(r_1, r_2, \dots, r_m, \dots, r_n, \dots, r_N) = \sigma \psi_i(r_1, r_2, \dots, r_n, \dots, r_m, \dots, r_N), \quad (58.6)$$

где $|\sigma| = 1$. Выполнив в правой части (58.6) еще одну перестановку аргументов r_n и r_m , получим

$$\psi_i(r_1, r_2, \dots, r_m, \dots, r_n, \dots, r_N) = \sigma^2 \psi_i(r_1, r_2, \dots, r_n, \dots, r_m, \dots, r_N).$$

Отсюда следует, что $\sigma = \pm 1$. Непосредственной проверкой можно убедиться, что условию (58.6) при $\sigma = 1$ и любых значениях номеров частиц m и n удовлетворяет функция (58.5), в которой все коэффициенты $a_{ijk\dots} = 1$. Эта функция называется симметричной и имеет вид

$$\psi_i^{(+)}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_P \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) \dots \varphi_n(r_N), \quad (58.7)$$

где сумма берется по всем перестановкам аргументов одночастичных волновых функций. Аналогично, при $\sigma = -1$ функция (58.5) приводится к виду

$$\psi_i^{(-)}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_P \pm \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) \dots \varphi_n(r_N), \quad (58.8)$$

где знак «+» берется для четной перестановки аргументов, а знак «-» – для нечетной. Функция (58.8) называется антисимметричной.

В квантовой механике доказано, что выражениями (58.7) и (58.8) исчерпываются все волновые функции вида (58.5), удовлетворяющие условию неразличимости частиц (58.6).

Необходимо отметить, что антисимметричная форма (58.8) хорошо известна в алгебре. Это ни что иное как определитель

$$\psi_i^{(a)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_i(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_j(\mathbf{r}_N) \\ \vdots \\ \varphi_k(\mathbf{r}_1)\varphi_k(\mathbf{r}_2)\dots\varphi_k(\mathbf{r}_N) \\ \vdots \end{vmatrix}. \quad (58.9)$$

Поэтому если хотя бы два нижних индекса у одночастичных волновых функций в (58.2) совпадают, что означает, что две одинаковых частицы находятся в одинаковых квантовых состояниях и то, что в матрице, от которой берется определитель (58.9), есть две одинаковых строки, то

$$\psi_i^{(a)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv 0.$$

По смыслу волновой функции такая ситуация физически не реализуема, так как имеет нулевую вероятность. В случае симметричных волновых функций (58.8) все частицы газа могут находиться в любых квантовых состояниях.

Из экспериментов известно, что волновыми функциями (58.7) описывается газ, состоящий из частиц с целым (измеренным в единицах $\hbar/(2\pi)$) спином. Такие частицы называются бозонами. Функции (58.8) описывают газ частиц с полуцелым спином. Такие частицы называются фермионами.

Таким образом, принцип неразличимости одинаковых частиц в квантовой механике приводит к следующим следствиям.

Волновая функция системы одинаковых невзаимодействующих частиц может быть симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки аргументов двух частиц. В первом случае она имеет вид (58.8) и соответствует частицам с целым спином (бозонам). Во втором случае она имеет вид (58.9) и соответствует частицам с полуцелым спином (фермионам). Если хотя бы два фермиона находятся в одинаковых квантовых состояниях, то волновая функция такой системы есть тождественный нуль, то есть, физически не реализуема. Последнее условие называется принципом Паули.

Следует заметить, что хотя в настоящем параграфе принцип Паули был сформулирован путем рассмотрения волновых функций системы невзаимодействующих частиц, в квантовой механике доказано, что данный принцип остается в силе и для систем, в которых частицы взаимодействуют между собой как угодно сильно.

§ 59. Ячейки и слои фазового пространства

Конкретизируем квантовые числа λ одночастичной волновой функции $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$ (для краткости индекс u опущен).

Как известно из термодинамики, свойства идеального газа не зависят от формы занимаемого им макроскопического объема. Поэтому для выяснения этих свойств проще всего выбрать в качестве данного объема куб с ребром L . Будем для простоты считать, что внешние силовые поля отсутствуют, и что стенки куба не проницаемы для частиц газа. Это означает, что уравнение (59.4) должно решаться при условиях

$$\left. \begin{aligned} U(r) &= 0 && \text{внутри куба,} \\ U(r) &= \infty && \text{вне куба и на его гранях} \end{aligned} \right\}. \quad (59.1)$$

Нетрудно видеть, что все его линейно-независимые решения имеют вид

$$\varphi_{\lambda}(r) = \varphi_{\lambda}(x, y, z) = C \sin\left(\frac{\pi i x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi j y}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi l z}{L}\right), \quad (59.2)$$

где $i, j, l = 1, 2, \dots$, C – некоторая постоянная, причем

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{h^2}{8mL^2}(i^2 + j^2 + l^2). \quad (59.3)$$

Таким образом, λ в записи $\varphi_{\lambda}(r)$ обозначает набор квантовых чисел i, j, l .

Определим число различных состояний частицы, или наборов чисел i, j, l , которые соответствуют энергиям частицы, удовлетворяющим неравенству

$$\varepsilon_{\lambda} \leq \varepsilon, \quad (59.4)$$

где ε – некоторое число.

С учетом (59.3) неравенство (59.4) можно записать в виде

$$i^2 + j^2 + l^2 \leq \frac{8mL^2\varepsilon}{h^2}. \quad (59.5)$$

Здесь тройку чисел i, j, l можно рассматривать как компоненты вектора в пространстве квантовых чисел. Тогда поскольку в (59.2) $i > 0, j > 0, l > 0$, искомое число состояний частицы будет равно числу векторов (i, j, l) , концы которых находятся внутри первого октанта сферы радиуса

$$R = \sqrt{\frac{8mL^2\varepsilon}{h^2}} = \frac{2L}{h} \sqrt{2m\varepsilon}. \quad (59.6)$$

Как было показано в § 57, каждому из указанных векторов может быть сопоставлен куб единичного объема. Такой куб назовем элементарной ячейкой в пространстве квантовых чисел. Указанные ячейки изображены на рис. 57.1, где сейчас под I_p следует понимать R . Согласно рис. 57.1, искомое число состояний приближенно равно отношению объема части сферы радиуса (59.6) в первом октанте к объему элементарной ячейки.

Итак, для числа различных квантовых состояний M , энергии которых удовлетворяют неравенству (59.4), получаем оценку

$$M(\varepsilon) = \frac{4\pi R^3}{3 \cdot 8 \cdot 1} = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{h} \right)^3, \quad (59.7)$$

где $V = L^3$.

Введем в рассмотрение понятие энергетического слоя в пространстве квантовых чисел i, j, l . Под этим слоем будем понимать область указанного пространства, заключенную в первом октанте между сферами радиусов (59.6), отвечающих энергиям ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Здесь $d\varepsilon$ – физически малый интервал энергии, при котором

$$dM(\varepsilon) = M(\varepsilon + d\varepsilon) - M(\varepsilon) \gg 1, \quad (59.8)$$

но в то же время

$$\frac{dM(\varepsilon)}{M(\varepsilon)} \ll 1. \quad (59.9)$$

При выполнении (59.8) и (59.9) дискретная функция $M(\varepsilon)$ может приближенно рассматриваться как непрерывная, поэтому значение $dM(\varepsilon)$ может быть найдено дифференцированием формулы (59.7):

$$dM(\varepsilon) = g_s = \frac{4\pi V \sqrt{2m^3\varepsilon}}{h^3} d\varepsilon. \quad (59.10)$$

Здесь $dM(\varepsilon)$ есть число элементарных квантовых ячеек, или возможных состояний частицы в слое. Это число часто называют статистическим весом слоя и обозначают как g_s . Символ s есть номер слоя; его смысл будет рассмотрен ниже.

Следует отметить, что хотя формула (59.10) получена в результате рассмотрения движения частицы в кубе с идеально отражающими стенками, она, как показал Вейль, имеет общий характер и не зависит от геометрических очертаний макроскопического объема V .

Чтобы подтвердить это утверждение рассчитаем в квазиклассическом приближении число квантовых состояний частицы, приходящихся на объем μ – пространства, заключенный между гиперповерхностями

$$|\mathbf{p}| = p, \quad |\mathbf{p}| = p + dp, \quad (59.11)$$

где $\mathbf{p}$ – вектор импульса частицы. Данный объем называется слоем в μ – пространстве.

Объем V_μ μ – пространства, в котором модуль импульса частицы не превосходит p , очевидно, равен произведению объема сферы радиуса p в импульсном пространстве и пространственного объема V , в котором летает частица:

$$V_\mu = V \cdot \frac{4}{3} \pi p^3, \quad (59.12)$$

В квазиклассическом приближении мы должны считать, что объем элементарной ячейки μ – пространства, в котором может находиться одна частица, равен h^3 . Поэтому дифференцируя формулу (59.12) по p и деля результат на h^3 , находим число возможных квантовых состояний частицы, заключенных между гиперповерхностями (59.11), в виде

$$g_s = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp. \quad (59.13)$$

Чтобы сопоставить гиперповерхностям (59.11) гиперповерхности постоянной энергии ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ воспользуемся формулой

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}. \quad (59.14)$$

Выразив из (59.14) p через ε и dp через $d\varepsilon$, приходим к (59.10). Существенно, что представленные выкладки выполнены независимо от формы объема V .

Необходимо отметить, что состояние частицы, помимо квантовых чисел i, j, l , характеризуется еще проекцией спина s (s измеряется в единицах $\hbar/(2\pi)$) частицы на некоторое выделенное направление (обычно это направление внешнего магнитного поля). Эта проекция, которую мы обозначим через σ , может принимать $2s+1$ значений: $\sigma = -s, -s+1, \dots, s$. Каждому σ отвечает своя волновая функция, однако из квантовой механики известно, что при не слишком сильных магнитных полях энергия частицы от σ практически не зависит. В результате каждая из определенных выше элементарных квантовых ячеек должна рассматриваться в $2s+1$ экземплярах. Следовательно, для нахождения полного числа квантовых состояний частицы в слое мы должны умножить выражения (59.10) и (59.13) на спиновый коэффициент $G = 2s+1$.

Итак, окончательно мы получаем следующие выражения для статистического веса слоя в пространстве квантовых чисел и в μ – пространстве:

$$g_s = G \frac{4\pi V \sqrt{2m^3 \varepsilon}}{h^3} d\varepsilon, \quad (59.15)$$

$$g_s = G \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp. \quad (59.16)$$

§ 60. Большой ансамбль Гиббса для идеальных газов

Соотношения, полученные в двух предыдущих параграфах, позволяют исследовать свойства идеальных газов при помощи большого ансамбля Гиббса, рассмотренного в § 53.

Сейчас под системой, для которой был введен данный ансамбль, будем понимать некоторый объем, заполненный идеальным квантовым газом. Рассчитаем Q – сумму для этой системы.

Согласно (51.15) и (53.7),

$$Q = \sum_{\kappa} \exp\left(\frac{\mu N - E_{\kappa}}{\theta}\right), \quad (60.1)$$

где $\theta = kT$. Обозначим через n_i число частиц идеального газа в подсистеме, находящихся в i -ом квантовом состоянии, или, в i -ой ячейке пространства квантовых чисел. Пусть в данном состоянии частица имеет энергию ε_i (при наличии вырождения энергетических уровней частицы различным номерам i могут отвечать одинаковые значения ε_i). Тогда

$$N = \sum_i n_i, \quad (60.2)$$

$$E_{\kappa} = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad (60.3)$$

где числа n_i могут принимать любые значения, совместимые с (60.2).

При учете (60.2) и (60.3) выражение (60.1) может быть записано в виде

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_p \exp\left[-\frac{\sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i}{\theta}\right], \quad (60.4)$$

где бесконечный предел внешней суммы поставлен в предположении ее быстрой сходимости, а p обозначает всевозможные способы размещения частиц газа по элементарным ячейкам в пространстве квантовых чисел, при которых выполняется условие (60.2). Благодаря суммированию по N , выражение (60.4) представляет собой сумму входящих в него экспонент со всевозможными числами n_i . Данная сумма может быть записана в виде

$$Q = \prod_i \sum_{n_i} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_i) n_i}{\theta}\right], \quad (60.5)$$

где произведение берется по всем квантовым состояниям частицы.

При рассмотрении газа бозонов каждая ячейка в пространстве квантовых чисел может содержать произвольное число частиц. Это означает, что n_i в (60.5) принимает значения $0, 1, 2, \dots$. Тогда, суммируя геометрическую прогрессию, получим

$$\sum_{n_i} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_i) n_i}{\theta}\right] = \sum_{n_i=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right) \right]^{n_i} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right)}. \quad (60.6)$$

В результате

$$Q = \prod_i \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right) \right]^{-1}. \quad (60.7)$$

Заметим, что энергия основного состояния квантовой частицы, лежащей в макроскопическом объеме, $\varepsilon_0 = 3kT_c^{(m)} \rightarrow 0$ (см. §§ 56, 59). Тогда статистическая Q — сумма (60.5) существует только при $\mu \leq 0$, ибо в противном случае сумма геометрической прогрессии (60.6) для основного квантового состояния разойдется. Отсюда следует, что химический потенциал любого бозе-газа не положителен.

При рассмотрении газа фермионов каждая элементарная ячейка в пространстве квантовых чисел может быть либо занята одной частицей, либо пуста. Таким образом, n_i в (60.5) может принимать только два значения: 0, либо 1. В результате каждая из сумм в (60.5) содержит только два слагаемых, так что

$$Q = \prod_i \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right) \right]. \quad (60.8)$$

В данном выражении знак μ ничем не ограничен.

Согласно (53.9), $\Omega = -\theta \ln Q$. Подставляя сюда поочередно выражения (60.7) и (60.8), находим:

$$\Omega = -q\theta \sum_i \ln \left[1 + q \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right) \right], \quad (60.9)$$

где $q = -1$ для бозе-газа, и $q = 1$ для ферми-газа.

Воспользуемся теперь понятием слоя в пространстве квантовых чисел (см. § 59). Если пренебречь различием энергий различных квантовых состояний частицы газа в пределах s -го слоя, то сумма по квантовым состояниям в (60.9) может быть преобразована в сумму по энергетическим слоям:

$$\Omega = -q\theta \sum_s g_s \ln \left[1 + q \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{\theta}\right) \right], \quad (60.10)$$

где g_s — статистический вес s -го слоя, определяемый выражением (59.15).

В соответствии с § 53, формулы (60.9), или (60.10) позволяют рассчитать все термодинамические параметры идеального квантового газа. В частности, учитывая (53.13) и (60.10), для среднего числа частиц газа в рассматриваемой подсистеме имеем:

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_s n_s. \quad (60.11)$$

где

$$n_s = \frac{g_s}{\exp\left(\frac{\varepsilon_s - \mu}{\theta}\right) + q}. \quad (60.12)$$

Значение n_s можно интерпретировать как среднее число частиц газа в s -ом энергетическом слое. При $q = -1$ выражение (60.12) называют распределением Бозе, а при $q = 1$ – распределением Ферми.

Следует, однако, отметить, что достаточных оснований для последней интерпретации сумма (60.11) не дает, поскольку слагаемые по значению суммы однозначно не определяются. Кроме того, выражение (60.11) представляет собой термодинамическую формулу для среднего числа частиц газа в макроскопической системе, а строго судить о статистических свойствах системы на основании термодинамических соотношений нельзя. Более последовательное статистическое обоснование распределений (60.12) будет получено в §§ 62 и 65.

§ 61. Уравнения состояния слабо вырожденных идеальных газов

Применим выражения (61.10) и (61.11) к выводу термического и калорического уравнений состояния идеальных квантовых газов.

Согласно (53.10) и (61.10), термические уравнения состояния имеют вид

$$PV = qkT \sum_s g_s \ln \left[1 + q \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{kT} \right) \right], \quad (61.1)$$

где $q = -1$ и $q = 1$ для бозе- и ферми-газа, соответственно. Калорические уравнения состояния получаем из (53.14), дифференцируя формулу (61.10):

$$\bar{E} = \sum_s g_s \frac{\varepsilon_s}{\exp\left(\frac{\varepsilon_s - \mu}{kT}\right) + q}. \quad (61.2)$$

Подставив в (61.1) и (61.2) значение g_s вида (59.15) и заменив полученные интегральные суммы интегралами, находим:

$$PV = KqkT \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln \left[1 + q \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right) \right] d\varepsilon, \quad (61.3)$$

$$\bar{E} = K \int_0^\infty \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + q}, \quad (61.4)$$

где

$$K = \frac{4\pi G V \sqrt{2m^3}}{h^3}. \quad (61.5)$$

Аналогичным образом выражение (60.11) для среднего числа частиц газа может быть преобразовано к виду

$$\bar{N} = K \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + q}. \quad (61.6)$$

По поводу выбора нулевого нижнего предела интегрирования в выражениях (61.3), (61.4), (61.6) заметим, что согласно (59.3) энергия частиц газа находится в диапазоне

$$\varepsilon \geq \varepsilon_0 = \frac{3h^2}{8mL^2} = 3kT_c^{(m)},$$

где $T_c^{(m)}$ — характеристическая температура поступательного движения. Однако в силу малости значения $T_c^{(m)}$ (см. § 56) вкладом в рассматриваемые интегралы промежутка интегрирования $(0, \varepsilon_0)$ можно пренебречь.

Заметим еще, что уравнение (61.3) допускает упрощение:

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}. \quad (61.7)$$

Действительно, интегрирование по частям дает:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln \left[1 + q \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \right] d\varepsilon = \\ & = \underbrace{\frac{2}{3} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \ln(1 + q e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}})}_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} + \frac{2}{3} \frac{q}{kT} \int_0^{\infty} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} \frac{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)}{1 + q \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)} d\varepsilon = \quad (61.8) \\ & = \frac{2}{3} \frac{q}{kT} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + q} = \frac{2}{3} \frac{q}{kT} \frac{\bar{E}}{K}. \end{aligned}$$

Подстановка (61.8) в (61.3) приводит к (61.7).

Формула (61.7) выведена без использования каких-либо приближений, то есть она является строгой и справедлива при рассмотрении любых идеальных квантовых и классических газов.

Удобными независимыми переменными при формулировке термодинамических уравнений состояния являются удельный объем газа $\bar{V} = V/\bar{N}$ и температура T . Однако аналитически выразить через эти величины давление и энергию сейчас не представляется возможным, поскольку выражения (61.4), а значит и (61.7) содержат неизвестную функцию

$\mu(\bar{V}, T)$. Эта функция должна определяться из трансцендентного уравнения (61.6). Его точное решение может быть найдено только численно. Вместе с тем это уравнение допускает приближенный анализ при высоких и низких температурах.

В данном параграфе мы рассмотрим случай высоких температур, в котором термодинамические свойства бозе- и ферми-газов могут быть исследованы с единых позиций. Эти газы, которые называют слабо вырожденными, по своим характеристикам мало отличаются от классического одноатомного идеального газа. При низких температурах бозе- и ферми-газы ведут себя по существенно квантовым законам и имеют разные свойства. Такие газы называют вырожденными. Они будут исследованы в §§ 63 и 66.

Итак, получим приближенное аналитическое решение уравнения (61.6). Для этого запишем (61.6) в виде

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t} dt}{\exp(-\alpha + t) + q} = \frac{\bar{N}}{K} (kT)^{-\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \delta, \quad (61.9)$$

где

$$t = \frac{\varepsilon}{kT}, \quad \alpha = \frac{\mu}{kT},$$

$$\delta = \frac{h^3}{G\bar{V}(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (61.10)$$

Введем в рассмотрение параметр вырождения газа $A = \exp(\alpha)$. Слабо вырожденным называют газ, для которого $A \ll 1$. Из (61.9) очевидно, что условие $A \rightarrow 0$ эквивалентно $\delta \rightarrow 0$, то есть, δ – малый параметр. В соответствии с (61.10), условие $\delta \rightarrow 0$ реализуется в случае газов, находящихся при достаточно высоких температурах.

Для оценки μ преобразуем интеграл в (61.9) следующим образом:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t} dt}{\exp(-\alpha + t) + q} = A \int_0^{\infty} \frac{dt \sqrt{t} \exp(-t)}{1 + qA \exp(-t)} \quad (61.11)$$

Здесь $|q|=1$, $A \ll 1$, $\exp(-t) < 1$ на всем промежутке интегрирования. Следовательно, $|qA \exp(-t)| \ll 1$. Тогда по формуле суммы геометрической прогрессии

$$\frac{1}{1 - [-qA \exp(-t)]} = 1 - qA \exp(-t) + [qA \exp(-t)]^2 - \dots \quad (61.12)$$

После подстановки (61.12) в (61.11) имеем

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t} dt}{\exp(-\alpha + t) + q} = \\
& = A \left[\int_0^{\infty} dt \frac{\sqrt{t}}{\exp(t)} - Aq \int_0^{\infty} dt \frac{\sqrt{t}}{\exp(2t)} + (Aq)^2 \int_0^{\infty} dt \frac{\sqrt{t}}{\exp(3t)} - \dots \right] = \quad (61.13) \\
& = A [I_1 + AI_2 + A^2 I_3 + \dots],
\end{aligned}$$

где после замены переменной интегрирования $t = u^2$ возникли табличные интегралы

$$I_i = 2(-q)^{i-1} \int_0^{\infty} u^2 \exp(-iu^2) du = \frac{(-q)^{i-1} \sqrt{\pi}}{2i^{1.5}}.$$

Таким образом, мы привели уравнение (61.9) к степенному ряду

$$A [I_1 + AI_2 + A^2 I_3 + \dots] = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \delta. \quad (61.14)$$

Будем решать уравнение (61.14) методом возмущений. Для этого представим функцию $A(\delta)$ в виде ряда по степеням δ :

$$A = \gamma_0 + \gamma_1 \delta + \gamma_2 \delta^2 + \dots, \quad (61.15)$$

где $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \dots$ — некоторые коэффициенты, подлежащие определению. Подставив (61.15) в (61.14) и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях δ в левой и правой частях уравнения на том основании, что уравнение (61.14) должно выполняться при произвольных малых δ , а указанные степени являются линейно-независимыми функциями, находим

$$\gamma_0 = 0, \quad \gamma_1 I_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad I_1 \gamma_2 + \gamma_1^2 I_2 = 0, \dots$$

Отсюда

$$\gamma_1 = 1, \quad \gamma_2 = -\frac{I_2}{I_1} = -\frac{q}{2\sqrt{2}}, \dots$$

Ограничившись в ряде (61.15) двумя главными членами, получаем

$$A = \delta + \frac{q}{2\sqrt{2}} \delta^2 + O(\delta^3). \quad (61.16)$$

Следовательно,

$$\mu = kT \ln A = kT \ln \left[\delta \left(1 + \frac{q}{2\sqrt{2}} \delta + O(\delta^2) \right) \right]. \quad (61.17)$$

Теперь мы в состоянии проанализировать уравнения состояния (61.4) и (61.7). Начнем с калорического уравнения (61.4). По аналогии с (61.12) запишем входящий в него интеграл в виде

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + q} = A(kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{dt t^{\frac{3}{2}} \exp(-t)}{1 + qA \exp(-t)} =$$

$$= A(kT)^{\frac{5}{2}} (J_1 + AJ_2 + A^2 J_3 + \dots).$$

Сюда входят табличные интегралы

$$J_i = 2(-q)^{i-1} \int_0^{\infty} u^4 \exp(-iu^4) du = (-q)^{i-1} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \frac{1}{i^{5/2}}.$$

Подставив в (61.18) ряд (61.15), получаем приближение

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + q} = A(kT)^{5/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} - A^2(kT)^{5/2} q \frac{3\sqrt{\pi}}{4(2)^{5/2}} + \dots =$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}(kT)^{5/2}}{4} \left[\delta + \frac{q}{4\sqrt{2}} \delta^2 + O(\delta^3) \right] = \frac{3\sqrt{\pi}(kT)^{5/2}}{4} \left[\delta + \frac{q}{4\sqrt{2}} \delta^2 \right],$$

где учтены только два главных члена разложения интеграла по степеням малого параметра δ .

Подстановка (61.5), (61.10) и (61.19) в (61.4) дает:

$$\bar{E} = \frac{G\pi V 3\sqrt{2\pi m^3} (kT)^{5/2}}{h^3} \left[\frac{h^3}{G\tilde{V} (2\pi m kT)^{3/2}} + \frac{q h^6}{4\sqrt{2} G^2 \tilde{V}^2 (2\pi m kT)^3} \right] =$$

$$= \frac{3}{2} \bar{N} kT + \frac{3q \bar{N} h^3}{32 G \tilde{V} \sqrt{m^3 \pi^3} kT}.$$

Итак, мы нашли калорическое уравнение состояния слабо вырожденного идеального квантового газа в виде

$$\bar{E} \approx \underbrace{\frac{3}{2} \bar{N} kT}_{\text{классический предел}} + \underbrace{\frac{3}{32} q \frac{\bar{N} h^3}{G \tilde{V} \sqrt{k T m^3 \pi^3}}}_{\text{квантовая поправка}}. \quad (61.20)$$

В соответствии с (61.20), теплоемкость газа

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \approx \frac{3}{2} k \bar{N} - q \frac{3h^3 \bar{N}}{64 G \tilde{V} \sqrt{k (T m \pi)^3}}.$$

Данное выражение не согласуется с принципом Нернста, так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V \rightarrow \infty.$$

Тут нет ничего удивительного, так как мы нашли теплоемкость в приближении слабо вырожденного газа $\delta \rightarrow 0$, которое теряет свою применимость при $T \rightarrow 0$.

Термическое уравнение состояния получаем в результате подстановки (61.20) в (61.7):

$$PV = kT\bar{N} + q \frac{h^3 \bar{N}}{16G\tilde{V}\sqrt{kT(m\pi)^3}},$$

или

$$P = \underbrace{\frac{kT}{\tilde{V}}}_{\text{классический предел}} + q \underbrace{\frac{h^3}{16G\tilde{V}^2\sqrt{kT(m\pi)^3}}}_{\text{квантовая поправка}}. \quad (61.21)$$

В соответствии с (61.20) и (61.21), квантовые поправки для ферми-газа ($q=1$) приводят к увеличению давления и энергии, а для бозе-газа ($q=-1$) – к уменьшению этих величин относительно их классических значений. Этот результат означает существование своеобразного квантового отталкивания между фермионами и притяжения между бозонами.

Наконец рассчитаем энтропию слабо вырожденных идеальных газов. Воспользовавшись формулами (51.20), (53.9) и (61.7), находим:

$$S = \frac{5}{3} \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T}. \quad (61.22)$$

Подставив в это общее выражение классический предел энергии из (61.20) и воспользовавшись формулой (61.17), где удержана только первая степень δ , получаем, что в главном приближении энтропия слабо вырожденного газа равна

$$S = k\bar{N} \left(\frac{5}{2} - \ln \delta \right) = k\bar{N} \ln \left[G\tilde{V}e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 \right]. \quad (61.23)$$

Формула (61.23) отличается от квазиклассического приближения (55.10) наличием спинового коэффициента G . Данное расхождение объясняется тем, что квазиклассическое приближение не учитывает спинового вырождения энергетических уровней. Следует однако отметить, что при условиях $\delta \ll 1$, $G \sim 1$ эффект спинового вырождения практически не сказывается на значении энтропии, поскольку

$$\ln \left[G\tilde{V}e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 \right] = \ln G + \ln \left(\frac{e^{2.5}}{G\delta} \right) = \ln \left(\frac{e^{2.5}}{G\delta} \right) = \ln \left[\tilde{V}e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 \right].$$

Заметим, что выражение (61.23) не согласуется с принципом Нернста, так как оно получено в приближении слабо вырожденного газа которое при низких температурах теряет применимость.

§ 62. Статистика Бозе

Выведем распределение частиц равновесного бозе-газа по энергиям комбинаторным методом.

Ранее неоднократно отмечалось, что статистические свойства макроскопической системы слабо зависят от граничных условий, в которых она находится. Пользуясь этим, будем считать, что газ, занимающий макроскопический объем V , энергетически изолирован, то есть, имеет фиксированную энергию E .

Пусть s -й слой в пространстве квантовых чисел (см. §59) содержит n_s частиц. Как и в § 51 определим многомерный вектор

$$X = (n_0, n_1, n_2, \dots), \quad (62.1)$$

но теперь размерность данного вектора равна числу энергетических слоев, а его компонентами служат числа заполнения этих слоев частицами идеального газа. Вектор (62.1) называется макросостоянием квантового идеального газа. Этот вектор может быть составлен множеством физически различных способов, которые называются микросостояниями газа. По определению, все микросостояния различны. Переход от одного к другому микросостоянию имеет место, когда изменяются числа частиц в элементарных квантовых ячейках s -го слоя при неизменном числе n_s . В этом случае реализуются различные волновые функции (58.2) и (58.5). Очевидно, что данному макросостоянию отвечает множество микросостояний.

В статистической физике принимаются два постулата. Первый из них подобен постулату, рассмотренному в § 51. Он гласит, что поскольку речь идет об энергетически изолированном газе, все его микросостояния а priori равновероятны. По второму постулату вектор (62.1) полностью определяет термодинамическое состояние газа в данный момент времени. Согласно этим постулатам, априорная вероятность того или иного макросостояния пропорциональна числу микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Равновесным будем считать наиболее вероятное макросостояние газа, то есть то макросостояние, которому соответствует максимальное число микросостояний.

Определим равновесный вектор X , предполагая, что частицы газа являются бозонами.

Обозначим элементарные ячейки, расположенные в s -ом энергетическом слое пространства квантовых чисел через $z_1, z_2, \dots, z_{g_s}$, а частицы в этом слое — через $a_1, a_2, \dots, a_{n_s}$. Найдем число вариантов размещения этих частиц по ячейкам слоя.

Рассмотрим последовательность символов z и a , записанных в произвольном порядке. Например, в таком:

$$z_1 a_9 a_3 z_7 a_5 a_7 a_1 z_3 z_8 \dots \quad (62.2)$$

Здесь предполагается, что частицы, оказавшиеся между парой элементов z , находятся в той ячейке z_i , которая в последовательности (62.2) стоит слева. Например, запись (62.2) означает, что в ячейке z_1 находятся частицы a_3, a_9 , в ячейке z_7 — частицы a_1, a_5, a_7 , ячейка z_3 — пустая и т.д. На языке

волновых функций запись (62.2) означает, что волновая функция (58.2) содержит как фрагмент произведение

$$\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_7(\mathbf{r}_1)\varphi_7(\mathbf{r}_5)\varphi_7(\mathbf{r}_7)\dots,$$

где номер одночастичной волновой функции совпадает с номером квантовой ячейки.

Очевидно, что на первом месте в символическом ряде (62.2) всегда будет стоять некоторый элемент z . Тогда мы получим все допустимые способы размещения частиц по ячейкам слоя, располагая на первом месте в (62.2) любой элемент z и совершая затем все возможные перестановки между оставшимися элементами z и a . Поскольку первое место в ряде (62.2) может быть занято g_s способами и на каждый из этих способов приходится $(g_s - 1 + n_s)!$ перестановок между оставшимися элементами z и a , полное число способов размещения частиц по элементарным ячейкам s -го слоя равно

$$g_s(g_s - 1 + n_s)!. \quad (62.3)$$

Но не все из этих способов можно считать микросостояниями, поскольку часть из них физически тождественна. Обозначим число физически различных способов реализации компоненты n_s вектора (62.1) через C_s . Каждый из этих способов соответствует различным числам заполнения частицами газа ячеек s -го энергетического слоя. В рамках любого из этих способов мы можем переставлять местами в ряде (62.2) различные ячейки z вместе с заполняющими их частицами. При каждой из таких перестановок мы, очевидно, будем получать одну и ту же волновую функцию (58.2). Таких физически тождественных перестановок будет $g_s!$. Внутри каждой из указанных перестановок можно совершить еще $n_s!$ перестановок частиц между собой. В силу принципа неразличимости одинаковых частиц эти перестановки также дадут одно и то же микросостояние газа. Таким образом, на каждый из физически различных способов заполнения частицами газа s -го энергетического слоя будет приходиться $g_s!n_s!$ физически тождественных способов. Следовательно, учитывая, что полное число обсуждаемых способов дается выражением (62.3), находим

$$C_s g_s! n_s! = g_s(g_s - 1 + n_s)!,$$

откуда

$$C_s = \frac{(g_s - 1 + n_s)!}{(g_s - 1)! n_s!}. \quad (62.4)$$

Полное число микросостояний W , соответствующих данному макросостоянию (62.1), мы, очевидно, получим, перемножив числа (62.4) по всем энергетическим слоям. Таким образом,

$$W = \prod_s C_s = \prod_s \frac{(g_s - 1 + n_s)!}{(g_s - 1)! n_s!}. \quad (62.5)$$

Заместим, что значение W вида (62.5) можно интерпретировать как полное число линейно независимых волновых функций вида (58.7) при заданных числах заполнения частицами энергетических слоев.

Согласно принятому выше определению равновесного состояния газа, ему соответствует максимум функции

$$W(X) = W(n_0, n_1, n_2, \dots).$$

Исследуем этот максимум при двух дополнительных условиях. А именно, будем считать фиксированными полную энергию газа E и полное число частиц в газе N :

$$E = \sum_s n_s \varepsilon_s, \quad (62.6)$$

$$N = \sum_s n_s, \quad (62.7)$$

где ε_s — энергия частиц в s -ом слое.

Для отыскания названного условного максимума прологарифмируем формулу (62.5). Далее, предполагая, что рассматриваемая термодинамическая система достаточно велика, так что

$$g_s \rightarrow \infty, \quad n_s \rightarrow \infty,$$

пренебрежем в полученном выражении единицей по сравнению с g_s и воспользуемся формулой Стирлинга в виде

$$\ln N! \Big|_{N \rightarrow \infty} \approx N \ln N.$$

Тогда получим

$$\ln W = \sum_s [(g_s + n_s) \ln(g_s + n_s) - g_s \ln g_s - n_s \ln n_s]. \quad (62.8)$$

Максимум величины (62.8) при дополнительных условиях (62.6) и (62.7) находим методом множителей Лагранжа. Этот метод сводится к отысканию безусловного экстремума функции

$$\Phi(n_0, n_1, \dots) = \ln W + \beta \left(E - \sum_s n_s \varepsilon_s \right) + \alpha \left(\sum_s n_s - N \right), \quad (62.9)$$

где β и α — множители Лагранжа.

Дифференцируя функцию (62.9) и приравнявая к нулю ее производные, получаем уравнения

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_s} - \beta \varepsilon_s + \alpha = 0. \quad (62.10)$$

Из (62.8) и (62.10) находим

$$n_s = \frac{g_s}{\exp(-\alpha + \beta \varepsilon_s) - 1}. \quad (62.11)$$

Постоянные α и β должны определяться из дополнительных условий (62.6) и (62.7). Однако возникающие при этом ряды в аналитическом виде

не суммируются. Поэтому, как и при выводе распределений Гиббса в §§ 52, 53 выразим α и β через термодинамические параметры.

Запишем выражение (62.11) в форме

$$\ln(g_s + n_s) = \ln n_s - \alpha + \beta \epsilon_s. \quad (62.12)$$

Подставив (62.12) в (62.8), получаем

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_s n_s (-\alpha + \beta \epsilon_s) + \sum_s g_s \left[-\alpha + \beta \epsilon_s + \ln \left(\frac{n_s}{g_s} \right) \right] = \\ &= -\alpha N + \beta E + \sum_s g_s \left[\ln(\exp(-\alpha + \beta \epsilon_s)) + \ln \left(\frac{1}{(\exp(-\alpha + \beta \epsilon_s)) - 1} \right) \right] = \\ &= -\alpha N + \beta E + \sum_s g_s \ln \left[\frac{1}{1 - \exp(\alpha - \beta \epsilon_s)} \right], \end{aligned}$$

или

$$\ln W = -\alpha N + \beta E - \sum_s g_s \ln [1 - \exp(\alpha - \beta \epsilon_s)]. \quad (62.13)$$

В приведенных промежуточных выкладках использованы формулы (62.6), (62.7) и (62.11).

Пусть объем сосуда, в котором находится газ, зафиксирован. В этом случае статистические веса слоев будут некоторыми константами (см. (59.15)). Вместе с тем будем считать, что число частиц в рассматриваемой термодинамической системе N и энергия газа E могут принимать различные значения. Иными словами, рассмотрим ансамбль энергетически изолированных систем с различными N и E .

Предположим, что N и E получают приращения dN и dE . Тогда, согласно условиям (62.6), (62.7), (62.11), параметры α и β также получат приращения $d\alpha$ и $d\beta$. Беря дифференциал от выражения (62.13), находим

$$\begin{aligned} (d \ln W)_\nu &= -Nd\alpha - \alpha dN + \beta dE + Ed\beta - \\ &- \sum_s \frac{g_s}{\exp(-\alpha + \beta \epsilon_s) - 1} (-d\alpha + \epsilon_s d\beta) = \\ &= -Nd\alpha - \alpha dN + \beta dE + Ed\beta - \sum_s n_s (-d\alpha + \epsilon_s d\beta) = \\ &= -Nd\alpha - \alpha dN + \beta dE + Ed\beta + Nd\alpha - Ed\beta, \end{aligned}$$

или

$$(d \ln W)_\nu = -\alpha dN + \beta dE. \quad (62.14)$$

Поскольку мы рассматриваем энергетически изолированный газ, имеет место постулат Больцмана (51.17):

$$S = k \ln W. \quad (62.15)$$

Учитывая (62.14) и (62.15), получаем

$$(dS)_\nu = -k\alpha dN + k\beta dE. \quad (62.16)$$

С другой стороны, в термодинамике имеет место соотношение (15.2), которое при постоянном объеме имеет вид

$$(dS)_v = -\frac{\mu}{T} dN + \frac{1}{T} dE. \quad (62.17)$$

Сравнивая (62.16) и (62.17), заключаем, что

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (62.18)$$

Таким образом, (62.11) приобретает вид

$$n_s = \frac{g_s}{\exp\left(\frac{-\mu + \varepsilon_s}{kT}\right) - 1}. \quad (62.19)$$

Это ни что иное как выражение (60.12), взятое при $q = -1$. Но теперь данное выражение получило статистическое обоснование.

Вспоминая определение энергетического слоя (см. §59), можем записать:

$$n_s = dN(\varepsilon), \quad (62.20)$$

где $dN(\varepsilon)$ — число частиц газа, энергии которых находятся в диапазоне $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$. Подставив (62.20) и (59.15) в (62.19) и опустив индекс s у ε , имеем

$$dN(\varepsilon) = K \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{-\mu + \varepsilon}{kT}\right) - 1} d\varepsilon, \quad (62.21)$$

где коэффициент K имеет вид (61.5).

Выражение (62.19) называется распределением Бозе. Оно эквивалентно (60.12), где $q = -1$.

Как уже отмечалось в § 63, химический потенциал любого бозе-газа должен удовлетворять неравенству

$$\mu \leq 0. \quad (62.22)$$

Сейчас это неравенство следует из (62.21). Действительно, при его нарушении всегда будет существовать диапазон энергий $\varepsilon < \mu$, в котором $dN(\varepsilon) < 0$, что лишено физического смысла.

§ 63. Распределение Бозе. Конденсация Бозе-Эйнштейна

Проанализируем свойства распределения (62.21) при различных температурах.

Из (61.10) и (61.16) следует, что при достаточно большой температуре выполняются неравенства

$$\delta \ll 1, \quad A = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \ll 1, \quad (63.1)$$

которые означают, что бозе-газ слабо вырожден (см. § 61). Уравнения состояния этого газа имеют вид (61.20) и (61.21). Но данные уравнения были получены исходя из анализа большого ансамбля Гиббса для открытой термодинамической системы, в которой число частиц N и энергия E газа могут принимать различные значения. В предыдущем же параграфе при выводе распределения Бозе N и E предполагались фиксированными. Очевидно, что данное расхождение связано с выбором различных граничных условий для газа. Ранее уже отмечалось, что при рассмотрении характеристик макроскопических систем такого рода условия не могут иметь существенного значения. Убедимся в этом и сейчас путем вывода уравнений (61.20) и (61.21) из распределения (62.21).

Воспользуемся выражениями (62.13) и (62.15) и учетом термодинамическое соотношение (15.11), записанное в форме

$$\mu N = E - TS + PV.$$

Получаем:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = -\frac{\mu N}{T} + \frac{E}{T} - k \sum_s g_s \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{kT}\right) \right] = \\ &= -\frac{E}{T} + S - \frac{PV}{T} + \frac{E}{T} - k \sum_s g_s \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (63.2)$$

Отсюда

$$pV = -kT \sum_s g_s \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{kT}\right) \right]. \quad (63.3)$$

Далее, согласно (62.6), (62.7) и (62.19),

$$N = \sum_s \frac{g_s}{\exp\left(\frac{-\mu + \varepsilon_s}{kT}\right) - 1}, \quad (63.4)$$

$$E = \sum_s \frac{\varepsilon_s g_s}{\exp\left(\frac{-\mu + \varepsilon_s}{kT}\right) - 1}. \quad (63.5)$$

После подстановки в (63.3) – (63.5) статистического веса слоя g_s (59.15) и замены интегральных сумм интегралами мы приходим к уравнениям (61.3), (61.4), (61.6), в которых $q = -1$, а вместо $\bar{E}$ и $\bar{N}$ фигурируют E и N , соответственно. Однако согласно § 24, относительные флуктуации аддитивных параметров открытой макроскопической системы, к которым относятся E и N , ничтожно малы. В результате энергия и число частиц в равновесной макроскопической системе практически фиксированы, то есть, мы можем положить $\bar{E} \approx E$, $\bar{N} \approx N$. Таким образом, распределение

Бозе (62.21) приводит к тем же термодинамическим соотношениям, которые были получены в § 61 с помощью большого ансамбля Гиббса.

Исследуем теперь распределение частиц невырожденного бозе-газа по энергиям и скоростям.

Условия (63.1) означают, что при любой энергии частицы $\epsilon \geq 0$ выполняется неравенство

$$\exp\left(\frac{-\mu + \epsilon}{kT}\right) \gg 1, \quad (63.6)$$

благодаря которому мы можем пренебречь единицей по сравнению с экспонентой в знаменателе выражения (62.21). В результате распределение (62.21) приводится к виду

$$dN(\epsilon) = K \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon,$$

где химический потенциал находится из уравнения

$$N = K \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (63.7)$$

После двух последовательных замен переменных интегрирования: $t = \epsilon/kT$ и $t = u^2$ интеграл в (63.7) сводится к табличному:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon = (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{t}}{\exp(t)} dt = 2(kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} u^2 \exp(-u^2) du = (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

В результате из (63.7) находим:

$$K \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{2N}{(kT)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}}.$$

Следовательно,

$$dN(\epsilon) = \frac{2N \sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon. \quad (63.8)$$

Выражение (63.8) может быть получено и непосредственно из распределения Максвелла (30.11), поэтому оно называется распределением Максвелла частиц классического идеального газа по кинетическим энергиям.

Воспользуемся теперь связью между модулем скорости v и кинетической энергией $\epsilon = 0.5mv^2$ и запишем (63.8) в виде

$$dp_v = \frac{dN(v)}{N} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv,$$

где dp_v имеет смысл вероятности того, что модуль скорости частицы газа находится в интервале $(v, v + dv)$. Ввиду отсутствия выделенного направления в пространстве (внешние силовые поля мы предполагаем отсутствующими), все направления полета частицы газа равновероятны. Это озна-

чае, что вероятность того события, что вектор скорости частицы лежит в телесном угле $d\omega$ равна отношению этого угла к полному телесному углу сферы, равному 4π :

$$dp_{\omega} = \frac{d\omega}{4\pi}.$$

Очевидно, что dp_v и dp_{ω} есть вероятности независимых событий. Тогда вероятность dp того, что конец вектора скорости частицы лежит в объеме

$$dv = v^2 dv d\omega$$

пространства скоростей может быть найдена по теореме умножения вероятностей:

$$dp = dp_v dp_{\omega} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv. \quad (63.9)$$

Поскольку при рассмотрении макроскопической системы вероятность dp равна отношению числу частиц газа, концы векторов скорости которых находятся в объеме dv , формулу (63.9) можно записать в виде

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{dv} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right), \quad (63.10)$$

где осуществлен переход от сферических к декартовым координатам в пространстве скоростей. Выражение (63.10) совпадает с классическим распределением Максвелла частиц по скоростям (30.11).

Таким образом, мы установили, что термодинамические и статистические характеристики невырожденного бозе-газа совпадают с характеристиками классического одноатомного идеального газа.

Проанализируем теперь свойства вырожденного бозе-газа. Для этого запишем трансцендентное уравнение (63.4) относительно функции $\mu(\tilde{V}, T)$ в виде

$$f(\alpha) = \phi(\tilde{V}, T), \quad (63.11)$$

где

$$\alpha = \frac{\mu}{kT},$$

$$f(\alpha) = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{\exp(x - \alpha) - 1}, \quad (63.12)$$

$$\phi(\tilde{V}, T) = \frac{N}{K(kT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (63.13)$$

Уравнение (63.11) получается из (63.4) после подстановки в него выражения (59.15) для $g_{\pm}$, замены полученной интегральной суммы интегралом и перехода к новой переменной интегрирования $x = \varepsilon/(kT)$.

Как было установлено в § 62, $\mu \leq 0$, $\alpha \leq 0$. Следовательно,

$$\frac{df}{d\alpha} = \int_0^{\infty} \frac{\exp(x-\alpha)\sqrt{x}}{[\exp(x-\alpha)-1]^2} dx \geq 0, \quad (63.14)$$

поскольку подынтегральная функция в последнем интеграле не отрицательна на всем промежутке интегрирования. Неравенство (63.14) означает, что функция $f(\alpha)$ монотонно возрастает от $f(-\infty) = 0$ до

$$f(0) = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{\exp(x)-1} \approx 2.312. \quad (63.15)$$

График функции $f(\alpha)$ представлен на рис. 63.1. Он построен в результате численного расчета интеграла (63.12) после приведения его с помощью замены переменной интегрирования $x = u^2$ к виду

$$f(\alpha) = 2 \int_0^{\infty} \frac{u^2 du}{\exp(u^2 - \alpha) - 1},$$

где подынтегральная функция бесконечно дифференцируема по u .

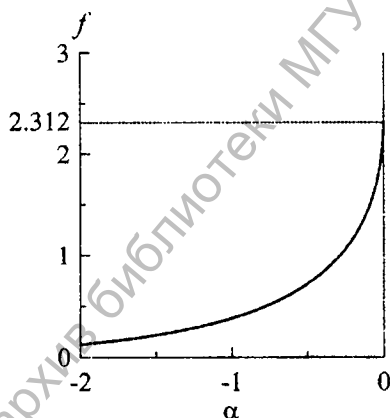


Рис. 63.1

Поскольку решением уравнения (63.11) являются координаты точки пересечения графика функции $f(\alpha)$ с горизонтальной прямой $f = \phi(\vec{V}, T)$, из рис. 63.1 ясно, что уравнение (63.11) имеет решение только при условии $\phi(\vec{V}, T) \leq f(0)$. (63.16)

Согласно (63.13) и (63.15), (63.16) эквивалентно неравенству

$$T \geq T_0, \quad (63.17)$$

где

$$T_0 = \frac{1}{k} \left(\frac{2.312K}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (63.18)$$

есть так называемая температура вырождения бозе-газа. При температуре $T = T_0$ нестрогое неравенство (63.16) обращается в равенство, которое соответствует максимально возможному $\mu = 0$ (см. рис.63.1).

Учитывая определение K (61.5), представим (63.18) в виде

$$T_0 = \frac{h^2}{km} \left(\frac{N}{VG\pi 9.24\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (63.19)$$

Для газа в кубическом объеме мы можем сравнить T_0 с характеристической температурой поступательного движения частиц газа $T_c^{(m)}$ (см. § 56). Учитывая выражения (56.20) и (63.19), получаем неравенство

$$\frac{T_0}{T_c^{(m)}} = 8 \left(\frac{N}{4\pi G 9.24\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \gg 1,$$

которое означает, что вырождение бозе-газов может происходить при достижимых технически температурах. Например, для газа частиц He^4 с нулевым спином и концентрацией $N/V = 2.2 \cdot 10^{28} \text{ л/м}^3$, наблюдаемой при атмосферном давлении вблизи $T = 0$, вычисление по формуле (63.18) дает $T_0 = 3.1K$.

Поскольку температура T_0 может заметно отличаться от нуля, физически достижим диапазон температур

$$T \leq T_0. \quad (63.20)$$

Однако неравенства (63.17) и (63.20) не совместны. Эйнштейн, чтобы разрешить это противоречие, предположил, что во всех точках промежутка (63.20), так же как и на его краю, где $T = T_0$, выполняются соотношения $\mu = 0$ и

$$\phi(\vec{V}, T) = f(0), \quad (63.21)$$

но последнее равенство достигается за счет замены в (63.13) N на N' , где $N' < N$. В этом случае из (63.13) и (63.21) следует, что

$$\frac{N'}{N} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (63.22)$$

Физический смысл допущения Эйнштейна состоит в том, что распределению Бозе (62.21) в диапазоне температур (63.20) подчиняются не все частицы газа, а только те из них (в количестве N'), которые находятся в возбужденных квантовых состояниях. Остальные $N - N'$ частиц занимают основной энергетический уровень с $\epsilon = \epsilon_0$ и из этого распределения выпадают. Данные частицы не могут быть учтены распределением (62.21), по-

сколькx оно получено исходя из статистического веса энергетического слоя (59.15), а сама формула (59.15) верна только при энергиях частиц $\epsilon \gg \epsilon_0$, когда число состояний M можно рассматривать как квазинепрерывную функцию ϵ (см. § 59).

Физическое явление, состоящее в том, что при $T \leq T_0$ часть частиц бозе-газа, которая в соответствии с (62.22) может составлять заметную долю от полного числа частиц, накапливается в основном энергетическом состоянии, называется конденсацией Бозе-Эйнштейна.

Пребывание частиц газа в основном энергетическом состоянии означает, что они не взаимодействуют с окружающей средой. Эта особенность качественно объясняет экспериментальные данные, согласно которым при атмосферном давлении и температуре $T < 2.19\text{K}$ гелий 4 находится в двух фазах — нормальной и сверхтекучей. При найденном выше значении $T_0 = 3.1\text{K}$ указанный диапазон температуры почти совпадает с диапазоном конденсации Бозе-Эйнштейна (63.20). Заметим, что подобные свойства отсутствуют у гелия 3, атомы которого имеют спин $s = 1/2$, то есть, являются фермионами.

Рассмотрим теперь термодинамику вырожденного бозе-газа, который находится при температуре из диапазона (63.20). Здесь следует учесть, что энергия основного квантового состояния частиц газа $\epsilon_0 = 3kT_c^{(m)}$ ничтожно мала по сравнению со средней кинетической энергией частицы $1.5kT$ при любых разумных значениях температуры (см § 56). Это означает, что энергией и импульсом частиц газа, находящихся в основном энергетическом состоянии, можно пренебречь, приняв их нулевыми. В таком случае данные частицы не влияют на термодинамические характеристики газа. Остальные частицы подчиняются распределению Бозе (62.21), в котором $\mu = 0$ и $N = N'$. Таким образом, внутреннюю энергию и давление газа сейчас можно рассчитать по формулам (61.4) и (61.7), полагая в них $\mu = 0$ и $q = -1$.

Из (61.4) получаем:

$$E = K(kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x\sqrt{x} dx}{\exp(x) - 1}.$$

Численный расчет входящего сюда интеграла (он может быть выполнен по описанной выше схеме) дает:

$$\int_0^{\infty} \frac{x\sqrt{x} dx}{\exp(x) - 1} = 1.78.$$

Таким образом, калорическое уравнение состояния вырожденного бозе-газа имеет вид

$$E = 1.78K(kT)^{\frac{5}{2}} = 7.12 \frac{\pi G V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}}. \quad (63.23)$$

Термическое уравнение состояния получаем после подстановки (63.23) в (61.7):

$$P = 4.75 \frac{\pi G \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}}. \quad (63.24)$$

Заметим, что в выражение (63.23) не входит число частиц газа, а давление (63.24) не зависит от удельного объема газа. Эти неожиданные на первый взгляд результаты объясняются тем, что удельный объем и температура сейчас связаны уравнением (63.21). Из (63.21), в частности, следует, что число активных (то есть, дающих вклад в энергию и давление), частиц газа однозначно выражается через V и T :

$$N' = \frac{9.248 \pi V G \sqrt{2(mkT)^{\frac{3}{2}}}}{h^3}.$$

Возникшая ситуация качественно подобна той, которая имеет место в термодинамике фазовых переходов, когда термодинамическая система характеризуется всего одной независимой интенсивной переменной (см. § 17). Однако конденсация Бозе-Эйнштейна не подпадает под стандартное определение фазового перехода, при котором различные фазы вещества должны быть разделены четко выраженной границей. В данном случае речь идет о «конденсации» частиц газа на основной энергетический уровень, которая равномерно распределена по всему объему.

Рассчитаем теперь энтропию газа. Полагая $\mu = 0$ и учитывая (59.15), запишем выражение (63.2) в интегральной форме:

$$S = k \ln W = \frac{E}{T} - kK \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] d\varepsilon. \quad (63.25)$$

Согласно (61.8), где $q = -1$ и $\bar{E} = E$, выражение (63.25) можно представить как

$$S = 5E/(3T). \quad (63.26)$$

Отсюда теплоемкость газа

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{3} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V - \frac{E}{T} \right] = \frac{5}{3} \left(C_V - \frac{E}{T} \right),$$

или

$$C_V = 5E/(2T). \quad (63.27)$$

Как следует из (63.23), выражения (63.26) и (63.27) находятся в полном согласии с принципом Нернста.

§ 64. Фотонный газ

Рассмотрим равновесное электромагнитное излучение в некоторой полости объема V как газ фотонов. Фотон представляет собой бозе-

частицу с нулевой массой покоя, движущуюся со скоростью света. Для таких частиц корректный расчет статистического веса слоя может быть выполнен по формуле (59.16), если для модуля импульса использовать известную релятивистскую формулу $p = hv/c$, где $h\nu$ – энергия фотона частоты ν , c – скорость света в вакууме. Далее, необходимо учесть, что спин фотона $s = 1$. При этом единственным физически выделенным направлением движения фотона. Очевидно, что эта проекция может принимать всего два значения: 1 и -1 . Отсюда следует, что спиновый коэффициент увеличения статистического веса слоя $G = 2$. Таким образом, выражение (59.16) теперь приобретает вид

$$g_s = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} d\nu. \quad (64.1)$$

Чтобы применить распределение (62.19) к газу фотонов надо еще учесть, что фотоны непрерывно поглощаются и излучаются стенками полости. Это означает, что число фотонов не фиксировано. Следовательно, сейчас мы должны искать максимум функции (62.8) при одном дополнительном условии (62.6). Формально эта процедура сводится к отысканию безусловного экстремума функции (62.9) при $\alpha = 0$. Иными словами, мы должны во всех соотношениях, полученных в § 62, положить $\alpha = 0$, или, согласно (62.18), $\mu = 0$. Таким образом, фотонный газ имеет нулевой химический потенциал.

Итак, подставляя (64.1) в (62.19) и полагая $\epsilon_s = h\nu$, заключаем, что число частиц равновесного фотонного газа $dN(\nu)$, частоты которых располагаются в диапазоне $(\nu, \nu + d\nu)$, равно

$$dN(\nu) = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (64.2)$$

В оптике используют плотность энергии теплового излучения $\rho(\nu, T)$, которая равна энергии излучения, приходящейся на единицу объема и единичный интервал частот. В соответствии с (64.2),

$$\rho(\nu, T) = \frac{h\nu dN(\nu)}{V d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (64.3)$$

Выражение (64.3) называется формулой Планка для плотности энергии теплового излучения.

Исследуем термодинамические характеристики газа фотонов.

Как следует из (64.2) и (64.3), энергия этого газа равна

$$E = V \int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi V h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx, \quad (64.4)$$

где выполнена замена переменной интегрирования $x = hv/(kT)$. В (64.4) входит табличный интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

Таким образом, калорическое уравнение состояния фотонного газа имеет вид

$$E = \sigma VT^4, \quad (64.5)$$

где

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3}.$$

Уравнение (64.5) называется законом Стефана-Больцмана для энергии теплового излучения. Эти ученые получили его из основного равенства термодинамики задолго до того как Планк вывел свою знаменитую формулу. Однако константа σ в рамках термодинамики оставалась неопределенной. Как мы видим, статистическая физика позволяет выразить σ через мировые постоянные.

Для вывода термического уравнения состояния фотонного газа воспользуемся общей формулой (63.3). Подставив в нее статистический вес слоя (64.1), положив $\varepsilon_i = hv$, $\mu = 0$ и заменив интегральную сумму интегралом, получаем

$$pV = -kT \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^{\infty} v^2 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right) \right] dv. \quad (64.6)$$

Интегрирование по частям в (64.6) дает:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} v^2 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right) \right] dv &= \left\{ \frac{v^3}{3} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right) \right] \right\}_{v=0}^{v=\infty} - \\ &- \frac{h}{3kT} \int_0^{\infty} \frac{v^3}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1} dv. \end{aligned} \quad (64.7)$$

Внеинтегральный член в правой части (64.7) пропадает, так как он стремится к нулю по кубическому закону при $v \rightarrow 0$ и по экспоненте при $v \rightarrow \infty$. Таким образом, подставляя (64.7) в (64.6) и учитывая (64.4) получаем

$$PV = \frac{E}{3}, \quad (64.8)$$

где E дается формулой (64.5).

Наконец рассчитаем энтропию теплового излучения. Для этого воспользуемся выражением (63.2). Полагая в нем $\mu = 0$ и учитывая (63.3), (64.5), (64.8), имеем:

$$S = \frac{E + PV}{T} = \frac{4}{3} \frac{E}{T} = \frac{4}{3} \sigma VT^3. \quad (64.9)$$

Таким образом, теплоемкость фотонного газа

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 4\sigma T^2 V. \quad (64.10)$$

Выражения (64.9) и (64.10) находятся в согласии с принципом Нернста.

§ 65. Статистика Ферми

Применим теперь комбинаторный метод к исследованию статистики идеального ферми-газа, состоящего из частиц с полужелым спином.

Рассмотрим s -й слой в пространстве квантовых чисел, заключенный между гиперповерхностями постоянной энергии ϵ и $\epsilon + d\epsilon$. Пусть в этом слое находятся n_s ферми-частиц, а сам слой содержит $g_s \geq n_s$ элементарных квантовых ячеек. Согласно принципу Паули каждая из ячеек может быть либо пустой, либо занятой одной частицей. В результате может быть составлена следующая таблица:

$$\underbrace{\begin{array}{|c|} \hline z_2, z_3, z_{10}, z_9, z_7, \dots \\ \hline \end{array}}_{g_s - n_s} \quad \underbrace{\begin{array}{|c|} \hline z_4, z_1, z_6, z_8, z_{11}, \dots \\ \hline \end{array}}_{n_s} \quad (65.1)$$

g_s

В левой части таблицы выписаны ячейки z , с числом заполнения частицами 0, а в правой части — ячейки с числом заполнения 1. Порядок следования ячеек в таблице (65.1) — произвольный.

Очевидно, что все возможные способы заполнения частицами ячеек рассматриваемого слоя мы получим, выполняя все возможные перестановки между элементами z в таблице (65.1). Но часть из этих перестановок будет соответствовать одинаковым физическим состояниям газа в силу неразличимости одинаковых частиц. Таковыми следует признать те перестановки, при которых меняются местами элементы z в левой, либо в правой частях таблицы (65.1).

Как и в § 62, обозначим через C_s число перестановок элементов таблицы (65.1), которым отвечают различные физические состояния системы. Тогда на каждую из таких перестановок будет приходиться $n_s!(g_s - n_s)!$ перестановок элементов внутри правой и левой частей таблицы (65.1), при которых состояние системы не изменяется. Поскольку полное число перестановок между элементами таблицы (65.1) равно $g_s!$, имеет место равенство

$$C_s n_s! (g_s - n_s)! = g_s!.$$

Отсюда

$$C_s = \frac{g_s!}{n_s!(g_s - n_s)!}. \quad (65.2)$$

Чтобы найти полное число микросостояний W , соответствующих макросостоянию (62.1), мы, очевидно, должны перемножить числа C_s для всех энергетических слоев. Таким образом, для термодинамической вероятности макросостояния (62.1) получаем

$$W(X) = \prod_s \frac{g_s!}{n_s!(g_s - n_s)!}. \quad (65.3)$$

Как и при рассмотрении бозе-газов в §62, для нахождения равновесных значений чисел заполнения частицами энергетических слоев n_s мы должны определить максимум энтропии

$$S(X) = k \ln[W(X)] \quad (65.4)$$

при дополнительных условиях (62.6) и (62.7).

Прологарифмировав выражение (65.3) и воспользовавшись формулой Стирлинга, получаем

$$\ln W = \sum_s [g_s \ln g_s - n_s \ln n_s - (g_s - n_s) \ln (g_s - n_s)]. \quad (65.5)$$

Отыскивая максимум функции $\ln W(X)$ при условиях (62.6), (62.7) методом множителей Лагранжа, приходим к уравнениям

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_s} + \alpha \frac{\partial}{\partial n_s} \left(\sum_s n_s - N \right) - \beta \frac{\partial}{\partial n_s} \left(\sum_s n_s \varepsilon_s - E \right) = 0,$$

или

$$\ln \left(\frac{g_s - n_s}{n_s} \right) = -\alpha + \beta \varepsilon_s, \quad (65.6)$$

где α и β – множители Лагранжа. Согласно (65.6),

$$n_s = \frac{g_s}{\exp(-\alpha + \beta \varepsilon_s) + 1}. \quad (65.7)$$

Из (65.4) – (65.7) следует, что энтропию равновесного ферми-газа (65.4) можно рассчитать по формуле

$$S = -k\alpha N + k\beta E + k \sum_s g_s \ln[1 + \exp(\alpha - \beta \varepsilon_s)]. \quad (65.8)$$

Таким образом,

$$(dS)_\nu = -Nd\alpha - \alpha dN + \beta dE + E d\beta -$$

$$(dS)_\nu = -kd(\alpha N) + kd(\beta E) + k \sum_s \frac{g_s}{\exp(-\alpha + \beta \varepsilon_s) - 1} (d\alpha - \varepsilon_s d\beta) =$$

$$= -kd(\alpha N) + kd(\beta E) + k \sum_s n_s (d\alpha - \varepsilon_s d\beta) =$$

$$= -kNd\alpha - k\alpha dN + k\beta dE + kEd\beta + kNd\alpha - kEd\beta,$$

или

$$(dS)_\nu = -\kappa \alpha dN + k\beta dE.$$

Из сравнения последнего выражения с (62.17), находим:

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (65.9)$$

Вспоминая теперь определение энергетического слоя (см. § 59), можем записать:

$$n_\epsilon = dN(\epsilon), \quad (65.10)$$

где $dN(\epsilon)$ — число частиц ферми-газа, энергии которых находятся в интервале $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$. Подставив в (65.7) значения (59.15), (65.9), (65.10) и опустив индекс s у ϵ , имеем

$$dN(\epsilon) = K \frac{\sqrt{\epsilon}}{\exp\left(\frac{-\mu + \epsilon}{kT}\right) + 1} d\epsilon. \quad (65.11)$$

Выражение (65.11), определяющее равновесное распределение частиц ферми-газа по энергиям, называется распределением Ферми. Это выражение эквивалентно (60.12), где $q = 1$.

§ 66. Распределение Ферми. Теплоемкость электронного газа

Сразу же заметим, что распределение Ферми (65.11) отличается от распределения Бозе (62.21) только знаком перед единицей в знаменателе. В результате уравнения состояния слабо вырожденного ферми-газа могут быть получены путем интегрирования распределения (65.11) по той же схеме, которая была рассмотрена в § 63 при анализе бозе-газа. Эти уравнения имеют вид (61.20) и (61.21), где $q = 1$. Кроме того, при условиях вырождения (63.1) распределение Ферми, переходит в распределения Максвелла (63.8) и (63.10) с тем же успехом, что и распределение Бозе. Доказательство этого утверждения не отличается от аналогичного доказательства, рассмотренного в § 63, так как, пренебрегая единицей в знаменателях распределений (62.21) и (65.11), мы делаем эти распределения совпадающими.

Принципиальное отличие в свойствах бозе- и ферми-газов имеет место при условии их вырождения. В частности, конденсация частиц ферми-газа на основном энергетическом уровне, очевидно, запрещена принципом Паули.

Итак, исследуем характеристики вырожденного ферми-газа. Для этого, учитывая распределение (65.11), запишем уравнение (62.7) относительно химического потенциала μ в виде

$$N = \int dN(\varepsilon) = K \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) + 1}, \quad (66.1)$$

где $\theta = kT$, а K определяется по формуле (61.5). Получим решение этого уравнения в форме асимптотического ряда по степеням статистической температуры θ при условии $\theta \rightarrow 0$.

Введем в рассмотрение так называемую функцию Ферми

$$F(\varepsilon) = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (66.2)$$

Очевидно, что в пределе при $\theta \rightarrow 0$ $F(\varepsilon)$ вырождается в ступенчатую функцию $F_0(\varepsilon)$:

$$F_0(\varepsilon) \equiv 1 \text{ при } \varepsilon < \mu, \quad F_0(\varepsilon) \equiv 0 \text{ при } \varepsilon > \mu.$$

Запишем уравнение (66.1) в форме

$$N = K \int_0^{\infty} [F(\varepsilon) - F_0(\varepsilon) + F_0(\varepsilon)] \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = K \int_0^{\mu} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon + K \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} [F(\varepsilon) - F_0(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (66.3)$$

В случае низких температур модуль $|F(\varepsilon) - F_0(\varepsilon)|$ заметно отличается от нуля только в малой ($\sim 2\theta$) окрестности изменения ε около значения μ и экспоненциально убывает при удалении от этой окрестности (см. рис. 66.1).

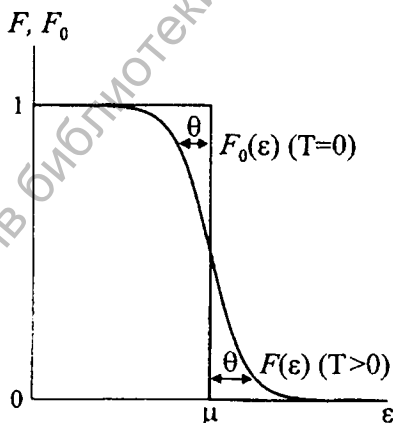


Рис. 66.1

На этом основании, на промежутке интегрирования, который дает заметный вклад во второй интеграл в правой части (66.3), можно использовать разложение Тейлора функции $\sqrt{\varepsilon}$ в окрестности точки $\varepsilon = \mu$:

$$\sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\mu} + \frac{\varepsilon - \mu}{2\sqrt{\mu}}.$$

Тогда вместо (66.3) будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{N}{K} = & \frac{2}{3}(\mu)^{\frac{3}{2}} - \sqrt{\mu} \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) + 1} + \sqrt{\mu} \int_{\mu}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{\exp\left(\frac{-\mu + \varepsilon}{\theta}\right) + 1} - \\ & - \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \int_{-\infty}^{\mu} \frac{\varepsilon - \mu}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) + 1} d\varepsilon + \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \int_{\mu}^{\infty} \frac{\varepsilon - \mu}{\exp\left(\frac{-\mu + \varepsilon}{\theta}\right) + 1} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (66.4)$$

где нулевой предел интегрирования заменен на $-\infty$ в силу экспоненциального убывания подынтегральных функции в соответствующих интегралах при удалении ε от μ . Выполнив в (66.4) замены переменных интегрирования $x = (\mu - \varepsilon)/\theta$ и $x = -(\mu - \varepsilon)/\theta$, получаем

$$\frac{2}{3}(\sqrt{\mu})^3 + \frac{\theta^2}{\sqrt{\mu}} I - \frac{N}{K} = 0, \quad (66.5)$$

где через I обозначен табличный интеграл:

$$I = \int_0^{\infty} \frac{x dx}{1 + e^x} = \frac{\pi^2}{12}. \quad (66.6)$$

Выражение (66.5) представляет собой уравнение четвертой степени относительно радикала $\sqrt{\mu}$, которое должно выполняться при произвольных малых значениях θ . Будем искать решение этого уравнения в виде степенного ряда

$$\sqrt{\mu} = y_0 + y_1 \theta^2 + y_2 \theta^4 + \dots, \quad (66.7)$$

где $y_0, y_1, y_2, \dots$ — некоторые коэффициенты. Подставляя (66.7) в (66.5) и приравнявая к нулю коэффициенты при разных степенях θ на том основании, что эти степени линейно независимы, находим:

$$y_0^3 = \frac{3N}{2K}, \quad y_1 = -I \frac{L}{3N}, \dots$$

В результате

$$\mu = \mu_0 - \frac{I \theta^2}{\mu_0} + O(\theta^4), \quad (66.8)$$

где

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{2K} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi G V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (66.9)$$

есть значение химического потенциала, достигаемое в пределе при $\theta \rightarrow 0$. В этом пределе распределение Ферми-Дирака (65.11) записывается в форме

$$dN(\varepsilon) = K F_0(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (66.10)$$

где функция $F_0(\varepsilon)$ вычисляется при $\mu = \mu_0$. Из (66.10) следует, что при нулевой температуре фермионами заняты все квантовые состояния с энергиями $\varepsilon < \mu_0$, а все состояния с энергиями $\varepsilon > \mu_0$ свободны. Таким образом, μ_0 есть максимальная энергия, которой может обладать фермион при нулевой температуре.

К формуле (66.9) можно прийти и из качественных соображений. Действительно, физически понятно, что в пределе при $\theta \rightarrow 0$ частицами ферми-газа будут заполнены все ячейки в пространстве квантовых чисел, отвечающие низким энергиям ε . В силу запрета Паули, каждая такая ячейка может быть занята всего одной частицей. Таким образом, мы можем определить максимальную энергию частицы ферми-газа $\varepsilon = \mu_0$, приравняв полное число частиц газа числу элементарных ячеек (59.7), где $\varepsilon = \mu_0$, умноженному на спиновый коэффициент G . Отсюда сразу получается (66.9).

Рассчитаем теперь энергию вырожденного ферми-газа E . Согласно (62.6) и (65.11),

$$E = K \int_0^{\infty} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} F(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (66.11)$$

Аналогично (66.3) имеем

$$\begin{aligned} E &= K \int_0^{\infty} [F(\varepsilon) - F_0(\varepsilon) + F_0(\varepsilon)] \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \\ &= K \int_0^{\mu_0} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon + K \int_0^{\infty} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} [F(\varepsilon) - F_0(\varepsilon)] d\varepsilon. \end{aligned} \quad (66.12)$$

Записав во втором интеграле в правой части (66.12) ряд Тейлора с точностью до линейных членов:

$$\varepsilon^{\frac{3}{2}} = \mu^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} \sqrt{\mu} (\varepsilon - \mu)$$

и проделав такие же выкладки, как и при получении (66.5), имеем

$$E = K \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} + 3K I \theta^2 \sqrt{\mu}. \quad (66.13)$$

Подставив в (66.13) разложение (66.8) и опустив малые $O(\theta^4)$, находим энергию вырожденного ферми-газа в виде

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left(1 + 5 \frac{\theta^2}{\mu_0^2} I \right). \quad (66.14)$$

Для расчета давления данного газа воспользуемся выражением (61.7), полагая в нем $\bar{E} = E$ (основания для последней записи представлены в § 62). Из (61.7) и (66.14) находим:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = P_0 \left(1 + 5 \frac{\theta^2}{\mu_0^2} I \right), \quad (66.15)$$

где

$$P_0 = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mu_0$$

есть давление ферми-газа при нулевой температуре. Это давление, в отличие от аналогичного давления бозе-газа (см. (63.24)), не равно нулю и, более того, оно велико по сравнению с давлением классического идеального газа при комнатной температуре. Например, давление P_0 газа электронов со спином $s = 0.5$ ($G = 2$) и характерной для проводников концентрацией $N/V \sim 10^{29} \text{ м}^{-3}$ составляет

$$P_0 = 5 \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \sim 10^5 \text{ атм.}$$

Это обстоятельство является следствием того, что частицы ферми-газа не находятся в покое даже при $T = 0 \text{ К}$.

Оценим теперь энтропию и теплоемкость вырожденного ферми-газа. Для этого воспользуемся формулой (65.8), записанной в интегральной форме:

$$S = -\frac{\mu N}{T} + \frac{E}{T} + kK \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \epsilon}{\theta} \right) \right] d\epsilon.$$

В соответствии с (61.8), где $q = 1$, $\bar{E} = E$, входящий сюда интегральный член равен

$$kK \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \epsilon}{\theta} \right) \right] d\epsilon = \frac{2}{3} \frac{E}{T}.$$

Таким образом,

$$S = \frac{5}{3} \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T}. \quad (66.16)$$

Это выражение согласуется с формулой (61.22), выведенной из большого ансамбля Гиббса.

Подставляя в (66.16) разложения (66.8) и (66.13) и учитывая (66.6), заключаем, что энтропия вырожденного ферми-газа равна

$$S = \frac{N \pi^2 k^2 T}{2 \mu_0}. \quad (66.17)$$

В соответствии с (66.17), теплоемкость этого газа составляет

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 N k^2 T}{2 \mu_0}. \quad (66.18)$$

Этот же результат можно получить из (66.14), рассчитав производную в формуле $C_V = (\partial E / \partial T)_V$.

Выражения (66.17) и (66.18) согласуются с принципом Нернста.

Применим полученные соотношения к объяснению температурной зависимости теплоемкости металлов.

Экспериментально установлено, что теплоемкость металлов при нормальных температурах подчиняется закону Дюлонга и Пти, согласно которому теплоемкость моля металла $C_V = 3R$. Этот закон можно было бы сразу объяснить, допустить, что данная теплоемкость связана только с тепловыми колебаниями ионов в кристаллической решетке металла (см. § 57). Но для объяснения процесса проводимости металлов необходимо предположить, что на каждый ион приходится приблизительно один свободный электрон. Свободные электроны принимают существенное участие в тепловом движении в металлах; в частности, именно они отвечают за их высокую теплопроводность. Если бы электроны подчинялись классической статистике (63.8), то теплоемкость моля металла была бы равна теплоемкости кристаллической решетки плюс теплоемкость одноатомного идеального газа, то есть $C_V = 3R + 1.5R$, что не согласуется с экспериментами.

Данное расхождение Паули и Зоммерфельд в 1927 г. объяснили тем, что при нормальных условиях электронный газ в металлах является вырожденным. Действительно, рассмотрим, например, моль серебра с концентрацией ионов $N/V = 1/\bar{V} = 5.9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, которая приблизительно равна концентрации свободных электронов. Подставляя данное значение и значения мировых констант в формулу

$$A = \delta = \frac{h^3}{GV(2\pi mkT)^{3/2}}, \quad (66.19)$$

полученную в § 61 и полагая $G = 2$, $T = 300\text{ K}$, приходим к оценке параметра вырождения $A = 2351$, которая означает, что электронный газ в высокой степени вырожден. Следовательно, для расчета его теплоемкости надо использовать формулу (66.18). В соответствии с этой формулой, теплоемкость электронного газа в моле серебра $C_V = 7.7 \cdot 10^{-5} RT$, или при $T = 300\text{ K}$ $C_V = 0.023R$. Последнее значение пренебрежимо мало по сравнению с экспериментальным $3R$, что и объясняет несущественность вклада электронного газа в теплоемкость металла.

Следует все же отметить, что хотя электронная теплоемкость существенно меньше классической теплоемкости $3R$, она становится больше решеточной теплоемкости при достаточно низкой температуре (она является линейной функцией температуры, тогда как решеточная теплоемкость зависит от температуры по кубическому закону (см. § 57)). Этим можно объяснить заметное из рис. 57.3 снижение точности расчета теплоемкости меди по теории Дебая при низких температурах.

Заметим еще, что в отличие от электронного газа, известные бозе-газы при комнатной температуре являются не вырожденными. Это объясняется большой массой бозонов, значительно превосходящей массу электрона. Например, для молекулы водорода при нормальных условиях ($T = 300\text{K}$, $N/V \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) вычисление по формуле (66.19) дает $A \approx 3 \cdot 10^{-5} \ll 1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румер Я.Б., Рывкин М.С. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука. – 1973.
2. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973.
3. Садовский М.В. Лекции по статистической физике. – Екатеринбург: УРО РАН, 1999.
4. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. – М.: Высшая школа, 1966.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976.
6. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983.
7. Климонтович О.Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982.
8. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. – М.: УРСС. – Т.1-3. – 2002, 2003.
9. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Наука, 1983.
10. Соболевский А.Н. Основы статистической физики. – Могилев, 1993.
11. Борн М. Атомная физика. – М.: Мир, 1966.
12. Васильев А.М. Введение в статистическую физику. – М.: Высшая школа, 1980.
13. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977.
14. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах и задачах. – М.: Мир, 1976.
15. Серова Ф.Г., Янкина А.А. Сборник задач по теоретической физике. – М.: Просвещение, 1979.
16. Бортник М.В., Ушаков Д.В. Термодинамика и статистическая физика. Курс лекций. – Минск: БГУ, 2006.

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 6. КВАНТОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА.....	3
§ 50. Квантовый статистический ансамбль.....	3
§ 51. Статистическое распределение для квантовых систем.....	7
§ 52. Квантовое каноническое распределение Гиббса.....	13
§ 53. Большой квантовый ансамбль Гиббса.....	14
§ 54. Термодинамические флуктуации.....	17
§ 55. Соответствие различных определений энтропии.....	26
§ 56. Некоторые следствия квантового канонического распределения Гиббса.....	29
§ 57. Теплоемкость твердого тела.....	39
Глава 7. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.....	57
§ 58. Неразличимость одинаковых частиц.....	57
§ 59. Ячейки и слои фазового пространства.....	59
§ 60. Большой ансамбль Гиббса для идеальных газов.....	62
§ 61. Уравнения состояния слабо вырожденных идеальных газов.....	65
§ 62. Статистика Бозе.....	70
§ 63. Распределение Бозе. Конденсация Бозе-Эйнштейна.....	75
§ 64. Фотонный газ.....	82
§ 65. Статистика Ферми.....	85
§ 66. Распределение Ферми. Теплоемкость электронного газа.....	87
ЛИТЕРАТУРА.....	94

Учебное издание

Сотский Александр Борисович

ТЕРМОДИНАМИКА
И СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

Курс лекций

В трех частях

Часть 3

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Технический редактор *А.Л. Позняков*
Компьютерная верстка *А.Л. Позняков*

Подписано в печать *1.11* .2012.

Формат 60х84/16. Гарнитура Times New Roman Cyr.
Усл.-печ. л. 5,6. Уч.-изд. л. 5,8 . Тираж 80 экз. Заказ № *4/8*.

Учреждение образования «Могилевский государственный университет
им. А.А. Кулешова», 212022, Могилев, Космонавтов, 1
ЛИ № 02330/278 от 30.04.2004 г.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии
УО «МГУ им. А.А. Кулешова». 212022, Могилев, Космонавтов, 1.