0.1 Примеры вычислений

Задача 1: Микроканонический из канонического

Показать, что каноническое распределение Гиббса по энергиям переходит в пределе $N \gg 1$ в микроканоническое на примере идеального газа.

$\triangleright$ Ранее для статсуммы идеального газа мы получили

$$\mathcal{Z}(\beta) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3N/2}. \tag{1}$$

Воспользуемся формулой Стирлинга,

$$\mathcal{Z}(\beta) = \left\{ \left(\frac{E}{3N\hbar\sqrt{2\pi}} \right)^{3/2} \frac{e}{N} \right\}^N (2\pi N)^{-1/2}. \tag{2}$$

Распределение Гиббса имеет вид

$$p_{\mathrm{G}}(E)\, dE = (\text{число состояний в } dE) \cdot \frac{e^{-\beta E}}{\mathcal{Z}(\beta)}. \tag{3}$$

Число состояний в слое есть $\omega(E)\, dE$, где $\omega(E) = \partial\Gamma(E)/\partial E$. В формуле для $\mathcal{Z}(\beta)$ надо избавиться от T, подставив $T = 2E_0/(3N)$, т.к. мы в распределении Гиббса рассматриваем флуктуации по энергии, зная что есть равновесное значение E_0. Это означает, что мы теперь считаем не $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(\beta)$, а $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(E_0)$. Расписывая $\omega(E)$ и снова применяя формулу Стирлинга, получим

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{G}}(E) &= \left(\frac{E}{E_0}\right)^{3N/2} \exp\left\{ \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}\frac{E}{E_0} \right\} = \\ &= \exp\left\{ -\frac{3N}{2}\frac{E}{E_0} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln\left[1 + \frac{E}{E_0} - 1\right] \right\} = \exp\left\{ -\frac{3N}{4} \left(\frac{E}{E_0} - 1\right) \right\}. \end{aligned} \tag{4}$$

Когда $N \gg 1$ мы получаем

$$p_{\mathrm{G}}(E) = \begin{cases} 1, & |E - E_0| < \sqrt{4/(3N)}, \\ 0, & |E - E_0| > \sqrt{4/(3N)} \end{cases}. \tag{5}$$

Значит, распределение Гиббса в пределе $N \to \infty$ переходит в функцию распределение микроканонического ансамбля. Мы еще раз убедились в том, что вычисления в микроканоническом ансамбле совпадают с вычислением в каноническом ансамбле в термодинамическом пределе. $\square$

Проиллюстрируем описанную выше схему вычислений в каноническом ансамбле на примерах.

Задача 2: Идеальный газ

Вычислить статсумму одноатомного идеального больцмановского газа. Найти критерий важности квантовых эффектов, т.е. указать предел, когда классическое рассмотрение неприменимо.

▷ Гамильтониан задачи имеет вид

$$H(p,q) = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{j=1}^{N} H_j, \quad H_j = \frac{p_j^2}{2m}, \tag{6}$$

т.е. представляет сумму одночастичных гамильтонианов. Взаимодействия между частицами нет, это приводит к тому, что статсумма факторизуется, т.е. может быть записана как

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}}\right)^N, \quad \mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} = \int \frac{d^d q\, d^d p}{(2\pi\hbar)^d} e^{-\beta H_{1\mathrm{P}}(p,q)}, \quad H_{1\mathrm{P}} = \frac{p^2}{2m}. \tag{7}$$

Пусть газ занимает объем V, тогда интеграл по координате попросту даёт объем системы. Интеграл по импульсу можно посчитать либо через замену переменных, сводя к гамма-функции, либо заметить что это многомерный Гауссов интеграл. Воспользуемся вторым способом,

$$\int d^d p \, \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{d/2} = (2\pi m T)^{d/2}. \tag{8}$$

В итоге получаем,

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left\{\frac{V(2\pi m T)^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d}\right\}^N. \tag{9}$$

Обозначим $V = L^d$. Заметим, что величина

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mT}} \tag{10}$$

имеет размерность длины, она называется *термальной длиной де Бройля*. С учетом этого, запишем выражение для статсуммы как

$$\boxed{\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left\{\left(\frac{L}{\lambda}\right)^d\right\}^N, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mT}}} \tag{11}$$

Если газ занимает объем V, то характерное расстояние между атомами можно оценить как $a \sim (V/N)^{1/d}$. Классическое рассмотрение будет работать, когда погрешность Δq в определении координат удовлетворяет неравенству $\Delta q \ll$

a. В свою очередь, следуя определению длины волны де Бройля, мы можем оценить погрешность в импульсе как $\Delta p \sim \hbar/\lambda$. Зная, что $\Delta q \Delta p \sim 2\pi\hbar$, оценим $\Delta q \sim \lambda$. Значит, пока $\lambda \ll a$ квантовые эффекты несущественны и классическое рассмотрение работает. Запишем это аккуратно,

$$\lambda^d \ll \frac{V}{N}. \tag{12}$$

Это позволяет сформулировать критерий применимости на основе плотности газа N/V. Заметим, что при $T \to 0$ термальная длина де Бройля стремится к нулю, значит полученное неравенство перестает выполнятся, т.е. квантовые эффекты становятся важны в пределе низких температур *или* высоких плотностей. □

Задача 3: Изотермально-изобарический ансамбль

Рассмотреть идеальный одноатомный больцмановский газ в изотермально-изобарическом ансамбле. Вычислить химический потенциал μ, теплоемкость C_p.

▷ Свободная энергия Гельмгольца есть функция $F(T) = E - TS$. Эта функция получается преобразованием Лежандра из энергии системы E по переменной T. Свободная энергия Гиббса есть

$$G(p,T) = E + pV - TS. \tag{13}$$

Статсумму идеального газа мы уже считали, поэтому много усилий делать не придется.

$$\mathcal{Z}_{pT}(T,p,N) = \int_0^\infty dV\, e^{-pV/T}\, \mathcal{Z}(T,V,N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV\, e^{-pV/T} V^N. \tag{14}$$

Сделав замену переменных, сводим интеграл к гамма-функции,

$$\mathcal{Z}_{pT} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \cdot \frac{1}{(\beta p)^{N+1}} \int_0^\infty dx\, e^{-x} x^N = \frac{1}{\lambda^{3N}} \left(\frac{T}{p}\right)^{N+1}. \tag{15}$$

Т.к. N большое, то $N+1 \approx N$. Свободная энергия Гиббса есть

$$G(p,T) = -\ln \mathcal{Z}_{pT} = -NT \ln \left\{ \frac{T}{p} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} \right\}. \tag{16}$$

Химический потенциал по определению есть $\mu = G/N$,

$$\mu = \frac{G}{N} = -T \ln \left\{ \frac{T}{p} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \right\}. \tag{17}$$

Для C_p получаем

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} = \frac{5N}{2}. \tag{18}$$

Заметим, что мы получили хорошо известное соотношение $C_p - C_V = N$. $\square$

Задача 4: Идеальный газ магнитных моментов

Вычислить статсумму одноатомного идеального больцмановского газа во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}$, считая что каждый атом обладает магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ и система занимает объем V. Найти намагниченность, магнитную восприимчивость и изменение теплоемкости при включении поля.

$\triangleright$ По условию газ предполагается идеальным, т.е. мы пренебрегаем взаимодействием между магнитными моментами атомов (газ достаточно разрежен, объем системы достаточно большой). В силу отсутствия взаимодействия между атомами, гамильтониан вновь представляет собой сумму одноатомных гамильтонианов и статсумма факторизуется. Одночастичный гамильтониан имеет вид

$$H_{1\text{P}} = \frac{p^2}{2m} - \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H}. \tag{19}$$

Запишем выражение для одночастичной статсуммы,

$$\mathcal{Z}_{1\text{P}} = \int \frac{d^3q\, d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H_{1\text{P}}(p,q)}. \tag{20}$$

Интеграл по импульсу тривиален и дает множитель $(2\pi m T)^{3/2}$. Данный множитель не зависит от магнитного поля. Рассмотрим теперь интеграл по координате,

$$\int d^3q\, e^{+\beta \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}} = V \left\langle e^{+\beta\mu \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H}} \right\rangle, \tag{21}$$

где $\langle ... \rangle$ обозначает усреднение по 3D телесному углу, $\boldsymbol{\mu} = \mu \boldsymbol{n}$. Чтобы выполнить усреднение, мы направим магнитное поле вдоль оси z и обозначим $H \equiv |\boldsymbol{H}|$.

$$\int d^3q\, e^{+\beta \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}} = \frac{V}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta\, \sin\theta e^{+\beta\mu H \cos\theta}. \tag{22}$$

Интеграл по ϕ дает множитель 2π. Сделаем замену переменных $x = \cos\theta$, тогда

$$\int_{-1}^{+1} dx\, e^{+\beta\mu H x} = \frac{e^{+\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{\beta\mu H} = \frac{2\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H}. \tag{23}$$

В итоге,

$$\int d^3q\, e^{+\beta \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}} = \frac{V}{4\pi} \cdot (2\pi) \cdot \frac{2\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H} = \frac{\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H} V. \tag{24}$$

Собирая все вклады вместе, получаем ответ для статсуммы,

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left\{\frac{\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H}\right\}^N, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mT}}. \tag{25}$$

Отсюда сразу находим свободную энергию Гельмгольца,

$$F = -T\ln\mathcal{Z} = F_0 - TN\ln\left\{\frac{\sinh(\beta\mu H)}{\beta\mu H}\right\}, \tag{26}$$

где вклад F_0 обозначает энергию газа в отсутствии магнитного поля,

$$F_0 = -T\ln\left\{\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N\right\} = -TN\ln\frac{V}{\lambda^3} - TN\ln N = -TN\ln\frac{V}{N\lambda^3}. \tag{27}$$

Далее, по определению,

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = \mu N\left[\coth\mu\beta H - \frac{1}{\mu\beta H}\right]. \tag{28}$$

Функцию

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \tag{29}$$

часто называют *функцией Ланжевена*. Отсюда видно два возможных предельных случая: $\mu H \gg T$ (сильное поле) и $\mu H \ll T$ (слабое поле). В пределе слабого поля разлагаем coth в ряд по малости аргумента и получаем

$$M = \mu N\left[\frac{1}{\mu\beta H} + \frac{\mu\beta H}{3} - \frac{1}{\mu\beta H}\right] = \frac{\mu^2 NH}{3T}, \quad \mu H \ll T, \tag{30}$$

а в пределе $\mu H \gg 1$ имеем $\coth(\mu\beta H) \to 1$, откуда

$$M = \mu N\left(1 - \frac{T}{\mu H}\right), \quad \mu H \gg 1. \tag{31}$$

При $H \to \infty$ получаем $M = \mu N$, т.е. все ориентированы по полю. Теперь вычислим восприимчивость. По определению есть $\chi = \partial M/\partial H$,

$$\chi = \frac{\mu^2 N}{T}\left[\frac{1}{\mu^2\beta^2 H^2} - \frac{1}{\sinh^2(\mu\beta H)}\right]. \tag{32}$$

что в предельных случаях дает

$$\chi = \begin{cases} \dfrac{\mu^2 N}{3T}, & \mu H \ll T \\ \dfrac{NT}{3H^2}, & \mu H \gg T \end{cases}. \tag{33}$$

В пределе слабого поля поведение $\chi = \chi(T)$ воспроизводит *закон Кюри*. Вычислим энтропию, зная что $S = -\partial F/\partial T$,

$$S = S_0 + N \left\{ \ln \left[\frac{\sinh(\mu\beta H)}{\mu\beta H} \right] - \mu\beta H \left(\coth(\mu\beta H) - \frac{1}{\mu\beta H} \right) \right\}, \tag{34}$$

где S_0 – это вклад в энтропию, который не зависит от магнитного поля и совпадает с вычисленной ранее энтропией идеального газа (формула Сакура-Тетрода). Обозначим $\Delta S = S - S_0$, т.е. выделим вклад, связанный с магнитным полем. В предельных случаях для ΔS находим

$$\Delta S = \begin{cases} -N(\mu\beta H)^2/(6T^2), & \mu H \ll T, \\ -N\ln(\mu H/T), & \mu H \gg T. \end{cases} \tag{35}$$

Наконец, найдем теплоемкость ΔC,

$$\begin{aligned} \Delta C = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = NT\left[\frac{1}{T} - \frac{\mu H}{T^2}\coth\frac{\mu H}{T}\right] + \\ + NT\left\{-\frac{1}{T} + \frac{\mu H}{T^2}\coth\frac{\mu H}{T} + \frac{1}{T} - \frac{(\mu H)^2}{T^3\sinh^2(\mu H/T)}\right\} = \\ = N\left\{1 - \frac{(\mu^2 H^2)}{T^2\sinh^2(\mu H/T)}\right\}. \end{aligned} \tag{36}$$

В предельных случаях теплоемкость есть

$$\Delta C = \begin{cases} N(\mu H)^2/(3T^2), & \mu H \ll T, \\ N, & \mu H \gg T. \quad \square \end{cases} \tag{37}$$

Рассмотрим ту же задачу, но на квантовом уровне,

Задача 5: Идеальный газ квантовых магнитных моментов

Идеальный больцмановский газ атомов с моментом J, спином S и орбитальным моментом L находится во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}$. Температура системы много меньше расщепления тонкой структуры и много меньше расщепления в магнитном поле. Найти намагниченность и восприимчивость. Обсудить переход к классическому пределу.

$\triangleright$ Пока внешнего магнитного поля нет, уровни энергии вырождены. При включении магнитного поля, это вырождение снимается и уровни приобретают энергию

$$E_n = \mu_{\mathrm{B}} g n H, \quad g = 1 = \frac{J(J+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}, \tag{38}$$

где n есть проекция полного момента J на ось z (поле считаем направленным по оси z). Опуская концептуальные вопросы про переход от классической стасуммы к квантовой, мы можем легко вычислить её вычислить

$$\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} = \sum_{n=-J}^{+J} \exp\{-\beta\mu_0 n H\} = \frac{\sinh\{a[1+1/2J]\}}{\sinh(a/2J)}, \quad a = \mu_0 J H \beta, \tag{39}$$

где обозначено $\mu_0 = \mu_{\mathrm{B}} g$. В силу отсутствия взаимодействия, статсумма вновь факторизуется и может быть записана как $\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}}^N$. Свободная энергия есть

$$F = -NT \ln\left\{\frac{\sinh\{a(1+1/2J)\}}{\sinh(a/2J)}\right\}. \tag{40}$$

Намагниченность связана со свободной энергией как

$$\begin{aligned} M = -\frac{\partial F}{\partial H} = -\frac{\partial F}{\partial a}\frac{\partial a}{\partial H} = \\ = \mu_0 N J \left[\left(1+\frac{1}{2J}\right)\coth\left\{\left(1+\frac{1}{2J}\right)a\right\} - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{a}{2J}\right)\right], \end{aligned} \tag{41}$$

что в пределе $\mu_0 H \ll T$ дает нам простое выражение,

$$M = \frac{\mu_0^2 H J(J+1) N}{3T}, \quad \mu_0 H \ll T. \tag{42}$$

В пределе $\mu_0 H \gg T$ находим

$$M = \mu_0 H S\left[1 - \frac{e^{-\mu_0 \beta H}}{J}\right], \quad \mu_0 H \gg T. \tag{43}$$

Функцию

$$B(x) = \tag{44}$$

часто называют функцией Бриллюэна. Восприимчивость считается аналогично предыдущему случаю,

$$\begin{aligned} \chi = \frac{\partial M}{\partial a}\frac{\partial a}{\partial H} = \\ = \frac{N(\mu_0 J)^2}{T}\left\{\left(\frac{1}{2J}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2(a/2J)} - \left(1+\frac{1}{2J}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2((1+1/2J)a)}\right\}. \end{aligned} \tag{45}$$

В пределе слабого поля, $\mu_0 H \ll T$, находим

$$\chi = \frac{N\mu_0^2 J(J+1)}{3T}, \quad \mu_0 H \ll T. \tag{46}$$

В пределе сильного поля, $\mu_0 H \gg T$,

$$\chi = \frac{N\mu_0^2}{T} e^{-\mu_0 H/T}. \tag{47}$$

Вычислим энтропию,

$$S(T,H) = S_0 + N \left\{ \ln \frac{\sinh((1+1/2J)a)}{\sinh(a/2J)} - \right. \\ \left. - a\left(1+\frac{1}{2J}\right)\coth\left[a\left(1+\frac{1}{2J}\right)\right] - \frac{1}{2J}\coth\frac{a}{2J} \right\}. \tag{48}$$

Отсюда можно вычислить теплоемкость, которая в предельных случаях ведет себя как

$$C = N \begin{cases} \mu_0^2 J(J+1)H^2/(3T^2), & \mu_0 H \ll T, \\ (\mu_0 H/T)^2 e^{-\mu_0 H/T}, & \mu_0 H \gg T. \end{cases} \tag{49}$$

Заметим, что следующее отношение сохраняется, т.е. не зависит от температуры и магнитного поля,

$$\frac{TC(T,H)}{H^2\chi(T,H)} = 1. \tag{50}$$

Это приводит к следующему эффекту. Пусть магнитное поле адиабатически обращается в ноль от некоторой величины H_0. В силу адиабатичности, энтропия сохраняется, т.е. $dS(T,H) = 0$, значит

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0. \tag{51}$$

Производные, стоящие в этом выражении мы легко можем вычислить,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T} = +\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial F}{\partial H}\right) = +\frac{\partial M}{\partial T}, \tag{52}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C}{T}. \tag{53}$$

Выражая dT через отношение производных и dH, мы получаем

$$dT = -\frac{(\partial S/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H}\, dH = -\frac{T}{C}\cdot\frac{\partial M}{\partial T}\, dH = -\frac{T}{C}\cdot\frac{\partial \chi}{\partial T}\, H\, dH. \tag{54}$$

Если поле слабое, то $\partial\chi/\partial T < 0$, откуда следует что при уменьшении поля температура понижается. Изучим классический предел. Переход к нему в этой задаче не наивен. С одной стороны, классический предел соответствует $\hbar \to 0$, но тогда было бы $\mu_{\text{B}} \to 0$, т.к. $\mu_{\text{B}} \propto \hbar$. Это говорит нам о том, что нужно брать двойной скейлинговый предел: одновременно $J \to \infty$ и $\hbar \to 0$, но так что $\mu_{\text{B}} J =$

const. Предел $J \to \infty$ действительно классический: число проекций момента становится очень большим, поэтому проекцию момента надо рассматривать как непрерывную величину и суммирование заменяется на интегрирование. $\square$

Решим еще одну задачу, которая тесна связана с предыдущими,

Задача 6: Адиабатическое размагничивание

Парамагнетик находится во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}_0$. Найти изменение температуры ΔT при адиабатическом выключении магнитного поля до нуля. Считать, что теплоемкость парамагнетика есть $C_H = BT^3$, $B > 0$, а магнитная восприимчивость $\chi = A/T$, $T > 0$.

$\triangleright$ Энтропия в данной задаче есть функция поля и температуры, $S = S(H, T)$. При условии адиабатичности $dS = 0$, откуда

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0. \tag{55}$$

Из этого соотношения мы получаем

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{(\partial S/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H}. \tag{56}$$

Найдем эти производные,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T} = +\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial F}{\partial H}\right) = +\frac{\partial M}{\partial T}, \tag{57}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_H}{T}. \tag{58}$$

Значит,

$$dT = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \to \Delta T = -\int_{H_0}^{0} dH \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)\frac{T}{C_H}. \tag{59}$$

По условию задачи $(\partial M/\partial H)_T = \chi = A/T$, $A > 0$. Воспользовавшись этим, находим,

$$M = \frac{AH}{T} \to \frac{\partial M}{\partial T} = -\frac{AH}{T^2}. \tag{60}$$

Собирая все вместе, пишем ответ

$$\Delta T = +\frac{T \cdot A}{T^2 \cdot BT^3}\int_{H_0}^{0} dH\, H = -\frac{AH_0^2}{2BT^4}. \square \tag{61}$$

Задача 7: Общий случай (3.1.1)

Найти уравнение состояния, свободную энергию Гельмгольца и Гиббса и химпотенциал идеального больцмановского газа с законом дисперсии $\epsilon_p = ap^s$, $a > 0$, $s \in \mathbb{N}$ в размерности пространства d.

▷ Схема вычислений:

$$\boxed{\text{найти DoS } \omega(E)} \to \boxed{\text{вычислить } \mathcal{Z}} \to \boxed{\text{вычислить все остальное}}$$

Вычислим DoS по определению,

$$\omega(E) = \int \frac{d^d p\, d^d q}{(2\pi\hbar)^d} \delta\left(E - ap^s\right). \tag{62}$$

Интеграл по пространству есть просто V. Чтобы вычислить интеграл по p, пользуемся свойством δ-функции,

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}, \tag{63}$$

где x_i корни уравнения $f(x) = 0$. Применяем к нашей задаче,

$$f(p) = E - ap^s \to p_0 = \left(\frac{E}{a}\right)^{1/s}, \quad f'(p_0) = -sa^{1/s}E^{1-1/s}. \tag{64}$$

Если s – четное, то тогда у нас есть два корня p_0, разные по знаку. Однако интегрирование идет от 0 до ∞, поэтому только положительный корень будет вносить вклад. Интеграл по p принимает вид

$$\begin{aligned}\frac{2\pi^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d\Gamma(d/2)} \int_0^\infty dp\, p^{d-1}\delta\left(p - p_0\right) &= \frac{2\pi^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d\Gamma(d/2)} \cdot p_0^{d-1} = \\ &= \frac{\pi^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d\Gamma(d/2+1)} \left(\frac{E}{a}\right)^{(d-1)/s} \cdot \frac{d}{s} \cdot a^{1/s-2} \cdot E^{-(s-1)/s} = \\ &= \frac{\pi^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d\Gamma(d/2+1)} \cdot \frac{d}{s} \cdot E^{(d-1-s+1)/s} \cdot a^{1/s-d/s-1/s} = \\ &= \frac{\pi^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d\Gamma(d/2+1)} \cdot \frac{d}{s} \cdot a^{-d/s} \cdot E^{d/s-1}.\end{aligned} \tag{65}$$

В итоге получаем

$$\boxed{\omega(E) = AVE^{d/s-1}, \quad A = \frac{\pi^{d/2}}{(2\pi\hbar)^d\Gamma(d/2+1)} \cdot \frac{d}{s} \cdot a^{-d/s}.} \tag{66}$$

Записываем выражение для статсуммы,

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \left(\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}}\right)^N, \tag{67}$$

где одночастичная статсумма имеет вид

$$\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} = VA \int_0^\infty dE\, E^{d/s-1} e^{-\beta E} = VA\Gamma(d/s) T^{d/s}. \tag{68}$$

Введём термальную длину де Бройля, обозначим $VA\Gamma(d/s)T^{d/s} = V/\lambda^d$,

$$\lambda = \left(VA\Gamma(d/s)T^{d/s}\right)^{-1/d} = 2\hbar\sqrt{\pi} \left(\frac{a}{T}\right)^{1/s} \left\{\frac{\Gamma(d/s+1)}{\Gamma(d/2+1)}\right\}^{-1/d} \tag{69}$$

Вычислив статсумму, находим свободную энергию Гельмгольца,

$$\boxed{F = -T \ln \mathcal{Z} = -TN \ln\left(\frac{V}{N\lambda^d}\right),} \tag{70}$$

где мы воспользовались формулой Стирлинга. Вычислим давление газа,

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = +\frac{NT}{V}. \tag{71}$$

Отсюда мы получаем уравнение состояние $pV = NT$ и заключаем, что **уравнение состояние идеального Больцмановского газа не зависит от размерности пространства и закона дисперсии**. Вычислим теперь энергию, для этого удобно воспользоваться соотношением

$$E = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{d}{s} \cdot NT. \tag{72}$$

Зная внутреннюю энергию, легко найти $C_V = C_V(T)$,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{d}{s} \cdot N. \tag{73}$$

Рассмотрим частные случаи:

$$\text{3D ультрарел. газ} \to s = 1,\ d = 3,\ a = c \to \lambda = \frac{\pi^{2/3}\hbar c}{T},\ E = 3NT,$$

$$\text{3D нерел. газ} \to s = 1,\ d = 3,\ a = (2m)^{-1} \to \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mT}},\ E = \frac{3}{2}NT.$$

Зная выражение для статсуммы канонического ансамбля, найдем статсумму изотермально-изобарического (pT-ансамбля),

$$\mathcal{Z}_{pT}(T,p,N) = \int_0^\infty dV\, e^{-pV/T}\, \mathcal{Z}(T,V,N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV\, e^{-pV/T} V^N. \tag{74}$$

Сделав замену переменных, сводим интеграл к гамма-функции,

$$\mathcal{Z}_{pT} = \frac{1}{\lambda^{dN} N!} \cdot \frac{1}{(\beta p)^{N+1}} \int_0^\infty dx\, e^{-x} x^N = \frac{1}{\lambda^{dN}} \left(\frac{T}{p}\right)^{N+1}. \tag{75}$$

Т.к. N большое, то $N+1 \approx N$. Свободная энергия Гиббса есть

$$G(p,T) = -\ln \mathcal{Z}_{pT} = -NT \ln\left(\frac{T}{p\lambda^d}\right). \tag{76}$$

Химический потенциал по определению есть $\mu = G/N$,

$$\mu = \frac{G}{N} = -T \ln\left(\frac{T}{p\lambda^d}\right). \tag{77}$$

Для C_p получаем

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} = \frac{d+s}{s} \cdot N. \tag{78}$$

Заметим, что мы получили хорошо известное соотношение $C_p - C_V = N$. $\square$

Задача 8: Больцмановский газ в поле тяжести (3.1.3)

Идеальный больцмановский газ находится в поле тяжести $U(z) = mgz$ в цилиндрическом сосуде высоты H. Найти вклад поля тяжести в термодинамические характеристики

$\triangleright$ Из-за того, что одночастичный гамильтониан разделяется на "чисто импульсный" и "чисто координатный" вклады. Интеграл по импульсу гауссов и легко считается. Для вычисления интеграла по координате мы вводим цилиндрическую систему координат и считаем среднее по объему,

$$\begin{aligned}\frac{1}{\pi R^2 H} \int_{r<R} d^2 r \int_0^H dz\, e^{-\beta mgz} &= \frac{T}{mgH}\left(1 - e^{-mgH/T}\right) = \\ = \frac{T}{mgH} e^{-\beta mgH/2}\left(e^{+\beta mgH/2} - e^{-\beta mgH/2}\right) &= \frac{2T}{mgH} e^{-mgH/(2T)} \sinh\left(\frac{mgH}{2T}\right).\end{aligned} \tag{79}$$

Записываем выражение для одночастичной статсуммы,

$$\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} = \frac{V}{\lambda^3} \cdot \frac{2T}{mgH} e^{-mgH/(2T)} \sinh\left(\frac{mgH}{2T}\right). \tag{80}$$

Теперь сразу переходим к свободной энергии,

$$
\begin{aligned}
F = -NT\ln\left[\frac{V}{N\lambda^3}\cdot\frac{T}{mgH}e^{-mgH/(2T)}\sinh\left(\frac{mgH}{2T}\right)\right] = \\
= -NT\ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) - NT\cdot\left(-\frac{mgH}{2T}\right) - NT\ln\left\{\frac{\sinh(mgH/2T)}{mgH/2T}\right\} = \\
= F_0 + \frac{NmgH}{2} - NT\ln\left\{\frac{\sinh(mgH/2T)}{mgH/2T}\right\}, \quad (81)
\end{aligned}
$$

где F_0 обозначает свободную энергию в отсутствии внешнего поля. Далее будем рассматривать только разницу $\Delta F = F - F_0$. Вычисляем энтропию,

$$
\begin{aligned}
\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = \\
= N\ln\left\{\frac{\sinh(mgH/2T)}{mgH/2T}\right\} + N\left[1 - \frac{mgH}{2T}\coth\left(\frac{mgH}{2T}\right)\right]. \quad (82)
\end{aligned}
$$

Вычисляем внутреннюю энергию,

$$
\Delta E = \Delta + T\Delta S = NT\left[1 - \frac{mgH}{2T}\coth\left(\frac{mgH}{2T}\right)\right]. \tag{83}
$$

Вычисляем теплоемкость,

$$
\Delta C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = N\left[1 - \frac{(mgH/2T)^2}{\sinh^2(mgH/2T)}\right]. \tag{84}
$$

Рассматриваем предельные случаи высоких ($T \gg mgH$) и низких температур ($T \ll mgH$),

$$
\Delta C_V = \begin{cases} N(mgH)^2/(12T^2), & T \gg mgH, \\ N, & T \ll mgH. \end{cases} \qquad \square \tag{85}
$$

Задача 9: Снова общий случай (3.1.2)

Идеальный больцмановский газ находится в потенциале $\epsilon U(r)$. Найти формальное разложение свободной энергии в ряд, считая что $\epsilon \ll 1$.

$\triangleright$ Одночастичная статсумма имеет вид

$$
\mathcal{Z}_{1\text{P}} = \int \frac{d^dp\, d^dr}{(2\pi\hbar)^2}\exp\left\{-\beta E(p) - \beta\epsilon U(r)\right\}, \tag{86}
$$

где $E = E(p)$ есть кинетическая энергия частицы. Свободная энергия Гельмгольца имеет вид

$$
F = -NT\ln\left\{\frac{V}{N\lambda^d}\cdot\frac{1}{V}\int d^dr\, e^{-\epsilon\beta U(r)}\right\}. \tag{87}
$$

Разлагаем экспоненту в ряд по малому параметру $\epsilon \ll 1$,

$$F = F_0 - NT \ln \left\{ \frac{1}{V} \int d^d r \left[1 - \frac{\epsilon U(r)}{T} + \frac{\epsilon^2 U(r)^2}{2T^2} + \mathcal{O}(\epsilon^3) \right] \right\}. \tag{88}$$

Пусть

$$\langle A \rangle = \frac{1}{V} \int d^d r \, A(r). \tag{89}$$

Тогда

$$F - F_0 = -NT \ln \left\{ 1 - \frac{\epsilon \langle U \rangle}{T} + \frac{\epsilon^2 \langle U^2 \rangle}{2T^2} + \mathcal{O}(\epsilon^3) \right\}, \tag{90}$$

Теперь разлагаем в ряд $\ln(1-x)$, считая что x мало,

$$F - F_0 = \epsilon N \langle U \rangle + \epsilon^2 N \frac{\langle U \rangle^2 - \langle U^2 \rangle}{2T} + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad \square \tag{91}$$

Задача 10: Логарифмическая ловушка (3.1.7, 3.1.8, 3.1.9)

Идеальный больцмановский газ находится в центрально-симметричной ловушке с потенциалом $U(r) = U_0 \ln(r/R)$. Рассмотреть свойства газа в следующих ситуациях:

$$d = 2,\, U_0 > 0: \quad U(r) = \begin{cases} 0, & r \le R, \\ U(r), & r > R. \end{cases} \tag{a}$$

$$d = 2,\, U_0 < 0: \quad U(r) = \begin{cases} \infty, & r \ge R, \\ U(r), & r < R. \end{cases} \tag{b}$$

$$d = 3,\, U_0 > 0: \quad U(r) = \begin{cases} \infty, & r \le R, \\ U(r), & r > R. \end{cases} \tag{c}$$

▷ Ловушка – это некоторый внешний потенциал (поле), который призван в том или ином смысле "удерживать" газ. Ловушка влияет на термодинамические свойства газа за счет изменения плотности числа состояний.

$\boxed{\text{(a)}\ d = 2, \quad U_0 > 0}$ Потенциал имеет вид

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \le R, \\ U_0 \ln(r/R), & r > R, \end{cases} \tag{92}$$

Вычислим DoS по определению,

$$\omega(E) = \int d^2 r \int \frac{d^2 p}{(2\pi\hbar)^2} \delta \left(E - \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - U(\boldsymbol{r}) \right). \tag{93}$$

Вновь используем свойства δ-функции, чтобы выполнить интегрирование по импульсу,

$$f(p) = E - \frac{p^2}{2m} - U(r) \to p_0 = \pm\sqrt{2m(E-U(r))},\ f'(p_0) = \mp\frac{p_0}{m}. \tag{94}$$

Обозначим $p_0 = \sqrt{2m(E-U(r))}$. Интеграл по импульсу принимает вид

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^\infty dp\, p\, \delta\left(E - \frac{p^2}{2m} - U(r)\right) = 2\pi \int_0^\infty \frac{dp\, p\, m}{p_0} \left\{\delta(p-p_0) - \delta(p+p_0)\right\} = \\ = \frac{2\pi m}{p_0} \int_0^\infty dp\, p\, \delta(p-p_0) = 2\pi m \theta\left(E - U(r)\right). \end{aligned} \tag{95}$$

Вычисляем интеграл по координате,

$$(2\pi)^2 m \int dr\, r\, \theta\left(E - U(r)\right) = (2\pi)^2 m \int_0^{R_0} dr\, r = (2\pi)^2 m \cdot \frac{R_0^2}{2},\ R_0 \equiv Re^{E/U_0}. \tag{96}$$

В итоге, окончательный ответ для DoS,

$$\boxed{\omega(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot (2\pi)^2 m \cdot \frac{R^2 e^{2E/U_0}}{2} = \frac{mR^2}{2\hbar} \exp\left\{+\frac{2E}{U_0}\right\}.} \tag{97}$$

Вычисляем одночастичную статсумму,

$$\mathscr{Z}_{1\mathrm{P}} = \int_0^\infty dE\, \omega(E) e^{-\beta E} = \frac{mR^2}{2\hbar} \int_0^\infty dE\, \exp\left[\frac{2E}{U_0} - \frac{E}{T}\right]. \tag{98}$$

Видно, что полученный интеграл сходится только если $T < U_0/2$. При $T > U_0/2$ термодинамическое равновесия невозможно. Ловушка изменяет свойства системы: систему нельзя нагреть выше $T_c = U_0/2$. Записываем выражение для свободной энергии Гельмгольца,

$$\boxed{F = -NT \ln\left[\frac{mR^2}{2\hbar^2 N} \frac{TU_0}{U_0 - 2T}\right], \quad T < T_c.} \tag{99}$$

Находим теплоемкость,

$$C(T) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = N\left(\frac{U_0}{U_0 - 2T}\right)^2, \quad T < T_c. \tag{100}$$

При $T = T_c$ теплоемкость обращается в бесконечность, что соответствует высказанному выше утверждению про предельную температуру.

$\boxed{\text{(b)}\ d = 2,\ U_0 < 0}$ Потенциал имеет вид

$$U(r) = \begin{cases} \infty, \quad r \geq R, \\ -U_0 \ln(r/R), \quad r < R, \end{cases} \tag{101}$$

где $U_0 > 0$. Технически ничего не поменяется, но эффект будет обратный: теперь нельзя будет газ охладить ниже $T_c = U_0/2$. Это можно увидеть, вычисляя DoS. Для этого надо учесть, что теперь при $r > R$ потенциал $U(r) = \infty$. DoS имеет вид

$$\omega(E) = \frac{(2\pi)^2 m}{(2\pi\hbar)^2} \int dr\, r\, \theta\left(E - U(r)\right). \tag{102}$$

Интегрирование ведется в области $r < R$, а нижний предел интегрирования определяется из знака аргумента θ-функции. Для одночастичного Гамильтониана мы имеем

$$H_{1\mathrm{P}} = \frac{p^2}{2m} - U_0 \ln\frac{r}{R}. \tag{103}$$

Это означает, что теперь у нас допустимы отрицательные значения энергии и вообще говоря нет ограничения снизу по энергии. Значит, надо рассматривать случаи $E < 0$ и $E > 0$ отдельно. Действительно, если $E < 0$, то аргумент θ-функции обращается в ноль в точке

$$-E - U_0 \ln\frac{r}{R} = 0 \to r = Re^{-E/U_0} < R \implies R_0 = Re^{+E/U_0},\ E < 0, \tag{104}$$

что задает нижний предел интегрирования при $E < 0$. Когда $E > 0$, то

$$E - U_0 \ln\frac{r}{R} = 0 \to r = Re^{2E/U_0} > R \implies R_0 = 0, \tag{105}$$

т.е. нижний предел равен нулю. Считаем одночастичную статсумму,

$$\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} = \frac{mR^2}{\hbar^2}\left\{\int_{-\infty}^{0} dE\, \exp\left(\frac{2E}{U_0} - \frac{E}{T}\right) + \int_0^{+\infty} dE\, \exp\left(-\frac{E}{T}\right)\right\}. \tag{106}$$

Первый интеграл сходится только если $T > T_c$, $T_c = U_0/2$, как и анонсировалось ранее. Для свободной энергии получим

$$\boxed{F = -NT\ln\left[\frac{mR^2}{2\hbar^2 N}\cdot\frac{2T^2}{2T - U_0}\right], \quad T < T_c}. \tag{107}$$

Для теплоемкости

$$C(T) = N\left\{1 + \left[\frac{U_0}{2T - U_0}\right]^2\right\}. \tag{108}$$

При $T \to T_c$ теплоемкость стремится к бесконечности, а внутренняя энергия неограниченно убывает.

$\boxed{(\mathrm{c})\, d = 3, U_0 > 0}$ Потенциал имеет вид

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \le R, \\ U_0 \ln(r/R), & r > R. \end{cases} \tag{109}$$

Следуя условию, теперь мы считаем что $U(r) = \infty$ при $r < R$. В этой задаче гораздо легче пропустить первый шаг схемы вычислений и стартовать сразу с выражения для одночастичной статсуммы. Действительно,

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} &= \int \frac{d^3p\, d^3r}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left\{-\frac{\beta p^2}{2m} - \beta U_0 \ln\frac{r}{R}\right\} = \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left\{\int d^3p\, \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)\right\}\left\{4\pi\int_R^\infty dr\, r^2 \exp\left(-\beta U_0 \ln\frac{r}{R}\right)\right\} = \\
&= \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\cdot R^{-\beta U_0}\int_R^\infty dr\, r^2\, r^{-\beta U_0}.
\end{aligned}
\tag{110}
$$

Последний интеграл сходится, если $\beta U_0 > 3$, т.е. $T < T_c$, где $T_c = U_0/3$. С учетом этого записываем финальный ответ,

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Z}_{1\mathrm{P}} &= \frac{4\pi(2\pi m T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot R^{-\beta U_0}\cdot\frac{R^{+\beta U_0}}{3-\beta U_0}\cdot r^{3-\beta U_0}\Big|_R^\infty = \\
&= \frac{(2\pi m T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{4\pi R^3 T}{U_0 - 3T}, \quad T < T_c.
\end{aligned}
\tag{111}
$$

Сразу находим свободную энергию,

$$
\boxed{F = -TN\ln\left[\frac{(2\pi m T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N}\cdot\frac{4\pi R^3 T}{U_0 - 3T}\right], \quad T < T_c.}
\tag{112}
$$

И следом теплоемкость,

$$
C(T) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = N\left[\frac{3}{2} + \left(\frac{U_0}{U_0 - 3T}\right)^2\right].
\tag{113}
$$

А зная теплоемкость, можно сразу выписать выражение для внутренней энергии E,

$$
E = NT\left[\frac{3}{2} + \left(\frac{U_0}{U_0 - 3T}\right)^2\right]. \quad \Box
\tag{114}
$$