

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

**«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В.Л. МАТУХИН, Е.В. ШМИДТ

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Допущено Учебно-методическим советом КГЭУ в качестве
учебного пособия для студентов всех форм обучения
по направлению подготовки
16.03.01 «Техническая физика»*

Казань 2018

УДК 531
ББК 22.2
М55

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Казанского физико-технического института *Р.М. Баязитов*;
доктор технических наук, профессор Казанского государственного
энергетического университета *Э.Р. Зверева*

М55 **Матухин В.Л., Шмидт Е.В.**

Основы статистической физики: учебное пособие / В.Л. Матухин,
Е.В. Шмидт – Казань: Казан. гос. ун-т, 2018. – 84 с.

В пособии рассмотрены основные методы статистической физики и те её важнейшие модели, которые используются в физике конденсированного состояния вещества. Основное внимание уделено методу статистических ансамблей (метод Гиббса), который относится к наиболее универсальным методам физики.

Пособие соответствует программе рассматриваемых разделов базового курса теоретической физики для студентов, обучающихся по направлению 16.03.01 «Техническая физика». Предназначено для преподавателей и студентов Казанского государственного энергетического университета.

УДК 531
ББК 22.2

© Матухин В.Л., Шмидт Е.В., 2018

© Казанский государственный энергетический университет, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Объектом изучения статистической физики являются системы, состоящие из очень большого числа частиц. Такие системы принято называть макросистемами, и они могут состоять из частиц совершенно различной природы (молекул, атомов, электронов, фотонов и др.) и обладать различными свойствами. То обстоятельство, что число частиц в макросистемах весьма велико, приводит к новому типу закономерностей, имеющих статистический, т.е. вероятностный характер.

Основная задача статистической физики – изучение и расчет на основе молекулярных данных равновесных физических свойств макросистем. Цель учебного пособия по основам статистической физики состоит в том, чтобы в компактной и доступной форме изложить некоторые основные идеи и методы расчета физических свойств различных сред и материалов. Основное внимание уделено методу статистических ансамблей (метод Гиббса), который относится к наиболее универсальным методам физики.

Следует отметить, что понимание тепловых свойств вещества возможно лишь на основе изучения динамики составляющих его микрообъектов, определяемой преимущественно законами квантовой механики. Природа статистических закономерностей первоначально демонстрируется на простейших моделях, в которых частицы движутся почти независимо друг от друга. Кроме того, приложение общих идей статистической физики к вопросам физики твердого тела играет роль важного связующего звена между курсом физики и последующими дисциплинами. Идеи и методы статистической физики относятся к числу сложных, так что изложение их в конце курса теоретической физики вполне закономерно.

В основу пособия положены восемь тем, содержащие минимум информации, без освоения которой немисливо перейти к решению прикладных задач статистической физики. Многие вопросы статистической физики остались неизложенными, и более детальное рассмотрение этих вопросов можно найти в списке литературы, приведенном в конце учебного пособия.

Материал, изложенный в пособии, способствует формированию у студентов:

– способности использовать фундаментальные законы природы и основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности;

- способности к теоретическим и экспериментальным исследованиям в избранной области технической физики,

- готовности учитывать современные тенденции развития технической физики в своей профессиональной деятельности.

В результате студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

- знать фундаментальные принципы современной электродинамики и квантовой механики в их последовательной формулировке; основные статистические методы для описания макроскопических систем с большим числом частиц; современные методы физико-математического анализа;

- уметь использовать методы электродинамических и квантово-механических расчетов для решения конкретных физических задач; применять указанные методы для описания термодинамических и электромагнитных явлений в средах, как в классическом, так и квантово-механическом пределах;

- владеть навыками постановки и решения задач в области электродинамики и квантовой физики, применения современных методов статистической физики к анализу физических явлений; математической формализации прикладных задач, анализа и интерпретации соответствующих математических моделей.

Пособие соответствует программе рассматриваемых разделов дисциплины «Теоретическая физика» для студентов, обучающихся по направлению 16.03.01 «Техническая физика». Будет полезно для преподавателей и студентов Казанского государственного энергетического университета всех направлений технического профиля.

ГЛАВА 1. ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО

1.1. Предмет статистической физики. Термодинамический и статистический методы исследования. Макро- и микросостояния. Термодинамическое равновесие. Нулевой закон термодинамики. Релаксация и время релаксации. Термодинамические контакты систем

Предметом статистической физики является изучение закономерностей, которым подчиняются поведения и равновесные свойства макроскопических систем, т.е. систем, содержащих колоссальное число частиц-атомов и молекул, сравнимое с характерной мировой постоянной – числом Авогадро $N \sim N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. С точки зрения механики, такие макросистемы сложны, но опыт показывает, что в обычных условиях они хорошо описываются небольшим числом макроскопических параметров. Обычно макропараметры – это величины, которые сами могут быть измерены макроскопическими приборами. Так, например, все характеристики газов определяются их объемом V , температурой T , числом частиц N . Макропараметры принято делить на группы по ряду признаков. Один из способов деление макропараметров – это деление их на экстенсивные и интенсивные. Чтобы его ввести, назовем подсистемой любую макроскопическую часть исходной системы. Тогда экстенсивными называются макропараметры, обладающие свойствами аддитивности:

$$A = \sum_{i=1}^n A_i \quad (\text{примеры: масса } m, \text{ объем } V, \text{ число частиц } N). \text{ Интенсивными}$$

называют макропараметры, значения которых для всей макросистемы и для отдельных ее подсистем совпадают: $A = A_1 = \dots = A_n$ (примеры: давление P , плотность ρ , температура T).

Другой способ деления макропараметров – это деление их на внутренние и внешние. Внешним называется макропараметр, значение которого определяется внешними по отношению к рассматриваемой системе условиями. Внутренний макропараметр в свою очередь описывает макросостояния макросистемы в заданных внешних условиях. При этом в различных задачах практически любой макропараметр может быть как внутренним, так и внешним. Так, например, если газ помещен в сосуд объемом V при температуре стенок T (внешние макропараметры), то давление P является его внутренним макропараметром. Если же сделать одну из стенок сосуда подвижной, то роли параметров P и V поменяются. Давление окажется внешним, а объем внутренним параметрами.

Состояния макроскопических систем, описываемые небольшим числом макроскопических параметров, называют макросостояниями. Эти состояния совместимы с огромным числом механически заданных микросостояний. Микросостояние – это состояние системы, определяемое одновременным заданием координат и импульсов всех частиц, составляющих систему. Одно макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки частиц не меняющей наблюдаемого состояния.

Число допустимых микросостояний замкнутой системы называется статистическим весом или термодинамической вероятностью макросостояния. Это очень важная физическая характеристика, через которую определяется энтропия системы. Наблюдаемые в макросостояниях физические величины являются результатом усреднения значений этих величин в допустимых микросостояниях. Вычисление физических величин путем усреднения их значений в микросостояниях составляет основу статистического метода исследования макросистем. Этими методами можно изучать любые системы, состоящие из колоссального количества отдельных частиц.

Термодинамический метод заключается в выводе общих законов и соотношений между макровеличинами на основе экспериментов без учета атомно-молекулярной структуры вещества. Основу термодинамики составляют три ее закона – три начала термодинамики, из которых с помощью математических преобразований получаются все остальные соотношения.

Итак, имеется два подхода к исследованию макросистем: термодинамический, который обладает большей общностью и статистический метод, он позволяет глубже проникнуть в природу явлений.

Одно из наиболее важных положений термодинамики – нулевой закон термодинамики, он заключается в том, что любая замкнутая (изолированная) макросистема с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия, в котором физические величины (макропараметры), характеризующие систему, не меняются во времени и остаются в этом состоянии неопределенно долго. Локальное равновесия означает, что система состоит из набора подсистем, каждая из которых сама по себе находится в состоянии внутреннего равновесия, но равновесия между подсистемами отсутствует. Процесс установления равновесия называется релаксацией, промежуток времени, в течение которого совершается этот переход, называется временем релаксации. Диапазон возможных времен релаксации ограничен от 10^{-12} до 10^8 с. Равновесие означает, что и отдельные макроскопические части системы (подсистемы) находятся

в состоянии внутреннего равновесия (если их изолировать, то это не приведет ни к каким изменениям их состояний), а также в равновесии друг с другом, т.е. нет потоков энергии и частиц от одних подсистем к другим. Движение на молекулярном уровне не прекращается и в равновесном состоянии, что приводит к непрерывным флуктуациям – небольшим, кратковременным отклонениям системы от полного равновесия.

Очевидно, что любая макросистема всегда так или иначе взаимодействует с окружающими ее объектами. В статистической физике любое их взаимодействие называется контактом. Анализ существующих в природе контактов макросистем приводит к выводу, что все они сводятся к трем основным:

1. Механический (силовой) контакт. Взаимодействие, состоящее в том, что одна макросистема совершает работу над другой с помощью макроскопических сил, называемых механическим контактом.

2. Тепловой (энергетический) контакт. Взаимодействие, состоящее в передаче энергии от одной макросистемы к другой за счет столкновений микрочастиц на их общей границе, называется тепловым контактом.

3. Корпускулярный (диффузионный) контакт. Взаимодействие, приводящее к обмену микрочастицами между двумя макросистемами, называется корпускулярным контактом.

1.2. Микросостояния в классической механике.

Фазовое пространство. Функция статистического распределения.

Статистический ансамбль. Уравнение Лиувилля

Пусть система состоит из n -частиц. В классической механике микросостояние системы определяется совокупностью обобщенных координат и импульсов: q_i ($i = 1, 2, 3 \dots 3N$); p_i ($i = 1, 2, 3 \dots 3N$). Всю совокупность переменных принято обозначать двумя индексами (q, p) и каждому микросостоянию в любой момент времени сопоставляется точка в фазовом пространстве размерности $2s$ (s – число степеней свободы системы). С течением времени фазовая точка перемещается по фазовой траектории согласно каноническим уравнениям механики (H – функция Гамильтона системы):

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(p_i, q_i)}{\partial p_i}, \quad (1.1)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(p_i, q_i)}{\partial q_i}. \quad (1.2)$$

Итак, фазовым пространством системы называется $6N$ -мерное пространство, координаты в котором – это обобщенные координаты и импульсы всех частиц, образующих систему (q, p) . Фазовое пространство одной частицы называют μ -пространством. Фазовое пространство макросистемы (Γ -пространство) складывается из фазовых пространств, составляющих эту систему частиц. Множество допустимых микросостояний изображается дискретным или непрерывным набором фазовых точек, каждая из которых движется вдоль своей фазовой траектории. Для элементарных частиц и атомов μ -пространство является суммой обычного 3-мерного пространства положения и 3-мерного импульсного пространства.

Пусть вероятность обнаружения системы в элементе объема фазового пространства $d\Gamma \equiv dpdq$ около точки (p, q) будет равна $dP(p, q) = \rho(p, q) d\Gamma$. Коэффициент пропорциональности ρ называется функцией статистического распределения системы по микросостояниям. Для ρ выполняется условие нормировки:

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1, \quad (1.3)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому объему.

Статистическое среднее произвольной динамической величины $A(p, q)$ равно:

$$\langle A(p, q) \rangle = \int A(p, q) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (1.4)$$

Правильный «фазовый портрет» системы дается множеством точек, распределенных в фазовом пространстве с плотностью пропорциональной ρ . Это множество можно рассмотреть как изображение в данный момент времени очень большого (по числу точек) числа копий данной системы, находящихся в соответствующих допустимых микросостояниях.

Совокупность макроскопических одинаковых систем, распределенных по допустимым микросостояниям с плотностью ρ , называют статистическим ансамблем. Ансамбли и распределения однозначно определяют друг друга и носят одинаковое название (например, микроканоническое распределение – микроканонический ансамбль). Статистическое среднее – это то же, что и среднее по ансамблю.

Фазовые точки, изображающие ансамбль, с течением времени перемещаются в фазовом пространстве подобно течению жидкости без источников и стоков. Такое течение подчиняется уравнению непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (1.5)$$

где \vec{v} – «скорость» в $2s$ -мерном фазовом пространстве. С учетом уравнений Гамильтона, отсюда вытекает уравнение Лиувилля:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0, \quad (1.6)$$

где $\{H, \rho\}$ – скобки Пуассона.

Теорема Лиувилля является словесной формулировкой уравнения Лиувилля:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad \rho(q_0, p_0, t_0) = \rho(q, p, t), \quad (1.7)$$

т.е. функция распределения не меняется вдоль фазовой траектории. Для равновесной системы: $\rho(q_0, p_0) = \rho(q, p)$ функция распределения является независимым от времени интегралом движения.

Принцип сохранения фазового объема является альтернативной формулировкой теоремы Лиувилля. Пусть множество фазовых точек с плотностью ρ , заполняет конечный объем Γ_0 -пространства (фазовая капля). Объем капли через время t , $\Gamma_t = \Gamma_0$, хотя форма капли может существенно измениться. Итак, движение точек, изображающих состояния системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости.

1.3. Матрица плотности. Уравнение Лиувилля-Неймана

Микросостояния в квантовой механике задаются волновыми функциями Ψ_i или векторами состояний $|\Psi_i\rangle$. Динамической величине $A(p, q)$ в квантовой механике отвечает среднее значение соответствующего оператора в состоянии, описываемом вектором $|\Psi_i\rangle$:

$$\langle A_i(p, q) \rangle = \langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle. \quad (1.8)$$

Пусть волновые функции $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots, |u_N\rangle$ являются собственными функциями некоторого оператора B (ортонормированный базис обычно из стационарных состояний). Тогда чистое состояние, которое описывается волновым вектором $|\Psi_i\rangle$, можно представить в виде суперпозиции состояний $|u_m\rangle$:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_m a_m^{(i)} |u_m\rangle. \quad (1.9)$$

Подставляя это разложение в формулу для среднего значения, получаем:

$$\langle A_i \rangle = \sum_{n,m} a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \langle u_n | A | u_m \rangle. \quad (1.10)$$

Статистический ансамбль можно считать смесью чистых состояний $|\Psi_i\rangle$, где $i = 1, 2, \dots$, со своими статистическими весами W_i . Очевидно, что

$$\sum_i W_i = 1. \quad (1.11)$$

Рассматриваемая система может находиться не в одном чистом состоянии, а в различных чистых состояниях, каждое из которых может реализоваться со своей вероятностью. Поэтому для получения среднего значения физической величины A для ансамбля чистых состояний надо величины $\langle A_i \rangle$ усреднить с соответствующими статистическими весами W_i :

$$\langle A \rangle = \sum_i W_i \langle A_i \rangle = \sum_{mn} \left(\sum_i W_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \right) \langle u_n | A | u_m \rangle. \quad (1.12)$$

Введем обозначения:

$$A_{nm} = \langle u_n | A | u_m \rangle, \quad \rho_{mn} = \sum_i W_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \equiv \langle a_n^{(i)*} a_m^{(i)} \rangle. \quad (1.13)$$

Тогда согласно правилам умножения матриц среднее значение A по статистическому ансамблю можно записать в следующем виде:

$$\langle A \rangle = \sum_{nm} \rho_{mn} A_{nm} = \sum_m (\rho A)_{mm} = \text{Tr}(\rho A). \quad (1.14)$$

Матрица ρ_{mn} называется матрицей плотности, а сам оператор ρ — оператором матрицы плотности или статистическим оператором. Зная матрицу плотности можно вычислить среднее значение любой физической величины, характеризующей квантовую систему. Статистический оператор является эрмитовым, $\rho^+ = \rho$, и нормированным,

$Tr\rho = 1$. Диагональные элементы матрицы плотности неотрицательны, $\rho_{nn} > 0$, и описывают распределение вероятностей физических величин ($\sum_n \rho_{nn} = 1$). Например, в энергетическом представлении элементы ρ_{nn} определяют распределение по энергиям:

$$\langle E \rangle = \sum_{nm} \rho_{nm} \langle u_m | H | u_n \rangle = \sum_n \rho_{nn} E_n. \quad (1.15)$$

Найдем уравнение движения для оператора матрицы плотности. Из определения ρ следует, что

$$\frac{d}{dt} \rho_{mn} = \sum_j W_j \left[\left(da_n^{(j)*} / dt \right) a_m^{(j)} + a_n^{(j)*} \left(da_m^{(j)} / dt \right) \right]. \quad (1.16)$$

(Индекс суммирования i здесь заменен на j , чтобы не было путаницы с мнимой единицей, которая появляется в последующих формулах).

Для того, чтобы вычислить производные, подставим волновой вектор

$$|\Psi_j\rangle = \sum_m a_m^{(j)*} |u_m\rangle \quad (1.17)$$

в уравнение Шредингера

$$i(d\Psi_j / dt) = H\Psi_j, \quad (1.18)$$

где H – гамильтониан системы.

Получаем

$$i \sum_n \left[da_n^{(j)}(t) / dt \right] \cdot |u_n\rangle = \sum_m a_m^{(j)}(t) H |u_m\rangle. \quad (1.19)$$

Умножая полученное уравнение на $\langle u_n |$, найдем:

$$i \left(da_n^{(j)} / dt \right) = \sum_m \langle u_n | H | u_m \rangle a_m^{(j)}. \quad (1.20)$$

Аналогичным образом получаем

$$-i \left(da_n^{(j)*} / dt \right) = \sum_m \langle u_n | H | u_m \rangle^* a_m^{(j)*}. \quad (1.21)$$

Подставляя полученные выражения в уравнение движения для ρ и принимая во внимание, что для эрмитова оператора

$$\langle u_n | H | u_m \rangle^* = \langle u_m | H | u_n \rangle, \quad (1.22)$$

получаем

$$i(d\rho_{mn} / dt) = \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}) \quad (1.23)$$

или

$$i(d\rho / dt) = [H, \rho]. \quad (1.24)$$

Полученное уравнение называется уравнением Лиувилля-Неймана для оператора матрицы плотности.

Контрольные вопросы

1. Раскройте смысл статистического и термодинамического методов описания систем многих частиц.
2. Дайте определение того, какие параметры называются макроскопическими или термодинамическими.
3. Сформулируйте понятие фазового пространства, дайте определение функции статистического распределения.
4. Раскройте суть динамического метода описания систем многих частиц.
5. Дайте определение равновесного состояния.
6. Определите статистический вес макроскопического состояния.
7. Сформулируйте нулевой закон термодинамики.
8. Раскройте понятия релаксации и времени релаксации.
9. Сформулируйте понятия об экстенсивных и интенсивных параметрах состояния физической системы.
10. Сформулируйте теорему Лиувилля.
11. Назовите типы известных термодинамических контактов.

ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ СИСТЕМ

2.1. Средние значения физических величин. Статистический ансамбль. Эргодическая гипотеза. Статистическая независимость систем

При рассмотрении состояния макросистем важное значение имеют средние значения физических величин. Среднее значение физической величины A можно определить двумя способами. Первый способ состоит в том, что у одной системы многократно в моменты времени t_i повторяются измерения этой величины $A(t_1); A(t_2); \dots A(t_n)$; и выполняется усреднение по результатам измерений. Полученное среднее $\langle A \rangle_t$ называют средним по времени. Второй способ состоит в том, что рассматривается набор (ансамбль) одинаковых систем, находящихся в одинаковых внешних условиях и одинаково приготовленных, и производится усреднение по результатам однократного измерения величины A у каждой системы:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} (A_1 + A_2 + \dots + A_n) \quad (2.1)$$

Такое среднее, которое обозначим как $\langle A \rangle$, называется средним по ансамблю. Статистический ансамбль может быть охарактеризован функцией статистического распределения $\rho(p, q)$ и тогда для среднего значения физической величины A по статистическому ансамблю можно записать

$$\langle A \rangle = \int A(p, q) \cdot \rho(p, q) \cdot dp dq \quad (2.2)$$

Имеет место «эргодическая гипотеза», согласно которой оба способа усреднения дают одинаковый результат для всех величин у всех макросистем, находящихся в равновесных условиях ($\langle A \rangle_t = \langle A \rangle$). Итак, статистический ансамбль – это совокупность очень большого числа одинаково устроенных физических систем (одинаковые функции Гамильтона), но находящихся в различных микросостояниях.

Если система состоит из двух не взаимодействующих подсистем, и состояния одной из них никак не зависят от того, в каких состояниях находится другая система, то такие системы называют статистически независимыми. В этом случае функция распределения всей системы $\rho(p, q)$ равна произведению функций распределения подсистем:

$$\rho(p, q) = \rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) \cdot \rho_2(p^{(2)}, q^{(2)}). \quad (2.3)$$

Приведенное выражение является математическим выражением статистической независимости подсистем. Такое рассмотрение можно распространить на большее число подсистем.

Пусть физическая величина $A(p, q)$ является произведением физических величин, относящихся к двум статистически независимым подсистемам:

$$A(p, q) = A_1(p^{(1)}, q^{(1)}) \cdot A_2(p^{(2)}, q^{(2)}). \quad (2.4)$$

Вычислим статистическое среднее величины $A(p, q)$

$$\langle A \rangle = \int A(p, q) \cdot \rho(p, q) \cdot dp dq = \int \rho_1(p^{(1)}, q^{(1)}) A_1(p^{(1)}, q^{(1)}) dq^{(1)} dp^{(1)} \times \quad (2.5)$$

$$\times \int \rho_2(p^{(2)}, q^{(2)}) A_2(p^{(2)}, q^{(2)}) dq^{(2)} dp^{(2)} = \langle A_1 \rangle \langle A_2 \rangle, \quad (2.6)$$

т.е. статистическое среднее от произведения физических величин, относящихся к статистически независимым подсистемам, равно произведению статистических средних значений каждой из величин в отдельности.

2.2. Дисперсия, среднеквадратичная и относительная флуктуации физических величин

Пусть $A(p, q)$ – некоторая физическая величина, принимающая в статистическом ансамбле, характеризуемом функцией распределения $\rho(p, q)$, разные значения. Можно вычислить ее среднее значение $\langle A \rangle$ по статистическому ансамблю. Флуктуацией (отклонением) называется физическая величина:

$$\Delta A(p, q) = A(p, q) - \langle A \rangle. \quad (2.7)$$

Дисперсией физической величины $A(p, q)$ называется среднее от квадрата ее флуктуации:

$$D_A = \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - (\langle A \rangle)^2. \quad (2.8)$$

Корень квадратный σ из дисперсии $\sigma_A = \sqrt{D_A}$ называется среднеквадратичной флуктуацией (отклонением) или абсолютной флуктуацией. Отношение среднеквадратичной флуктуации к среднему значению физической величины называют относительной флуктуацией:

$$\delta_A = \frac{\sigma_A}{\langle A \rangle}. \quad (2.9)$$

Заметим, что среднее значение произведения флуктуаций $\langle \Delta A \cdot \Delta B \rangle$ – есть корреляция величин A и B .

Разобьем макроскопическую систему на большое число одинаковых макроскопических подсистем, которые являются квазизамкнутыми и статистическими квази независимыми. Напомним, что физическая величина называется аддитивной, если

$$A(q, p) = \sum_{l=1}^n A_l(q_l, p_l), \quad (2.10)$$

где $A_l(q_l, p_l)$ – соответствующая физическая величина для l -той подсистемы.

Многие физические величины являются аддитивными, например, энергия (если пренебречь энергией взаимодействия подсистем, которая мала), импульс, момент импульса и т.д.

Вычислим среднее значение физической величины A

$$\langle A \rangle = \sum_{l=1}^n \langle A_l \rangle = n \cdot a, \quad (2.11)$$

где учтено, что все подсистемы одинаковые $\langle A_l \rangle = a$.

Вычислим дисперсию:

$$\begin{aligned} D_A &= \langle A - \langle A \rangle \rangle^2 = \langle (\sum_1 A_l - na)^2 \rangle = \\ &= \sum_{ln} \langle (A_l - a)(A_n - a) \rangle = \sum_1 \langle (A_l - a)^2 \rangle = nb^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Здесь можно воспользоваться тем, что при $l \neq n$

$$\langle (A_l - a)(A_n - a) \rangle = \langle (A_l - a)(A_l - a) \rangle = (a - a)(a - a) = 0, \quad (2.14)$$

и обозначили $\langle (A_1 - a)^2 \rangle = b^2$, так как все подсистемы одинаковые. Для относительной флуктуации имеем

$$\delta_A = \frac{\sqrt{nb^2}}{na} = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{b\sqrt{N_0}}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \delta_A \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (2.15)$$

где $N_0 = \frac{N}{n}$ – число частиц в подсистеме.

Для макроскопической системы N порядка 10^{22} и $\delta_A \sim 10^{-11}$ относительная флуктуация аддитивной величины убывает обратно пропорционально корню квадратному из числа частиц в макроскопической системе. Поэтому аддитивная физическая величина A может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению (среднему по времени или среднему по статистическому ансамблю).

2.3. Интегралы движения замкнутой системы и функция распределения

Любая физическая величина f есть функция времени, координат и импульсов и ее изменение со временем определяется ее полной производной:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial p_j}{\partial t} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] \quad (2.16)$$

Если величина f не изменяется со временем, то ее называют интегралом движения $\frac{df}{dt} = 0$, а если физическая величина не зависит от времени явно

$\frac{df}{dt} = 0$, то

$$[f, H] = 0. \quad (2.17)$$

В стационарном случае функция $\rho(p, q)$ является интегралом движения и, значит, зависит от таких комбинаций координат и импульсов, которые сами являются аддитивными интегралами движения. У замкнутой механической системы имеется семь аддитивных интегралов движения: энергия E , импульс P (три интеграла) и момент импульса M (три интеграла).

Импульс и момент импульса замкнутой системы связаны с ее равномерным поступательным движением и вращением как целого. Если рассматривать покоящиеся системы, то функция распределения $\rho(p, q)$ может зависеть только от одного аддитивного интеграла движения, а именно от энергии $E = H(q, p)$:

$$\rho(p, q) = \rho(H(q, p)). \quad (2.18)$$

Таким образом, энергия в статистической физике приобретает исключительную роль.

2.4. Термодинамические потенциалы

Переходным элементом от макроскопической термодинамики к микроскопической теории являются термодинамические потенциалы. Метод термодинамических потенциалов основывается на возможности введения для равновесных процессов функций состояния, полные дифференциалы которых описывают изменение состояния термодинамической системы.

2.4.1. Внутренняя энергия

Один из термодинамических потенциалов – внутренняя энергия системы. Она складывается из кинетической энергии частиц, образующих систему, потенциальной энергии взаимодействия частиц и внутренней энергии самих частиц. Внутренняя энергия самих частиц при обычных процессах не изменяется и поэтому вообще не будет учитываться. Согласно первому началу термодинамики изменение внутренней энергии dE системы равно разности между количеством теплоты, полученной системой извне δQ , и работой $\delta A = PdV$, совершенной системой против внешних сил. Для обратимого процесса $\delta Q = TdS$, тогда можно записать:

$$dE = TdS - PdV, \quad (2.19)$$

то есть внутренняя энергия является функцией параметров S и V : $E = E(S, V)$.

В более общем случае, включающем системы с переменным числом частиц (N), основное термодинамическое тождество записывают в виде:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.20)$$

где $\mu = (\partial E / \partial N)_{S,V}$ – химический потенциал. Примером системы с переменным числом частиц является система, в которой происходит фазовый переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Из приведенных формул следует:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2.21)$$

Сравнивая выражения для dE , получим:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (2.22)$$

Для неравновесных (необратимых) процессов, происходящих в системе и ведущих к равновесию, выполняется неравенство Клаузиуса:

$$dQ \leq T dS. \quad (2.23)$$

Оно означает, что в неравновесной замкнутой системе идут такие процессы, для которых выполняется соотношение:

$$T \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\partial Q}{\partial t} \geq 0. \quad (2.24)$$

Используя первое начало термодинамики, имеем:

$$T \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\partial E}{\partial t} - P \frac{\partial V}{\partial t} \geq 0. \quad (2.25)$$

Если в необратимых процессах энтропия и объем сохраняются во времени $S = \text{const}$, $V = \text{const}$, то из последнего выражения следует неравенство $\frac{\partial E}{\partial t} \leq 0$ т.е. при постоянных значениях S и V в системе могут идти самопроизвольные процессы только с уменьшением внутренней энергии E .

2.4.2. Энтальпия H

Применим первое начало термодинамики к изобарическому процессу

$$Q = dE + PdV, \quad (2.26)$$

так как $P = \text{const}$, то

$$\delta Q = d(E + PdV) = dH, \quad (2.27)$$

$$H = E + PV, \quad (2.28)$$

где H – энтальпия или тепловая функция.

Итак, из полученных формул следует, что приращение энтальпии при изобарическом процессе равно количеству теплоты, полученной системой.

2.4.3. Свободная энергия F

Рассмотрим обратимый изотермический процесс ($T = \text{const}$). Из первого начала термодинамики следует

$$\delta A = \delta Q - dE = TdS - dE = -d(E - TS) = -dF, \quad (2.29)$$

где $F = E - TS$. Величина F называется свободной энергией системы.

$$\begin{aligned} dF &= dE - d(TS) = TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT, \\ dF(T, V, N) &= -SdT - PdV + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.30)$$

При изотермическом процессе свободная энергия является функцией состояния, уменьшение которой равно работе, совершенной системой.

2.4.4. Термодинамический потенциал Гиббса

Рассмотрим любой обратимый процесс, при котором изменение внутренней энергии равно

$$dE = TdS - PdV. \quad (2.31)$$

Преобразуем это выражение: так как

$$\begin{aligned} TdS &= d(TS) - SdT, \quad PdV = d(PV) - VdP, \text{ то} \\ dE &= d(TS) - SdT - d(PV) + VdP. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} d(E - TS + PV) &= VdP - SdT = dG, \\ \text{где} \quad G &= E - TS + PV = F + PV = H - TS. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Функция G называется термодинамическим потенциалом Гиббса. Изменение потенциала Гиббса равно

$$dG = VdP - SdT, \quad (2.34)$$

то есть потенциал Гиббса является функцией параметров P и T : $G = G(P, T)$.
Отсюда следует:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT. \quad (2.35)$$

2.4.5. Большой термодинамический потенциал (Φ -потенциал)

Большой термодинамический потенциал (Φ) определяется следующим образом:

$$\Phi(T, V, \mu) = F - \mu N = E - TS - \mu N. \quad (2.36)$$

Из фундаментального равенства термодинамики $E = TS - PV + \mu N$, получаем:

$$\begin{aligned} \Phi &= -PV, \\ d\Phi &= -SdT - PdV - Nd\mu. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Из этой формулы видно, что естественными переменными для Φ -потенциала являются T , V и μ , а энтропия, давление и число частиц могут быть найдены путем дифференцирования. Таким образом, имеем:

$$S = -(\partial \Phi / \partial T)_{V, \mu},$$

$$P = -(\partial \Phi / \partial V)_{T, \mu},$$

$$N = -(\partial \Phi / \partial \mu)_{T, V}.$$

Выражение для внутренней энергии можно записать следующим образом:

$$E = \Phi + TS + \mu N = \Phi - T(\partial \Phi / \partial T)_{V, \mu} - \mu(\partial \Phi / \partial \mu)_{T, V}. \quad (2.38)$$

Из формул

$$F = G - PV = G + \Phi, \quad H = E + PV = E - \Phi$$

находим

$$F = \Omega - \mu (\partial \Phi / \partial \mu)_{T, V},$$

$$H = -\mu (\partial \Phi / \partial \mu)_{T, V} - T(\partial \Phi / \partial T)_{V, \mu}.$$

Контрольные вопросы

1. Дайте определение среднего значения физических величин.
2. Раскройте понятие статистического ансамбля.
3. Сформулируйте эргодическую гипотезу.
4. Определите, что такое статистическая независимость систем.
5. Дайте определение дисперсии, среднеквадратичной и относительной флуктуаций физических величин.
6. Что такое интегралы движения замкнутой системы и функция распределения?
7. Дайте определение внутренней энергии и объясните, функцией каких параметров она является.
8. Определите, что называется свободной энергией и каков физический смысл этой величины.
9. Дайте определение энтальпии и объясните, функцией каких параметров является энтальпия любой однородной системы.

ГЛАВА 3. МИКРОКАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

3.1. Микроканоническое распределение. Основные постулаты статистической физики. Статистический вес макросостояния. Статистическое определение энтропии. Формула Больцмана

Начнем обсуждение с простейшего случая замкнутой (изолированной) макросистемы. Ее равновесное состояние определяется макроскопическими параметрами: фиксированным значением внутренней энергией E , объемом V , числом частиц N и некоторыми другими параметрами. Функция Гамильтона H такой системы имеет смысл полной механической энергии E и зависит от совокупности параметров, определяющих ее макросостояние.

Введем понятие микроканонического ансамбля. Микроканонический ансамбль – это набор очень большого числа одинаково устроенных замкнутых систем, находящихся в одном и том же макроскопическом состоянии, характеризуемым сохраняющимися макроскопическими параметрами E, V, N . Системы ансамбля различаются микросостояниями, т.е. значениями q и p . Распределение систем ансамбля по микросостояниям описывается микроканонической функцией распределения $\rho_{mc}(p, q)$, в качестве которой выберем функцию постоянную при всех q и p , лежащих в энергетическом слое фазового пространства между двумя гиперповерхностями с постоянными значениями энергии E' и $E'+\Delta E'$, и равной нулю во всех точках вне его (рис. 3.1).

Формальная математическая запись для функции микроканонического распределения ρ_{mc} для случая бесконечно тонкого энергетического слоя ($\Delta E \rightarrow 0$) имеет вид

$$\rho_{mc} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(p, q)), \quad (3.1)$$

где Ω – статистический вес, зависящий от энергии, объема и числа частиц N , а $\delta(x)$ – дельта функция Дирака:

$$\delta(x) = \infty, \text{ если } x = 0, \delta(x) = 0 \text{ если } x \neq 0, \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Величина Ω определяется из условия нормировки:

$$\Omega(E) = \iint \delta(E - H(q, p)) dq dp. \quad (3.2)$$

Выбор такой функции статистического распределения означает принятие основных постулатов статистической физики, которые являются результатом обобщения громадного массива опытных данных.

Постулат 1. Вероятность P_i найти отдельную систему в микроканоническом ансамбле в данном микросостоянии является одинаковой для всех микросостояний. Другими словами, для рассматриваемого макросостояния отсутствуют какие-либо приоритетные микросостояния, все доступные микросостояния системы равновероятны (число состояний с энергией E равно статистическому весу $\Omega(E)$).

Постулат 2. В замкнутой системе равновесным состоянием является состояние с наиболее вероятным распределением.

В качестве примера рассмотрим систему-ряд из шести ориентированных спинов, для которых законы квантовой механики разрешают всего два состояния, а не диапазон непрерывных состояний. Если n_1 – число спинов «вверх» (spin-up), а n_2 – число спинов «вниз» (spin-down), тогда полное число микросостояний, связанных с отдельным выбором n_1 и n_2 ,

определяется формулой $\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!}$ – число способов распределить 6 частиц

по двум ячейкам. Если отсутствует магнитное поле и частицы не взаимодействуют друг с другом, энергия системы равна нулю. Равновесным состоянием является состояние с наибольшим числом Ω микросостояний, поскольку в этом случае энтропия является максимальной.

Таблица 1

Число микросостояний Ω для изменяющегося числа спинов «вверх»
(spin-up) n_1

n_1	0	1	2	3	4	5	6
Ω	1	6	15	20	15	6	1

В рассмотренном случае равновесным состоянием является состояние $\Omega = 20$, когда половина спинов направлена «вверх»(spin-up), а другая – «вниз»(spin-down).

Уточним важное понятие статистического веса. Статистическим весом равновесного макросостояния изолированной макросистемы называется число равновероятных доступных микросостояний с фиксированной энергией. Как это следует из законов квантовой механики, каждому микросостоянию в фазовом пространстве следует отводить не точку,

а «объем» (h^{3N}) для системы с числом степеней свободы $3N$. Число микросостояний в объеме $dqdp$ будет равно $\frac{dqdp}{h^{3N}}$. Кроме того, согласно законам квантовой механике, перестановка тождественных частиц не приводит к новому микросостоянию системы, поэтому в фазовом пространстве системы из N тождественных частиц имеется $N!$ точек, соответствующих одному и тому же микросостоянию системы. При суммировании по микросостояниям следует интегрировать не по всему фазовому пространству, а по $\frac{1}{N!}$ его части. При интегрировании по всему фазовому пространству результат надо поделить на $N!$. Запишем нормировочный интеграл для функции распределения в виде:

$$\int \rho(H(q, p)) d\Gamma = 1, \quad (3.3)$$

$$d\Gamma = \frac{dqdp}{h^{3N} N!}. \quad (3.4)$$

где интегрирование производится по всему фазовому пространству. Функция статистического распределения ρ теперь имеет смысл плотности обнаружить вероятность систему в микросостоянии, соответствующем точке (q, p) фазового пространства.

Пусть $\Gamma(E')$ – это число микросостояний в объеме фазового пространства, ограниченном гиперповерхностью постоянной энергии $H(q, p) = E'$. Тогда

$$d\Gamma(E') = \frac{\partial \Gamma(E')}{\partial E'} dE' \equiv g(E') dE' \quad (3.5)$$

– число микросостояний в слое фазового пространства между двумя близкими гиперповерхностями $H(q, p) = E'$ и $H(q, p) = E' + dE'$ (рис. 3.1).

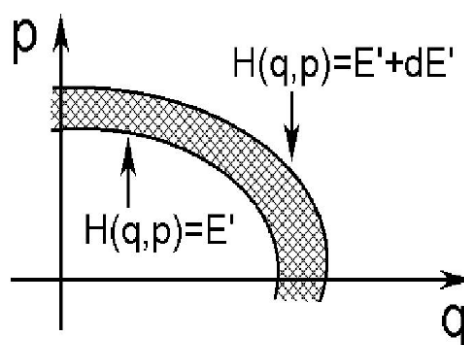


Рис. 3.1. Слой фазового пространства между двумя близкими гиперповерхностями

Произведем замену переменных в нормировочном интеграле, в качестве одной из них выберем E' , а остальные – произвольно

$$\int \rho(E')g(E')dE' = 1, \text{ где } g(E')dE' = \int_{E' < H \leq E'+dE'} d\Gamma \quad (3.6)$$

– число микросостояний в интервале энергий dE' . Величина $\omega(E') = \rho(E')g(E')$ имеет смысл плотности числа состояний с энергией E' (функция распределения по энергии). Эта функция практически отлична от нуля лишь в узкой области ΔE вблизи среднего значения энергии $E = \overline{H(q, p)}$. Аппроксимируем ее функцией, равной нулю вне интервала энергий ΔE и равной постоянному значению $\omega(E) = \rho(E)g(E)$ внутри него. Тогда условие нормировки примет вид:

$$\rho(E)g(E)\Delta E = 1. \quad (3.7)$$

Это равенство можно рассматривать как определение величины ΔE . Из него следует, что число микросостояний ($\Omega \equiv \Delta W$), в которых с подавляющей вероятностью может находиться система, может быть выражено через значение функции распределения при среднем значении энергии:

$$\Delta W = g(E)\Delta E = \rho^{-1}(E) = \rho^{-1}(\overline{H(p, q)}). \quad (3.8)$$

Определим величину

$$S = k \ln(\Delta W) = -k \ln \rho(E) = -k \ln \rho(\overline{H(p, q)}), \quad (3.9)$$

где k – постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹), и назовем ее энтропией системы.

Приведенное соотношение известно как формула Больцмана и является статистическим определением энтропии. В дальнейшем можно получить, что следствием этого определения являются все термодинамические соотношения, полученные в статистической физике, поэтому будем отождествлять статистическую энтропию S с термодинамической энтропией.

Из формулы для энтропии следует, что она определяет число микросостояний ($\Delta W \equiv \Omega$), доступных системе в данном макроскопическом состоянии:

$$\Delta W \equiv \Omega = \exp(S/k). \quad (3.10)$$

Таким образом, энтропия является мерой упорядоченности системы. Энтропия тем больше, чем больше Ω , т. е. чем больше число доступных микросостояний – тем больше разупорядоченность системы.

3.2. Свойства энтропии

3.2.1. Аддитивность энтропии

Рассмотрим изолированную систему N частиц объемом V , которая разделена на 2 отдельные ячейки $V_1 + V_2 = V$. 2 ячейки разделены жесткой перегородкой, покрытой материалом, который не пропускает тепло и частицы.

В этом случае эти две ячейки являются замкнутыми подсистемами. Определим $\Omega(E, V, N)$ как число микросостояний всей системы, $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$ – подсистема 1, $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$ – подсистема 2.

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \quad (3.11)$$

Так как каждое состояние левой подсистемы возможно связано со всеми системами

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2. \quad (3.12)$$

Таким образом, энтропия – экстенсивная (аддитивная) величина.

3.2.2. Связь энтропии с термодинамическими параметрами

Микроканоническое распределение и соответствующее ему выражение для энтропии вследствие их простоты оказываются особенно эффективными при анализе наиболее общих свойств макросистем. Допустим, в частности, что интересующая нас равновесная изолированная макросистема состоит в свою очередь из двух подсистем 1 и 2, каждая из которых является изолированной.

Устраним материал граничной перегородки, препятствующий переносу тепла. Две подсистемы будут различны, пусть в начальные моменты времени их температуры отличаются и они не находятся в равновесии. Две подсистемы придут к одной температуре. При равновесии энтропия достигает своего наибольшего значения:

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2) = S_1(E_1) + S_1(E - E_1), E = \text{const}, E = E_1 + E_2.$$

В процессе теплопереноса рассмотрим энергию E как переменную, которая приводит энтропию к максимуму.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} \right)_{V,N} = 0, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_1} \right) \left(\frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right) = 0, \\ \left(\frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right) &= -1, \text{ т.к. } E_2 = E - E_1. \text{ И в результате мы имеем:} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V,N}. \quad (3.13)$$

Так как равновесие определяется равенством температур, приходим к выводу, который можно рассматривать как постулат:

$$T_1 = T_2, \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (3.15)$$

Полученное выражение является определением температуры в статистической физике. Не трудно увидеть, что $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)$ – величина положительная, если возможная энергия увеличивается при $V, N = \text{const}$, возможная энергия для каждой частицы также увеличивается, приводя к большему числу допустимых состояний, что означает увеличение общего числа микросостояний.

Поскольку энтропия выражается через статистический вес, определяемый динамикой макросистемы на микроуровне, приведенное выше выражение раскрывает микроскопический смысл температуры. Температура характеризует темп изменения хаотичности в макросистеме при сообщении ей малой порции энергии. Так, если при сообщении

макросистеме малой порции энергии $\Delta E > 0$ хаотичность в ней возрастает сильно ($\Delta S > 0$ и велико), то это означает, что температура макросистемы положительна ($T > 0$) и мала. Если при тех же условиях хаотичность макросистемы возрастает слабо ($\Delta S > 0$ и мало), то температура макросистемы положительна ($T > 0$) и велика. Наконец, если добавление энергии макросистеме приводит к уменьшению хаотичности в ней, т. е. к упорядочиванию в макросистеме ($\Delta S < 0$), то температура макросистемы отрицательна ($\Delta T < 0$). Таким образом, хотя производная $\partial T / \partial E$ всегда положительна, сама температура T в принципе может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от того, какую макросистему она характеризует.

Можно показать, что производная энтропии по объему:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T}. \quad (3.16)$$

Отношение P/T по аналогии с $1/T$ характеризует темп изменения хаотичности в макросистеме при малом изменении объема ΔV .

$$\begin{aligned} \text{В общем случае: } dS &= \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \\ U &= E, \\ \delta Q &= dU + dA, \\ \delta A + p dV, \delta Q &= T dS, \\ dE &= T dS - p dV, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} &= -\frac{\mu}{T}. \end{aligned}$$

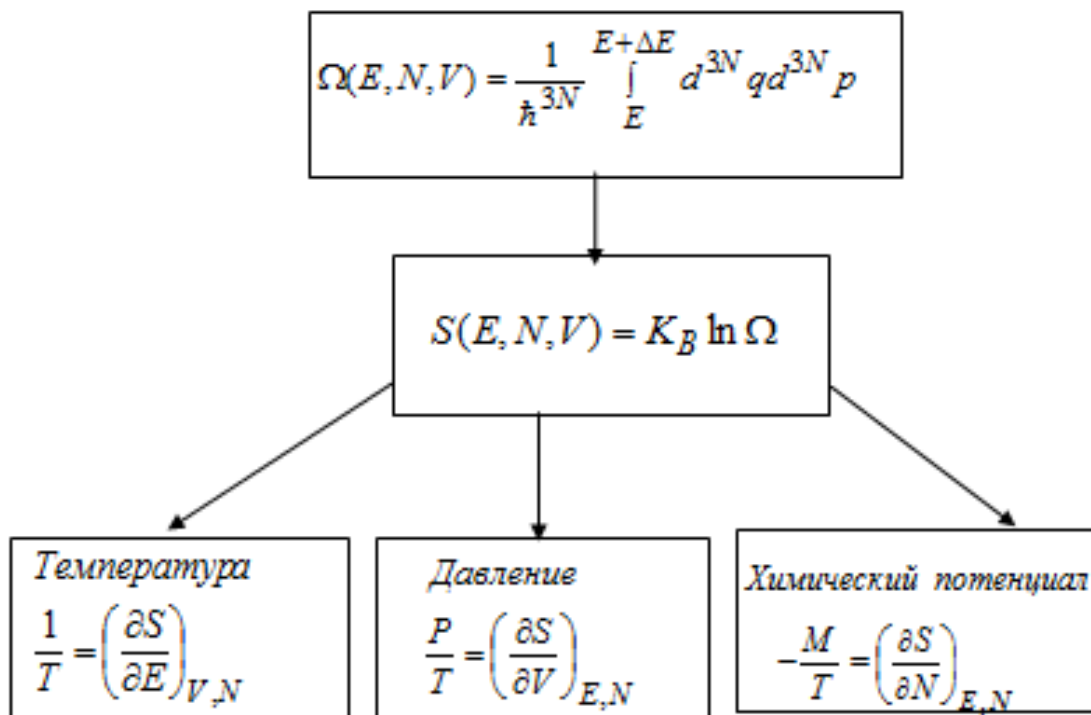
Величина μ/T по аналогии с $1/T$ и P/T характеризует темп изменения хаотичности в макросистеме при малом изменении числа частиц ΔN .

Итак, микроскопический смысл макропараметров состоит в том, что все они являются характеристиками темпов изменения энтропии как меры хаотичности макросистемы по отношению к соответствующим внешним макропараметрам: температуры, давления, химического потенциала. Сама же энтропия в свою очередь связана со статистическим распределением макросистемы, которое в простейшем случае зависит от числа ее доступных микросостояний.

Таким образом, чтобы получить термодинамические характеристики макроскопической системы методом микроканонического распределения, следует:

- 1) составить функцию Гамильтона H для рассмотренной механической системы;
- 2) определить плотность числа состояний $g(E, V, N)$ при заданной энергии системы и число микросостояний в которых может находиться система;
- 3) по формуле Больцмана найти энтропию системы S ;
- 4) вычислить T , p , μ по приведенным формулам, а затем и все термодинамические характеристики системы.

Таким образом, порядок получения термодинамических характеристик макроскопической системы методом микроканонического распределения, можно представить на следующей схеме:



3.3. Принцип возрастания энтропии

Из опыта известно, что всякая изолированная макросистема, будучи предоставлена самой себе, самопроизвольно с течением времени релаксирует к тепловому равновесию, в котором ее статистическое распределение наиболее хаотично. По мере приближения к равновесию состояния

замкнутой системы равномерно расплываются по всем допустимым микросостояниям. Поскольку количественной мерой беспорядка, хаотичности статистического распределения является энтропия, вполне естественно связать универсальное стремление первоначально неравновесной макросистемы к наиболее неупорядоченному равновесному макросостоянию с возрастанием ее энтропии. Это важнейшее положение статистической физики называется принципом возрастания энтропии.

Если энтропия изолированной макросистемы отлична от максимально возможного своего значения при фиксированных внешних параметрах, то в последующий момент времени с подавляющей вероятностью она возрастает, достигая максимального значения при тепловом равновесии. Принцип возрастания энтропии относится к числу фундаментальных законов природы, играя роль современной формулировки второго начала термодинамики для неравновесных макропроцессов: «Энтропия замкнутой системы возрастает в процессе релаксации».

Вследствие этого принципа изменение энтропии dS при стремлении макросистемы к тепловому равновесию удовлетворяет неравенству $dS \geq 0$. Макропроцессы, для которых $dS = 0$, называются равновесными, а макропроцессы, для которых $dS > 0$ – неравновесными. Эти же макропроцессы принято также называть обратимыми и необратимыми. Следует подчеркнуть, что применение принципа возрастания энтропии требует определенной осторожности. Прежде всего, он относится только к изолированным макросистемам. Если же макросистема не изолирована, то ее энтропия за счет обмена энергией (а значит и энтропией) может как возрастать ($dS > 0$), так и убывать ($dS < 0$).

Второе начало термодинамики можно сформулировать в виде утверждения, называемого принципом Кельвина: «Невозможно создание циклического устройства (супермашины – вечного двигателя второго рода), способного всю получаемую от нагревателя тепловую энергию преобразовать в работу». Часть теплоты должна быть обязательно передана холодильнику. Передача теплоты холодильнику называется компенсацией. Например, на большинстве тепловых электростанций для этой цели применяется специальное устройство – градирня.

Третьей эквивалентной формулировкой второго начала термодинамики служит формулировка Клаузиуса: «Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому».

3.4. Третье начало термодинамики

Третье начало термодинамики составляет теорема Нернста. Она имеет следующую формулировку: «По мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия любой равновесной термодинамической системы при изотермических процессах перестает зависеть от внешних параметров состояния и в пределе $T \rightarrow 0$ стремится к некоторой постоянной величине. При любом процессе, переводящем систему при $T = 0$ из одного равновесного состояния в другое, $\Delta S = 0$ ».

Согласно законам квантовой механики спектр состояний системы дискретен и при $T = 0$ система должна находиться в основном состоянии, энтропия будет определяться только статистическим весом состояния (степенью вырождения):

$$S(0) = k \ln \Omega(0). \quad (3.17)$$

В частном случае системы с единственным невырожденным основным состоянием $S(0) = 0$ ($\Omega = 1$).

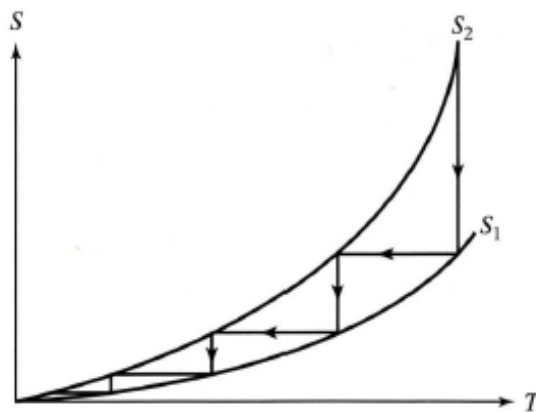


Рис. 3.2. Зависимость энтропии от температуры

Как следствие 3-го закона термодинамики, все кривые зависимости энтропии от температуры для различных значений параметров сходятся при $T \rightarrow 0$ (рис. 3.2). Следовательно, невозможно достичь $T = 0$ за конечное число шагов, т.е. абсолютный нуль недостижим. Кроме того, теплоемкость $C \rightarrow 0$, когда $T \rightarrow 0$, по закону T^α , $\alpha \geq 1$.

Контрольные вопросы

1. Напишите, как выглядит функция статистического микроканонического распределения.
2. Сформулируйте основные постулаты статистической физики.
3. Что такое статистический вес макросостояния?
4. Напишите формулу Больцмана для энтропии и поясните физический смысл энтропии.
5. Сформулируйте свойства энтропии.
6. Дайте статистическое определение температуры.
7. Сформулируйте принцип возрастания энтропии.

ГЛАВА 4. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

4.1. Каноническое распределение (КР) и статистическая сумма

Из опыта известно, что наибольший практический интерес представляют макросистемы, находящиеся в тепловом равновесии и осуществляющие при этом обмен энергией в ходе различных контактов с окружением. Следует отметить также, что само понятие изолированной макросистемы – это чрезмерная идеализация, практически не имеющая отношения к реальным макросистемам. Поэтому необходимо, основываясь на микроканоническом распределении, найти более подробное и более гибкое статистическое распределение, приспособленное к любому выбору неизолированных макросистем и к любым типам контактов между ними. Чтобы осуществить подобное обобщение, ограничимся сначала чисто тепловым контактом и рассмотрим две системы, находящиеся в таком тепловом контакте. Предположим, что одна из этих систем значительно больше другой, и, в частности, имеет большую энергию (рис. 4.1).

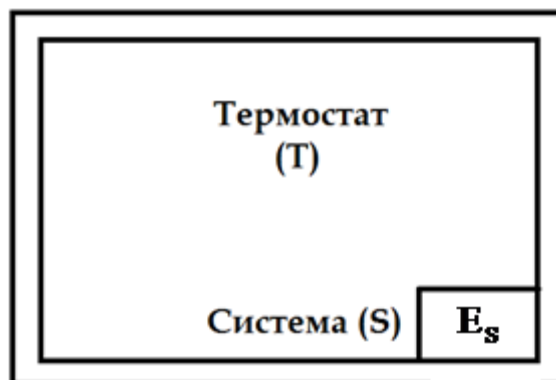


Рис. 4.1. Замкнутая система (ST), состоящая из большого термостата (T) и маленькой системы (S)

Параметры состояния этой системы в результате контакта и последующей релаксации практически не меняются. Такую «большую» систему часто называют термостатом, тепловым резервуаром или тепловой баней.

Итак, пусть некоторая система S , состоящая из N частиц, заключенных в объеме V , приведена в контакт с термостатом T , и между ними установилось тепловое равновесие. Система S не является замкнутой и в качестве замкнутой здесь выступает объединенная система: $S + T = ST$. Согласно основному постулату статистической физики, объединенная

система ST может с равной вероятностью находиться в любом из своих доступных микросостояний.

Как найти вероятность P_S того, что система S находится в определенном микросостоянии S с энергией E_S ? Вероятность P_S будет равна отношению двух величин: числа микросостояний системы с энергией E_S , и полного числа микросостояний объединенной системы ST . Если энергия системы E_S , а энергия объединенной системы E_0 , то энергия термостата $(E_0 - E_S)$ и число микросостояний, в которых система имеет энергию E_S , равно числу микросостояний, в которых термостат имеет энергию $(E_0 - E_S)$. Энергией взаимодействия системы и термостата можно пренебречь. Поэтому вероятность P_S нахождения системы S в состоянии с энергией E_S равна:

$$P_S = \Omega_T(E_0 - E_S) / \Omega_{ST}(E_0), \quad (4.1)$$

где Ω_T – число микросостояний термостата; Ω_{ST} – число микросостояний объединенной системы. По определению энтропии S можно записать:

$$\begin{aligned} S_{ST} &= k \ln \Omega_{ST}(E_0), \\ S_T &= k \ln \Omega_T(E_0 - E_S), \\ \Omega_{ST}(E_0) &= \exp[S_{ST}(E_0) / k], \\ \Omega_T(E_0 - E_S) &= \exp[S_T(E_0 - E_S) / k]. \end{aligned}$$

Таким образом, для объединенной системы ST , являющейся замкнутой, можно использовать формулы, приведенные ранее для микроканонического ансамбля. Для термостата такой подход является лишь некоторым приближением, т.к. он находится в контакте с S и не является замкнутой системой, но это приближение является хорошим приближением, поскольку термостат $T \gg S$ и он практически не возмущается системой. Из полученных выражений имеем формулу для вероятностей:

$$P_S = \frac{\exp[S_T(E_0 - E_S) / k]}{\exp[S_{ST}(E_0) / k]}. \quad (4.2)$$

Можно разложить выражение под экспонентой в ряд Тейлора:

$$S_T(E_0 - E_S) = S_T(E_0) - E_S(\partial S_T / \partial E)_0 + \dots$$

Учитывая, что $(\partial S_T / \partial E) = 1/T$, получим:

$$S_T(E_0 - E_S) = S_T(E_0) - E_S / T. \quad (4.3)$$

Тогда вероятность P_S представим в виде следующего выражения:

$$P_S = \frac{\exp[(S_T - \frac{E_S}{T})/k]}{\exp[S_{ST}(E_0)/k]} = \frac{\exp[(S_T(E_0)/k] \exp[-\frac{E_S}{kT}]}{\exp[S_{ST}(E_0)/k]}. \quad (4.4)$$

Поскольку сумма всех вероятностей равна 1:

$$\sum_S P_S = \sum_S \frac{\exp[(S_T(E_0)/k] \exp[-\frac{E_S}{kT}]}{\exp[S_{ST}(E_0)/k]} = \frac{\exp[S_T(E_0)/k]}{\exp[S_{ST}(E_0)/k]} \sum_S \exp[-\frac{E_S}{kT}] = 1. \quad (4.5)$$

Выражение в знаменателе равно

$$\exp[S_{ST}(E_0)/k] = \exp[S_T(E_0)/k] \sum_S \exp[-\frac{E_S}{kT}]. \quad (4.6)$$

Правую часть (4.6) подставим в выражение для вероятности P_S (4.4) и получим окончательный результат:

$$P_S = \frac{\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}{\sum_S \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}. \quad (4.7)$$

Подчеркнем, что суммирование нужно выполнить по всем возможным микросостояниям, а не просто по различным значениям энергии. Отметим, что p_S – это вероятность обнаружения системы в состоянии с энергией E_S , сумма в знаменателе имеет собственное название, она обозначается как Z :

$$Z = \sum_S \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right). \quad (4.8)$$

и эту величину принято называть статистической суммой (или просто статсуммой, по-английски – “partition function”). Числитель в выражении для вероятности P_S называется фактором Больцмана, а само полученное выражение называется каноническим распределением (КР) и является

важнейшей формулой статистической физики. Ансамбль идентичных систем, находящихся в тепловом контакте с термостатом (резервуаром) при температуре T , называется каноническим ансамблем. Соответствующее статистическое распределение называется каноническим распределением, или распределением Гиббса, и воплощает в себе один из самых фундаментальных законов природы. Каноническое распределение является принципиальной основой вычисления равновесных макропараметров для любой неизолированной макросистемы в условиях теплового контакта, нахождения уравнений состояния и соотношений между различными макропараметрами при равновесных макропроцессах, вычисления отклонений значений макропараметров от равновесных и т. п. Наконец, каноническое распределение служит естественным обобщением распределения Максвелла-Больцмана на произвольную систему при наличии теплового контакта.

Обычно вводят следующее обозначение $\beta = \frac{1}{kT}$,

$$Z = \sum_S \exp(-\beta E_S) . \quad (4.9)$$

4.2. Вырожденный спектр энергии

Уровень энергии называется вырожденным, если ему соответствуют несколько квантовых состояний системы с различными квантовыми числами. Вероятность обнаружения системы в одном из этих состояний одна и та же для всех вырожденных состояний, следовательно, полная вероятность обнаружить систему в состоянии с энергией E_S : $P(E_S) \sim g_S \exp(-E_S/kT)$, где g_S – степень вырождения. В этом случае статистическая сумма равна:

$$Z = \sum_S g_S \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right). \quad (4.10)$$

В качестве примера можно привести уровни энергии электрона в водородоподобном атоме:

$$E(n_i) = -\frac{13,6eV}{n_i^2}, \quad (4.11)$$

где $n_i = 1, 2, 3, \dots$ – главное квантовое число. Состояния электрона помимо n_i характеризуются еще тремя квантовыми числами: орбитальным квантовым

числом $l_i = 0, 1, \dots, n_i - 1$, проекцией углового момента $m_i = -l_i, -l_i + 1, \dots, 0, 1, \dots, l_i$ и проекцией спина $S_i = \pm 1/2$. В отсутствие внешнего магнитного поля все электронные состояния с одним и тем же значением n_i вырождены. Степень вырождения в этом случае равна:

$$g_S = 2 \sum_{l=0}^{n_i-1} (2l+1) = 2n_i^2. \quad (4.12)$$

Нахождение статистической суммы как функции заданных параметров – основная задача статистической физики. Знание статической суммы позволяет найти средние значения физических величин, характеризующих систему, и стандартные отклонения от них. Отметим, что каноническое распределение и статистическая сумма имеют смысл не только для систем с большим числом степеней свободы, но и для систем с любым, их числом. Важно лишь, чтобы система находилась в контакте с термостатом, который по определению имеет очень большое число степеней свободы. При этом физическая природа термостата не играет роли. Влияние термостата проявляется только через температуру T , характеризующую тепловой контакт.

Что касается самих систем, то с практической точки зрения описание их с помощью канонического распределения является гораздо более эффективным. И дело не только в том, что оно оказывается более подробным. На самом деле оно заметно проще, так как требует знания только уровней энергии системы и кратностей их вырождения, а не статистического веса системы, вычисление которого представляет трудности даже для простых моделей.

4.3. Энергия, энтропия и термодинамический потенциал

С помощью вероятности P_S можно вычислить среднюю энергию системы:

$$E = \sum_S P_S E_S, \quad (4.13)$$

$$E = \frac{\sum_S E_S \exp(-\beta E_S)}{\sum_S \exp(-\beta E_S)}. \quad (4.14)$$

Приведенная формула является стандартной формулой для среднего значения физической величины, которая имеет различные вероятности в различных энергетических состояниях. Числитель в формуле равен взятой с отрицательным знаком производной знаменателя по β и тогда выражение для средней энергии перепишем следующим образом:

$$E = \left[\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] / Z = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (4.15)$$

Энергия E является функцией параметров T, V, N . Производная

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} = C_V. \quad (4.16)$$

Энтропия системы определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q = T dS, \\ \delta Q &= C_V dT, \\ T &= \frac{1}{k\beta}, \\ S &= \int C_V \frac{dT}{T} = \int \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T}, \\ dT &= -\frac{d\beta}{k\beta^2}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta}, \\ S &= \int \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} k = k \int \beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V d\beta. \end{aligned}$$

Выполняя интегрирование по частям получим:

$$U = \beta, dV = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V d\beta, \quad \int U dV = UV - \int V dU,$$

$$dU = d\beta, \quad V = E.$$

$$S = k \left[\beta E - \int E d\beta \right] = k \left[\beta E - \int \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \right],$$

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z,$$

$$ST = E + kT \ln Z,$$

Для канонического ансамбля удобно ввести свободную энергию F

$$E - ST = F = -kT \ln Z,$$

F – свободная энергия, является функцией параметров T, V, N .

Формула

$$F = -kT \ln Z \quad (4.17)$$

является наиболее важным результатом в статистической физике, позволяющим получить все возможные сведения о рассматриваемой системе. Из полученных формул видно, что основная задача в статистической физике состоит в вычислении статистической суммы Z .

Завершим рассмотрение канонического распределения другой формулировкой энтропии:

$$S = -k \sum_S P_S \ln P_S. \quad (4.18)$$

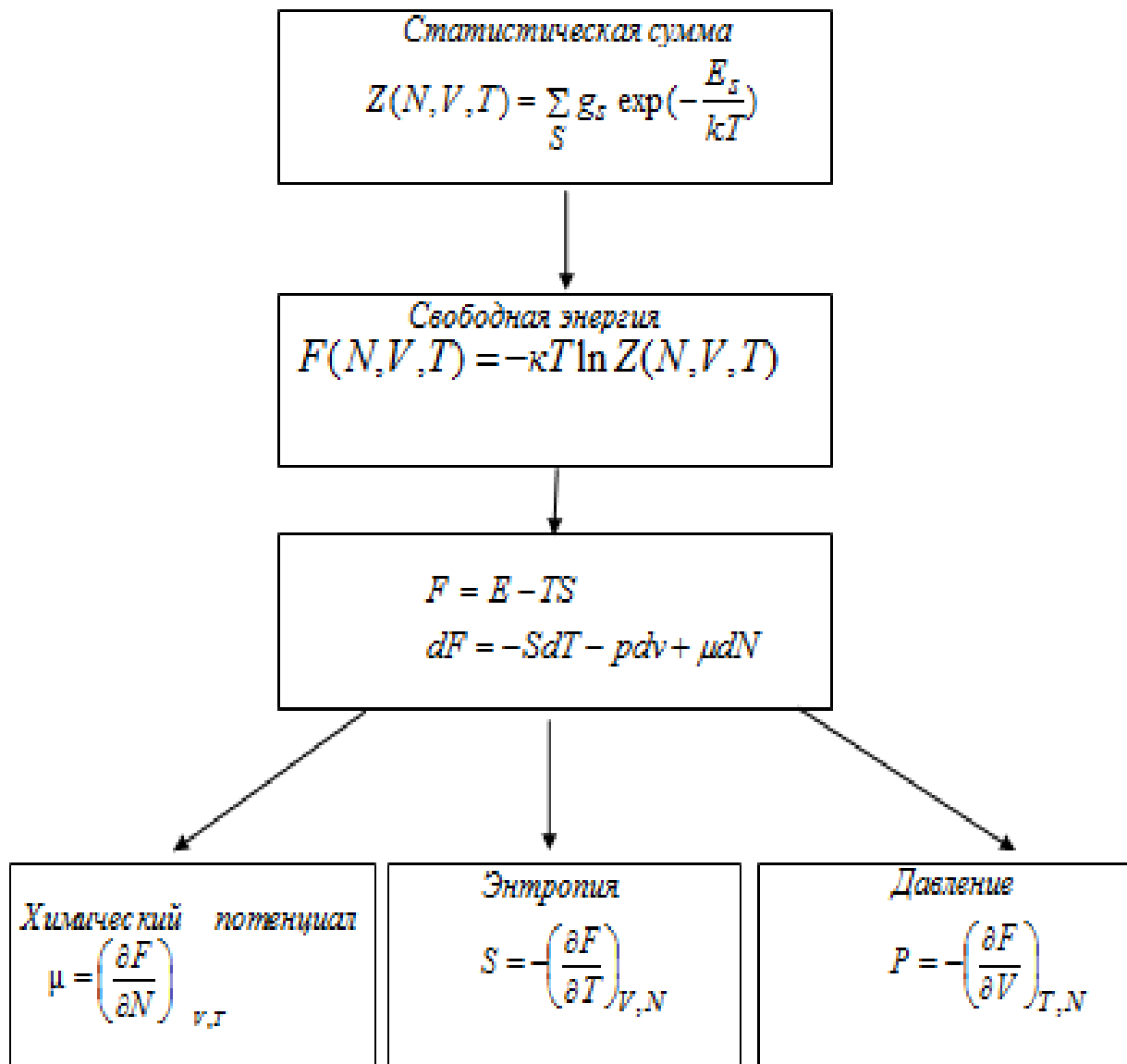
Для ее проверки подставим в эту формулу выражения для вероятности P_S и получим:

$$S = -k \sum_S [-\beta E_S - \ln Z] \frac{\exp(-\beta E_S)}{Z}, \quad (4.19)$$

$$S = k \sum_S [\beta E_S \exp(-\beta E_S)] / Z + k [\ln Z / Z] \sum_S \exp(-\beta E_S). \quad (4.20)$$

Первое слагаемое в этом выражении равно E/T , второе равно $k \ln Z$. Таким образом, имеем для энтропии такой же результат, как полученный ранее. Следует отметить, что рассмотренное выражение для энтропии имеет общий характер и может быть использовано при рассмотрении закрытых систем микроканонического ансамбля.

Таким образом, порядок получения термодинамических характеристик макроскопической системы методом канонического распределения, можно представить на следующей схеме:



4.4. Двухуровневая спиновая система

Рассмотрим систему, состоящую из N невзаимодействующих частиц – элементарных магнитных диполей со спином $I = 1/2$, расположенных в фиксированных точках пространства (рис. 4.2). Каждая частица такой системы, ее называют спиновой, может находиться во внешнем магнитном поле только в одном из двух возможных состояний, которые мы обозначим как спин «вверх» $|\uparrow\rangle$ (spin-up) и спин «вниз» $|\downarrow\rangle$ (spin-down). Спиновыми такие системы называют потому, что существование магнитного диполя у электронов или ядер тесно связано с существованием у них собственного механического момента импульса, который называют спином.

Энергию нижнего состояния системы примем за нуль, энергия верхнего состояния пусть будет равна ε : $E_{\downarrow} = 0$, $E_{\uparrow} = \varepsilon$. Движение частицы состоит при этом в «перескоках» из одного состояния в другое, в общем смысле движение как раз и заключается в изменении состояния. Микроскопическое состояние всей системы можно описать, указав, в каком из этих двух возможных состояний находится каждая частица. Если все частицы находятся в нижнем состоянии, то внутренняя энергия системы $E = 0$.

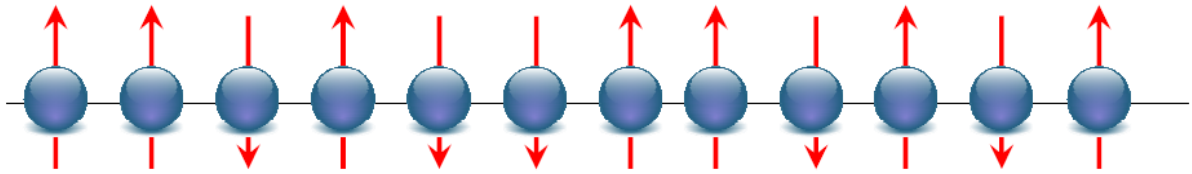


Рис. 4.2. Спиновая система элементарных магнитных диполей

Микроскопическому состоянию с такой энергией соответствует только одно это микросостояние, так что его статистический вес равен единице, а энтропия равна нулю. Если система имеет N_{\uparrow} частиц со спином «вверх», тогда число частиц со спином «вниз» равно $N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$ и энергия системы равна:

$$E = N_{\uparrow}\varepsilon. \quad (4.21)$$

Можно легко вычислить число микросостояний всей спиновой системы $\Omega(E)$, оно равно, очевидно, числу способов, какими можно выбрать N_{\uparrow} частиц из полного их числа N :

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!}. \quad (4.22)$$

Энтропию системы можно определить по формуле:

$$S(E) = k \ln\left(\frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!}\right). \quad (4.23)$$

Прежде чем вычислять энтропию, приведенную формулу удобно упростить, воспользовавшись приближением Стирлинга для факториалов:

$$\ln N! = N \ln N - N + (1/2) \ln 2\pi N + O(1/N). \quad (4.24)$$

Для наших целей достаточно учесть в приведенной формуле лишь первые члены:

$$\ln N! = N \ln N - N + 1. \quad (4.25)$$

Используя приближение Стирлинга, выражение для энтропии запишем в виде:

$$\begin{aligned} S(E) &= k[N \ln N - N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} + N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln(N - N_{\uparrow}) + (N - N_{\uparrow})] = \\ &= -k \left[(N - N_{\uparrow}) \ln \left(\frac{N - N_{\uparrow}}{N} \right) + N_{\uparrow} \ln \left(\frac{N_{\uparrow}}{N} \right) \right] = \\ &= -k \left[\left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) + \frac{E}{N\epsilon} \ln \left(\frac{E}{N\epsilon} \right) \right]. \end{aligned}$$

Полученный результат имеет следующие характерные особенности. Энтропия, как и прежде, зависит от внутренней энергии и числа частиц, но не зависит от объема, даже неявно. Вместо объема здесь возникает другой макроскопический параметр – разница $N\epsilon$ между значениями энергий двух состояний. Величина этой разницы определяется внешним магнитным полем, и задание этого поля, таким образом, аналогично заданию объема обычных систем (рис. 4.3).

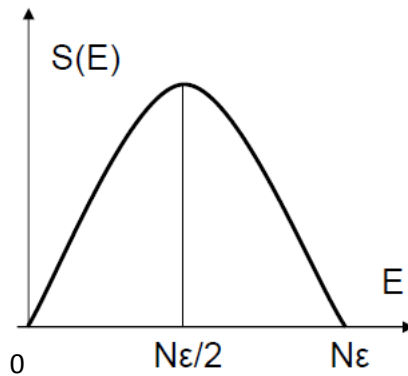


Рис. 4.3. Зависимость энтропии спиновой системы от энергии

Вторая отличительная особенность состоит в том, что энтропия спиновых систем не возрастает неограниченно с увеличением внутренней энергии, энтропия имеет максимум $S = Nk \ln 2$ при $E = N(\epsilon/2)$. Значения энтропии равны нулю при $E = 0$ (все спины «вниз») и $E = N\epsilon$ (все спины «вверх»), потому что для этих значений энергии существует лишь одно возможное микросостояние.

Полученную формулу можно разрешить относительно температуры системы:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1 \right). \quad (4.26)$$

Преобразуя это выражение, находим для части частиц в состоянии «вверх»:

$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{E}{N\varepsilon} = \frac{1}{\exp(\varepsilon/kT) + 1}. \quad (4.27)$$

Заметим, что при $T \rightarrow \infty$, часть спинов «вверх» $N_{\uparrow}/N \rightarrow 1/2$.

Что произойдет с системой при значениях энергии $E > N\varepsilon/2$, когда $N_{\uparrow}/N > 1/2$? По определению температуры $1/T = \partial S/\partial E$ следует, что система должна оказаться в области отрицательных температур. Таким образом, видно, что для создания отрицательной температуры нужно «загнать» на верхний уровень большую часть спинов и сделать $N_{\uparrow} > N/2$. Оказывается, это можно осуществить, меняя направление магнитного поля на противоположное так быстро, чтобы спины не успевали переворачиваться. Тогда состояние системы с $T > 0$ перейдет в состояние с $T < 0$. Для того чтобы спиновая система могла реально находиться при отрицательных температурах, она должна быть хорошо «теплоизолирована». Иными словами, связь между спиновыми и другими неспиновыми степенями свободы системы должна быть достаточно слаба (время спин-спиновой релаксации T_2 мало по сравнению с временем спин-решеточной релаксации T_1). В противном случае температура спиновой системы будет просто равна всегда положительной температуре системы, в которой находятся спины. Особенно полно такая теплоизоляция осуществляется для ядерных спинов в сильно охлажденном веществе.

Первые эксперименты Паунда и Парселла по получению отрицательных термодинамических температур проводились на спинах ядер ^7Li в охлажденном до температуры жидкого гелия (4,2 K) монокристалле LiF. Спины были первоначально ориентированы в сильном магнитном поле. Затем при помощи специальных методов взаимная ориентация магнитных моментов и магнитного поля была изменена на обратную; при этом большинство спинов приобрело ориентацию против поля. Время спин-спиновой релаксации в кристалле LiF, согласно оценке, имеет порядок $T_2 \approx 10^{-5}$ с, а время спин-решеточной релаксации – больше $T_1 \approx 10^2$ с. Следовательно, условие для равновесия в системе ядерных спинов ^7Li заведомо выполнялось.

Отметим, что принципиальной особенностью спиновой системы является наличие микросостояния с конечной максимальной энергией, благодаря чему в системе существует не одно (основное), а два макросостояния, в которых хаотичность отсутствует ($S = 0$). При этом любые конечные отрицательные температуры оказываются горячее любых положительных: энергия в ходе релаксационных процессов передается от систем с отрицательной температурой к системам с положительной температурой. В соответствии с этим последовательность температур в порядке возрастания (слева направо) должна быть такой:

$$+0, +1, +2, \dots, +\infty, -\infty, \dots, -2, -1, -0.$$

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте, какие системы называют термостатами (тепловыми резервуарами, тепловыми банями).
2. Приведите различные формулировки первого начала термодинамики.
3. Напишите каноническое распределение и каноническую статистическую сумму.
4. Приведите различные формулировки второго начала термодинамики.
5. Сформулируйте третье начало термодинамики. Какие следствия вытекают из него?
6. Определите, что такое спиновая система.
7. Объясните, в чем заключается аномальный характер статистических свойств спиновой системы. Выявите, что такое отрицательные температуры.
8. Определите, какая отрицательная температура является наиболее горячей.

ГЛАВА 5. БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

5.1. Большое каноническое распределение (БКР).

Большая каноническая сумма

Напомним, что каноническим ансамблем называется набор большого числа копий рассматриваемой системы, находящихся в тепловом равновесии с термостатом и характеризуемых постоянным числом частиц N и объемом V . Большим каноническим ансамблем называется набор большого числа копий рассматриваемой системы, находящихся в равновесии с термостатом и обменивающихся с ним энергией и частицами при постоянных объеме V , температуре T и химическом потенциале μ .

Рассмотрим систему S , которая находится в состоянии теплового равновесия с большой системой – термостатом T и может обмениваться с ним не только энергией, но и частицами (рис. 5.1).

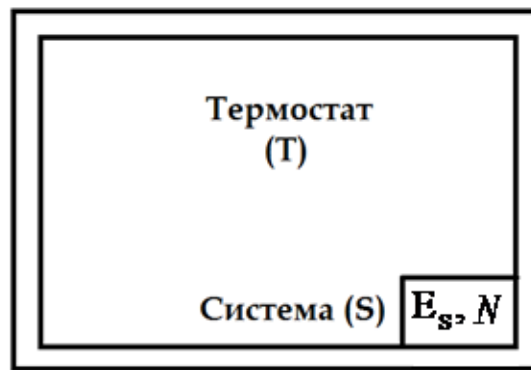


Рис. 5.1. Замкнутая система ST , состоящая из большого термостата (T) и маленькой системы (S)

Состояние системы определяется температурой T , объемом V и химическим потенциалом μ . Энергия и плотность являются флуктуирующими величинами. Рассмотрим большой ансамбль идентичных систем. Найдем вероятность P_S обнаружения системы в микросостоянии S с энергией E_S и числом частиц n_S . Рассмотрим выражение для вероятности, но с учетом того, что число микросостояний является функцией энергии и числа частиц. Число микросостояний – Ω .

$$P_S = \frac{\Omega(E_0 - E_S, N_0 - n_S)}{\Omega(E_0, N_0)},$$

$$E_S + E_T = E_0,$$

$$n_S + n_T = N_0.$$

Пусть N_0 – число частиц в большой (составной) системе ST является постоянным, $N_0 - n_S$ – число частиц в термостате. Запишем выражения для энтропии и чисел микросостояний:

$$\begin{aligned} S_{ST} &= k \ln \Omega_{ST}(E_0, N_0), \\ S_T &= k \ln \Omega_T(E_0 - E_S, N_0 - n_S). \\ \Omega_{ST}(E_0) &= \exp \left[\frac{S_{ST}(E_0, N_0)}{k} \right], \\ \Omega_T(E_0 - E_S) &= \exp \left[\frac{S_T(E_0 - E_S, N_0 - n_S)}{k} \right]. \end{aligned}$$

В последующем рассмотрении используем термодинамические соотношения для энергии E , энтропии S и числа микросостояний Ω :

$$\begin{aligned} E &= TS - PV + \mu N, \\ S &= \frac{PV}{T} + \frac{E - \mu N}{T}, \end{aligned}$$

Подставив в последние выражения E , получим:

$$\begin{aligned} \Omega_{ST}(E_0, N_0) &= \exp \left[\frac{P_{ST} V_{ST}}{kT} + \frac{E_0 - \mu N_0}{kT} \right] = \exp \left[\frac{P_{ST} V_{ST}}{kT} \right] \exp \left[\frac{E_0 - \mu N_0}{kT} \right] = \\ &= A_{ST} \exp \left[\frac{E_0 - \mu N_0}{kT} \right], \end{aligned}$$

$$\text{где } A_{ST} = \exp \left[(P_{ST} V_{ST}) / kT \right],$$

$$\begin{aligned} \Omega_T(E_0 - E_S, N_0 - n_S) &= \exp \left[\frac{P_T V_T}{kT} \right] \exp \left[\frac{E_0 - E_S}{kT} - \frac{\mu(N_0 - n_S)}{kT} \right] = \\ &= A_T \exp \left[\frac{E_0 - E_S}{kT} - \frac{\mu(N_0 - n_S)}{kT} \right] = \\ &= A_T \exp \left[\frac{E_0 - \mu N_0}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_S - \mu n_S}{kT} \right], \end{aligned}$$

$$\text{где } A_T = \exp \left[\frac{P_T V_T}{kT} \right].$$

Подставив полученные выражения в формулу для вероятности, имеем:

$$P_S = \frac{A_T}{A_{ST}} \exp \left[-\frac{E_S - \mu n_S}{kT} \right]. \quad (5.1)$$

Сумма вероятностей $\sum_S P_S = 1$.

$$\begin{aligned}\sum_S P_S &= \frac{A_T}{A_{ST}} \sum_S \exp\left[-\frac{E_S - \mu n_S}{kT}\right] = 1, \\ \frac{A_{ST}}{A_T} &= \sum_S \exp\left[-\frac{E_S - \mu n_S}{kT}\right].\end{aligned}\quad (5.2)$$

Подставляя полученные выражения, получаем окончательный результат:

$$P_S = \frac{\exp\left[-\frac{E_S - \mu n_S}{kT}\right]}{\sum_S \exp\left[-\frac{E_S - \mu n_S}{kT}\right]}.\quad (5.3)$$

Последнее выражение определяет большое каноническое распределение (БКР). Отметим, что сумма берется по всем возможным микросостояниям системы со всеми возможными значениями энергии и числам и частиц. Ансамбль идентичных систем, находящихся в тепловом и диффузионном контакте с термостатом при температуре T и химическом потенциале μ , называется большим каноническим ансамблем.

Значение средней энергии:

$$E = \sum_S p_S E_S.\quad (5.4)$$

Среднее значение числа частиц:

$$N = \sum_S p_S n_S.\quad (5.5)$$

Можно получить эти средние значения через большую статистическую сумму (по-английски grand partition function):

$$Z_G = \sum_S \exp\left[-\beta(E_S - \mu n_S)\right],\quad (5.6)$$

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (5.7)$$

Эта сумма в действительности является двойной: по микросостояниям и по числу частиц. Отметим, что большая статистическая сумма Z_G является функцией температуры T , объема V и химического потенциала μ .

5.2. Число частиц, энергия, энтропия и большой потенциал

Запишем выражение для среднего числа частиц N в системе:

$$N = \sum_S p_S n_S = \frac{\sum_S n_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}{\sum_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}. \quad (5.8)$$

Отметим, что числитель этой дроби является производной ее знаменателя по химическому потенциалу μ , деленному на β , взятой с изменением знака, и тогда можно записать окончательный результат:

$$N = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu}}{Z_G} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}. \quad (5.9)$$

Энергия системы E может быть вычислена с помощью производной $\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}$.

$$E = \sum_S p_S E_S, \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} = - \frac{\sum_S (E_S - \mu n_S) \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}{\sum_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}. \quad (5.11)$$

Числитель полученного выражения равен:

$$-\sum_S E_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)] + \sum_S \mu n_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)].$$

Отметим, что полученная производная $\partial \ln Z_G / \partial \beta$ является суммой двух членов, первый из которых равен:

$$-\frac{\sum_S E_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}{\sum_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]} = -\sum_S P_S E_S = -E. \quad (5.12)$$

Второй член равен:

$$\frac{\sum_S \mu n_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}{\sum_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]} = \mu \frac{\sum_S n_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]}{\sum_S n_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)]} = \mu \sum_S P_S n_S = \mu N. \quad (5.13)$$

Окончательный результат имеет следующий вид:

$$\partial \ln Z_G / \partial \beta = -E + \mu N. \quad (5.14)$$

Выражение для энергии системы равно:

$$E = -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \mu N = -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \frac{\mu \partial \ln Z_G}{\beta \partial \mu}. \quad (5.15)$$

Учитывая полученное ранее выражение для энергии $E = -\partial \ln Z / \partial \beta$, определим связь между большой статистической суммой Z_G и статистической суммой Z системы:

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \mu N. \quad (5.16)$$

Энтропия системы определяется интегрированием полученного выражения:

$$\ln Z_G = \ln Z - \int \mu N d\beta = \ln Z - \mu N \beta. \quad (5.17)$$

Ранее при рассмотрении канонического ансамбля получено:

$$S = E/T + k \ln Z, \quad \ln Z = (S - E/T)/k.$$

Подставляя последнее выражение в $\ln Z$, получаем следующую формулу:

$$S = \frac{E - \mu N}{T} + k \ln Z_G. \quad (5.18)$$

При подстановке следующего соотношения

$$E - \mu N = - \partial \ln Z_G / \partial \beta$$

имеем:

$$S = \frac{- \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}}{T} + k \ln Z_G, \quad (5.19)$$

$$S = -k\beta \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + k \ln Z_G.$$

Согласно приведенным ранее результатам:

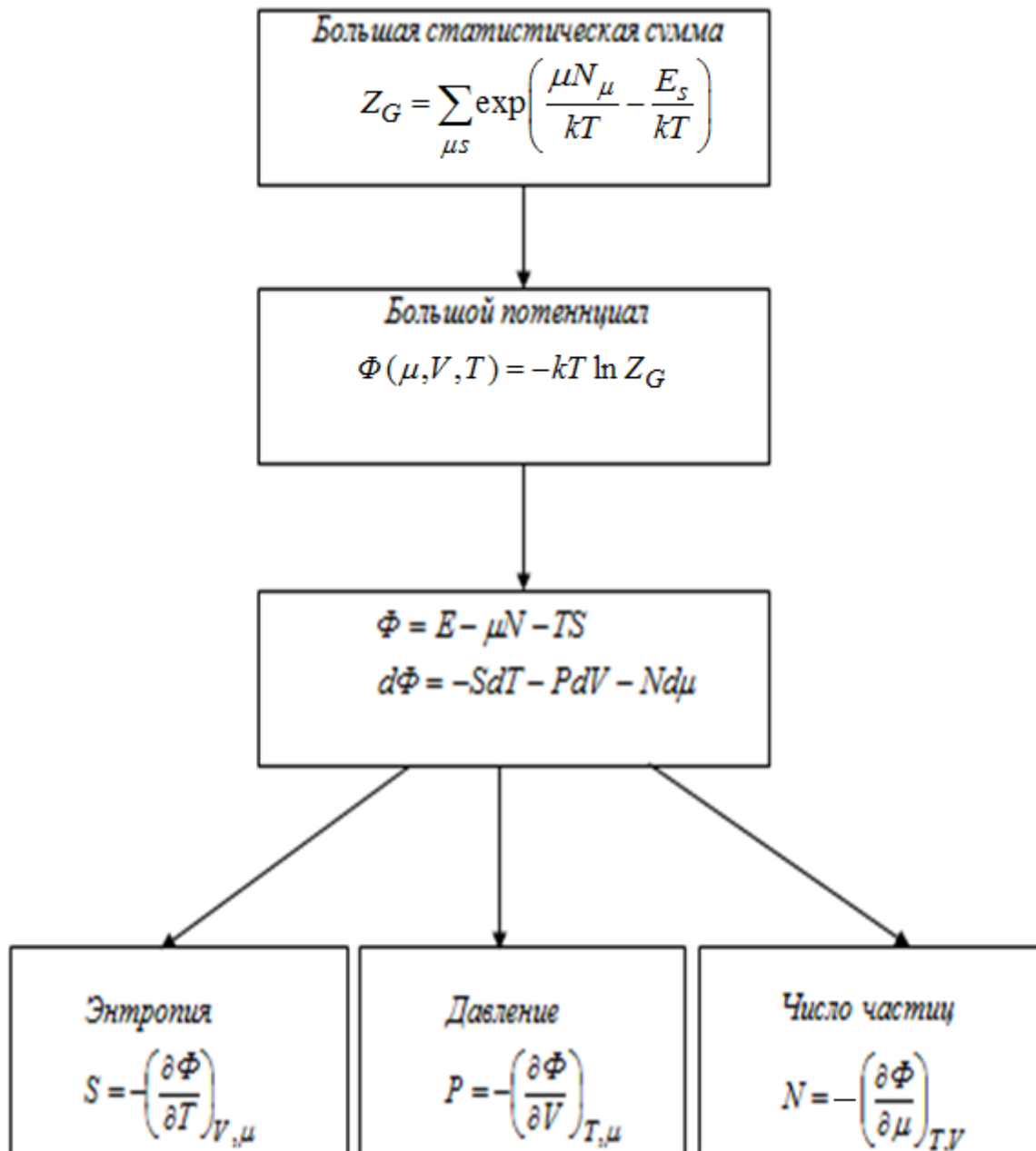
$$\Phi(T, V, N) = - PV = E - TS - \mu N = kT \ln Z_G, \quad (5.20)$$

где дифференциал большого канонического потенциала равен:

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (5.21)$$

Полученное выражение представляет третье важное соотношение, связывающее термодинамическое описание систем с микроскопическим.

Все равновесные термодинамические характеристики системы для случая большого канонического ансамбля могут быть вычислены путем нахождения соответствующей производной от большого потенциала $\Phi(T, V, N)$ по соответствующему параметру по следующей схеме:



5.3. Статистические распределения (выводы)

Таким образом, в предыдущих разделах рассмотрены три основных статистических распределения, используемые при установлении связи между микроскопическим описанием и термодинамическим или макроскопическим рассмотрением макроскопических систем. Форма статистического распределения принимает различный вид в зависимости от типа контакта рассматриваемой макросистемы с внешним окружением. Кратко суммируем полученные результаты.

1. Микроканонический ансамбль. Система определяется заданием экстенсивных параметров, т. е. параметров, зависящих от размера системы, например энергии E , объема V , числа частиц N , и т.д. Термодинамическим потенциалом является энтропия S и связь определяется соотношением:

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega, \quad (5.22)$$

где Ω – статистический вес, т. е. число микросостояний системы, связанное с выбранными значениями экстенсивных параметров. Микроканоническое распределение (МКР) используется сравнительно нечасто из-за трудностей, связанных с определением Ω .

2. Канонический ансамбль. Состояние системы определяется заданием температуры, объема и числа частиц. Поэтому каноническое распределение (КР) называют VNT -распределением – по параметрам системы, которые принимаются в качестве независимых. Термодинамическим потенциалом является свободная энергия F , связанная со статистической суммой Z :

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z,$$

Сумма проводится по всем микросостояниям системы. Этот метод является самым простым и поэтому имеет наибольшую область применения.

3. Большой канонический ансамбль. В этом случае состояние системы определяется температурой T , объемом V и химическим потенциалом μ ($V \mu T$ – распределение). Термодинамическим потенциалом является большой термодинамический потенциал Φ и связь определяется большой термодинамической суммой Z_G :

$$\Phi(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G, \quad (5.23)$$

$$Z_G = \sum_S \exp[-\beta(E_S - \mu n_S)].$$

Сумма является двойной – по возможным значениям энергии микросостояний и числу частиц. Метод большого канонического распределения (БКР) является более сложным, но он позволяет ввести важную переменную – химический потенциал системы μ .

Таким образом, переход между ансамблями осуществляется (мысленным) включением-выключением определенных контактов между подсистемами. В микроканоническом ансамбле фиксированы энергия и число частиц, включение теплового контакта с термостатом приводит к незначительным флуктуациям энергии относительно среднего (практически совпадающего с наиболее вероятным) значения. Включение диффузионного контакта приводит дополнительно и к флуктуациям числа частиц. Итак, для трех термодинамических потенциалов S , F , и Φ можно записать следующие важные в статистической физике формулы:

Ансамбль	Статистическая величина	Термодинамическая функция
Микроканонический	Число микросостояний $\Omega(E, N, V)$	Энтропия $S = k \ln \Omega$
Канонический	Каноническая статистическая сумма $Z(\mu, V, T)$	Свободная энергия $F = -kT \ln Z$
Большой канонический	Большая статистическая сумма $Z_G(\mu, V, T)$	Большой потенциал $\Phi = -kT \ln Z_G$

5.4. Распределение Максвелла

В качестве примера одного из важных применений канонического распределения рассмотрим вывод с его помощью распределения Максвелла. Энергия системы $E(p, q)$ в классическом случае всегда может быть представлена в виде суммы кинетической и потенциальной энергий.

Кинетическая энергия имеет вид квадратичной формы по импульсам отдельных частиц системы, а потенциальная дается некоторой функцией их координат, зависящей от закона взаимодействия и внешнего поля:

$$E(p, q) = K(p) + U(q), \quad (5.24)$$

и вероятность $dw = \rho(p, q)dpdq$ можно записать в следующем виде:

$$dw = A \exp(-K(P)/kT) \exp(-U(q)/kT) dpdq, \quad (5.25)$$

т. е. разбивается на произведение двух множителей, из которых один зависит только от импульсов, а другой – только от координат. Это означает, что распределения вероятностей для импульсов (скоростей) и координат

независимы друг от друга. Поэтому можно написать:

$$\begin{aligned}dw_P &= a \exp(-K(p)/kT) dp, \\ dw_q &= b \exp(-U(q)/kT) dq.\end{aligned}$$

Каждая из этих функций распределения может быть нормирована на единицу, что и определит нормировочные коэффициенты a и b .

Рассмотрим распределение вероятностей для импульсов (скоростей), которое, в рамках классического подхода, не зависит от вида взаимодействия частиц внутри системы или от внешнего поля и является в этом смысле универсальным. Для частицы с массой m имеем:

$$dw_P = a \exp\left[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2kT\right] dp_x dp_y dp_z, \quad (5.26)$$

откуда, в частности, видно, что и распределения отдельных компонент импульса также независимы. Постоянную a можно определить из условия нормировки, с помощью известной формулы Пуассона – Гаусса:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \sqrt{\pi/\alpha} \quad (5.27)$$

находим

$$\begin{aligned}a \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \exp\left[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT\right] = \\ a \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left[-p^2/2mkT\right] \right)^3 = a(2\pi mkT)^{3/2}, \quad a = (2\pi mkT)^{-3/2}.\end{aligned}$$

Окончательно распределение вероятностей импульсов имеет следующий вид:

$$dw_P = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT\right] dp_x dp_y dp_z. \quad (5.28)$$

Это и есть распределение Максвелла – один из первых результатов классической статистики. Фактически, оно распадается на произведение трех независимых множителей:

$$dw_{v_X} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_X^2}{2kT}\right) dv_X^2 \dots \quad (5.29)$$

Каждый из множителей определяет распределение вероятностей для отдельной компоненты скорости. Если от декартовых координат в пространстве скоростей перейти к сферическим координатам, получим:

$$dw_V = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin \vartheta d\theta d\phi dv, \quad (5.30)$$

где v – абсолютная величина скорости, а θ и ϕ – полярный и азимутальный углы, определяющие направление вектора скорости. Интегрируя по углам получим распределение вероятностей для абсолютной величины скорости:

$$dw_V = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv.$$

Контрольные вопросы

1. Дайте определение и перечислите свойства химического потенциала.
2. Сформулируйте понятие большого канонического ансамбля.
3. Напишите большое каноническое распределение и большую каноническую статистическую сумму.
4. Объясните, что такое большой канонический потенциал.
5. Напишите распределение Максвелла.

ГЛАВА 6. КВАНТОВЫЕ СТАТИСТИКИ

Результаты, полученные в рамках классической статистики, в ряде случаев оказались в резком противоречии с опытными данными, поэтому пришлось учитывать квантовый характер поведения некоторых термодинамических систем. К особенностям, присущим квантовым системам, относятся, например, корпускулярно-волновой дуализм микрообъектов, дискретность различных физических параметров, спиновые свойства и др.

6.1. Принцип тождественности частиц

Этот принцип можно сформулировать в виде следующего утверждения: все квантовые частицы одного сорта совершенно одинаковые. Это означает, что собственные характеристики (заряд, масса, спин и т.д.) двух, например, электронов абсолютно одинаковы и не существует способа отличить их друг от друга.

Данный принцип можно было бы сформулировать и в классической физике, но классические частицы движутся по определенным траекториям, поэтому зная начальное положение частицы, можно указать ее положение в любой последующий момент времени.

Если в начальный момент времени пронумеровать классические частицы, то обнаружив частицу в некоторый последующий момент времени, мы можем восстановить траекторию ее движения, указать какую именно частицу мы наблюдаем. Другими словами тождественность классических частиц относительна. Иначе обстоит дело в квантовой механике, поскольку у квантовых частиц нет определенной траекторий движения, то, обнаружив частицу, мы не в состоянии узнать, с какой именно частицей имеем дело. Тождественность квантовых частиц абсолютна.

Основным следствием принципа тождественности частиц является утверждение о том, что системы тождественных частиц делятся на два класса. Одни из них описываются симметричными относительно перестановки частиц волновыми функциями, другие – антисимметричными. Соответственно на два класса делятся и сами частицы. Физическим критерием, определяющим принадлежность частицы к тому или иному классу, является ее спин. Системы частиц с целым спином $s = 0, 1, 2, \dots$ описываются симметричными волновыми функциями. Эти частицы называют бозонами. Например, для двух дейтронов:

$$\Psi(1,2) = \Psi(2,1). \quad (6.1)$$

Системы частиц с полуцелым спином $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ описываются антисимметричными функциями, их называют фермионами. Например, для двух электронов:

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1). \quad (6.2)$$

Характерно, что свойство симметрии волновых функций по отношению перестановке частиц не меняется с течением времени, не меняется и принадлежность частицы к классу бозонов или фермионов. Эти два класса тождественных частиц отличаются правилами заполнения квантовых состояний. Фермионы подчиняются принципу запрета Паули, согласно которому в каждом квантовом состоянии, соответствующем определенному набору квантовых чисел, может находиться не более одного фермиона. Другими словами, фермионы заполняют квантовые состояния поодиночке. Бозоны же принципу Паули не подчиняются и в данном квантовом состоянии может находиться какое угодно их число.

6.2. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N тождественных частиц. Определим заселенность энергетического уровня, т.е. среднее число частиц газа $\langle n_s \rangle$, находящихся в квантовом состоянии s с энергией ε_s . При этом учтем, что число частиц в подсистеме может меняться за счет обмена энергией между частицами. Поэтому необходимо для решения поставленной задачи использовать большое каноническое распределение. В предыдущей лекции для этого распределения было получено выражение для среднего числа частиц в системе:

$$N = \sum_s p_s n_s = \frac{\sum_s n_s \exp[-\beta(E_s - \mu n_s)]}{\sum_s \exp[-\beta(E_s - \mu n_s)]}. \quad (6.3)$$

Приведенное выражение может быть переписано следующим образом:

$$N = \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}, \quad (6.4)$$

где Z_G – большая каноническая статистическая сумма. В нашем случае

$$N = \langle n_s \rangle, \quad E = \langle n_s \rangle \varepsilon_s,$$

$$\langle n_s \rangle = kT \ln \sum_{n_s} \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)n_s].$$

Сумму под знаком логарифма подсчитывают с учетом разных правил заполнения квантовых состояний бозонами и фермионами. Поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного фермиона, то для них n_s может быть равно либо нулю, либо единице, следовательно:

$$\sum_{n_s} \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)n_s] = \sum_{n_s=0}^1 \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)n_s] = 1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)].$$

Подставив полученное выражение под знак логарифма получим:

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)]) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)]} \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)] \beta,$$

или, окончательно: $\langle n_s \rangle = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)]} \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)].$

Полученное соотношение и есть искомое распределение фермионов по квантовым состояниям. Его называют распределением Ферми-Дирака. Таким образом, макроскопическое состояние системы фермионов полностью определяется заданием среднего значения заселенности всех уровней, называемого также функцией распределения:

$$f(\varepsilon) \equiv \langle n(\varepsilon) \rangle. \quad (6.5)$$

Число бозонов в данном квантовом состоянии произвольно, поэтому для них число n_s может принимать любое целое значение от нуля до N , где N – полное число частиц в системе. Тогда получим:

$$\sum_{n_s} \exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)n_s] = \sum_{n_s=0}^N (\exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)])^{n_s} = \sum_{n_s=0}^{\infty} (\exp[\beta(\mu - \varepsilon_s)])^{n_s}.$$

Для того, чтобы этот ряд сходился, необходимо, чтобы выполнялось неравенство $\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)] < 1$, что возможно лишь при условии $\mu < \varepsilon_S$. Тогда члены ряда образуют бесконечно убывающую геометрическую прогрессию с первым членом, равным единице и знаменателем, равным $\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)] < 1$. Поэтому получаем:

$$\sum_{n_S=0}^{\infty} (\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)])^{n_S} = \frac{1}{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]}. \quad (6.6)$$

Отсюда получаем:

$$\langle n_S \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \frac{1}{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]} = \frac{\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]}{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]}. \quad (6.7)$$

Таким образом, распределение бозонов по квантовым состояниям имеет вид:

$$\langle n_S \rangle = \frac{\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]}{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]}. \quad (6.8)$$

Его называют распределением Бозе-Эйнштейна.

Если поделить числитель и знаменатель этих выражений на $\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)]$, то получим:

$$\langle n_S \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] \pm 1}, \quad (6.9)$$

где знак плюс относится к фермионам, а знак минус – к бозонам. Химический потенциал μ определяется из условия нормировки. Итак, полученное выражение дает распределение частиц по состояниям, оно определяет среднее число частиц $\langle n_S \rangle$, находящихся в s состоянии с энергией ε_S . Остановимся подробнее на особенностях этих распределений.

1. Для фермионов число частиц $\langle n_S \rangle$, могущих одновременно находиться в одном состоянии, не превышает единицу, т. е. на рассматриваемом уровне может находиться либо одна частица, либо ни одной ($n_S = 0, 1$).

2. Если $\exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)] \gg 1$, то в знаменателях обоих распределений можно пренебречь единицей, и распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака переходят в классическое распределение Максвелла-Больцмана, которое можно рассматривать как предельный случай этих двух квантовых статистик:

$$\langle n_S \rangle = \exp[\beta(\mu - \varepsilon_S)] = A \exp(-\beta \varepsilon_S), \quad (6.10)$$

где A – нормировочный коэффициент. Следует отметить, что в этом случае речь идет о совпадении формул, а отнюдь не о том, что изменяется поведение самих частиц (фермионы остаются фермионами, бозоны – бозонами).

3. Для бозонов значения μ не могут быть положительными, иначе при $\varepsilon_S < \mu$ окажется, что $\langle n_S \rangle < 0$, а это лишено физического смысла. Таким образом, для бозонов $\mu \leq 0$. У макросистем с переменным числом бозонов (к числу которых относятся, например, фотоны) $\mu = 0$, и формула переходит в следующее выражение:

$$\langle n_S \rangle = [\exp(\beta \varepsilon_S) - 1]^{-1}. \quad (6.11)$$

Для фермионов подобного ограничения не существует.

4. В большинстве практически важных случаев уровни энергии ε_S частиц являются квазинепрерывными (расположены очень плотно). Поэтому индекс s у ε_S можно опустить.

6.3. Критерий вырождения

Рассмотрим вопрос о возможном влиянии специфики частиц (фермионов, бозонов) на свойства в коллективе. Для проявления этой специфики надо, чтобы частицы встречались друг с другом достаточно часто.

Рассмотрим газ одинаковых атомов, взаимодействующих между собой лишь посредством упругих столкновений. Если число частиц N в системе достаточно велико, то для ее описания необходимо использовать статистические методы, т.е. молекулярно-кинетическую теорию, основанную на статистике Максвелла-Больцмана. Следуя этим методам можно вывести все известные газовые законы, применимость которых ограничивается квантовой природой вещества. Согласно квантовой теории, свободнодвижущийся атом с импульсом p обладает волновыми свойствами, характеризуемыми длиной волны де-Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}. \quad (6.12)$$

При температурах близких к абсолютному нулю, длина волны де-Бройля соответствующая тепловому движению атомов, становится сравнимой с межатомными расстояниями. Известно, что среднеквадратичная скорость движения частиц в идеальном газе равна:

$$\langle v \rangle = \sqrt{3kT/m}, \quad p = mv = (3kTm)^{1/2}, \quad (6.13)$$

где m – масса атома; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана.

Макроскопические свойства системы должны определяться квантовыми эффектами. Классическое рассмотрение справедливо до тех пор, пока не существенны квантово-механические ограничения на локализацию атома в объеме V . Пусть, например, каждый атом находится в центре куба (a^3 – объем куба). Условие применимости классического рассмотрения, т.е. малости длины волны де-Бройля по сравнению с ребром куба $\lambda \ll a = (V/N)^{1/3}$, можно записать следующим образом:

$$\frac{h}{(3kmT)^{1/2}} \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1. \quad (6.14)$$

Очевидно, что это неравенство может нарушиться для легких атомов, плотных газов и низкой температуры. Полученное условие эквивалентно неравенству

$$T \gg T_0,$$

где величину

$$T_0 = \left(N/V\right)^{2/3} \left(\frac{h^2}{3mk}\right) \quad (6.15)$$

называют температурой вырождения. Строгая теория дает формулу для T_0 , отличающуюся лишь некоторым числовым множеством. Итак, при температурах $T \gg T_0$ газ хорошо описывается законами классической физики (малые длины волн де-Бройля по сравнению с постоянными решетками). При $T < T_0$ статистика Больцмана перестает работать. Отклонение идеального газа от классического поведения называют вырождением, и вырожденный идеальный газ следует описывать на основе квантовой статистики. Если концентрация газа N/V мала, а масса частицы m и температура газа T велики, то приведенное выше неравенство справедливо, и идеальный газ следует классическим представлениям. В противном случае (большие концентрации, малые массы и низкие температуры) идеальный газ вырождается. Так, идеальный газ, состоящий из элементарных частиц с малыми массами (электроны, фотоны и др.), практически всегда вырожден и его свойства можно определить, используя квантовую статистику. Если частицы имеют целочисленные в единицах \hbar собственные моменты количества движения (спины), они подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна.

В случае полуцелых спинов, частицы подчиняются статистике Ферми-Дирака. В то же время расчеты показывают, что обычные газы в широком интервале концентраций, температур и масс атомов, молекул и других частиц удовлетворяют данному неравенству и, следовательно, допускают классическое или квазиклассическое описание.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте принцип тождественности квантовых частиц.
2. Определите, какие частицы называются фермионами. Каков их спин?
3. Определите, какие частицы называются бозонами. Каков их спин?
4. Сформулируйте принцип запрета Пули.
5. Напишите функцию распределения Ферми-Дирака. Каков ее физический смысл?
6. Напишите функцию распределения Бозе-Эйнштейна. Каков ее физический смысл?
7. Перечислите основные свойства квантовых статистик.
8. Сформулируйте критерий вырождения.

ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВЫХ СТАТИСТИК

7.1. Общие свойства квантовых газов

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из частиц, не имеющих внутренней структуры. Частицы газа, в этом случае, совершают лишь поступательное движение с энергией $E = \frac{p^2}{2m}$ и квантовые распределения принимают следующий вид:

$$\bar{n}(p, q) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(p, q) - \mu}{\theta}} \pm 1} \quad (7.1)$$

где $\theta = kT$ – статистическая температура. В этой формуле знак «+» относится к фермионам, а знак «−» относится к бозонам. Величина $dN = \bar{n}d\Gamma$ определяет число частиц, находящихся в элементе фазового объема $d\Gamma$, который имеет вид:

$$d\Gamma = g \frac{dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{h^3} \quad (7.2)$$

$$s_z = \hbar m, \quad m = (-s, \dots, s)$$

$g = 2s + 1$, где s – спиновое квантовое число; g – характеризует наличие спинового вырождения состояний: каждому состоянию с определенным значением спина соответствуют $2s + 1$ состояний, отличающихся значением проекции спина на ось z : $s_z = \hbar m$, $m = (-s, \dots, s)$.

Так как энергии частиц газа не зависят от координат, то выражение для $d\Gamma$ можно проинтегрировать по координатам, которые изменяются в пределах объема газа и получить элемент объема в пространстве импульсов:

$$d\Gamma_p = gV \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} = gV \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp. \quad (7.3)$$

Тогда величина $dN_p = gV \bar{n}(p, q) \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp$ определяет число частиц, импульсы которых лежат в интервале $(p; p + dp)$.

Величина, определяющая число частиц, энергии которых попадают в интервал $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, равна:

$$dN_\varepsilon = gV \langle n \rangle \frac{8\pi m^{3/2}}{\sqrt{2}h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (7.4)$$

Проинтегрировав последнее выражение по всем возможным значениям энергии, получим полное число частиц в газе:

$$N = gV \frac{8\pi m^{3/2}}{\sqrt{2}h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \pm 1}. \quad (7.5)$$

Эта формула определяет химический потенциал газа μ как функцию температуры и плотности.

Внутренняя энергия определяется выражением:

$$E = \int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}8\pi}{\sqrt{2}h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \pm 1}. \quad (7.6)$$

Большой термодинамический потенциал (Φ – потенциал) равен:

$$\Phi = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}8\pi}{\sqrt{2}h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \pm 1}. \quad (7.7)$$

Если сравнить это равенство с выражением для внутренней энергии, то получим: $\Phi = -\frac{2}{3}E$.

По определению, большой канонический потенциал равен $\Phi = -PV$, и тогда получаем уравнение состояния идеального газа, состоящего из бозонов или фермионов:

$$PV = (2/3)E. \quad (7.8)$$

7.2. Вырожденный электронный газ

7.2.1. Статистика вырожденного электронного газа в металлах

Известно, что электроны в металлах можно считать почти свободными, поэтому их можно рассматривать как идеальный ферми-газ. При этом даже при температурах порядка 1000 K такой газ является вырожденным, поэтому для его описания необходимо пользоваться статистикой Ферми-Дирака.

Металлы для свободных электронов можно представить некоторой потенциальной ямой, выход из которой требует затраты энергии, равной работе выхода электрона. Рассмотрим схему потенциальной ямы (рис. 7.1). Из квантовой механики известно, что уровни энергии в потенциальной яме квантованы.

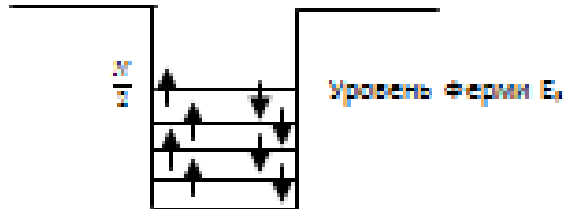


Рис. 7.1. Заполнение квантовых состояний электронами в металле

На рис. 7.1 схематично показаны энергетические уровни (горизонтальные линии), которые могут занимать электроны в металлах. В соответствии с принципом Паули, на каждом уровне будет 2 электрона с противоположными спинами. Если в газе N электронов, то они заполняют $N/2$ уровней. И последним заполненным окажется уровень $N/2$, он и называется уровнем Ферми E_F . Этот уровень соответствует максимальной энергии $E_F(0)$, которой может занимать электрон при абсолютном нуле. Ее называют энергией Ферми.

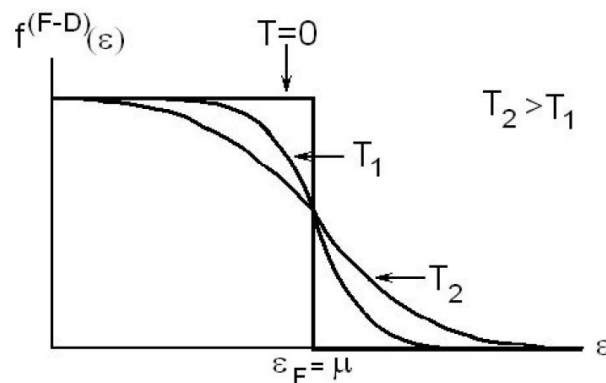


Рис. 7.2. График функции распределения Ферми-Дирака при разных температурах

Итак, энергия Ферми $E_F(0)$ – это максимальная энергия, которой может обладать электрон в металле при нуле температур. Таким образом, при $E < E_F(0)$ все уровни заполнены, а при $E > E_F(0)$ – они свободны (рис. 7.2).

Если умножить функцию распределения по энергиям Ферми-Дирака на функцию плотности состояний $g(E) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$ получим полную функцию распределения

$$N(E) = f(E)g(E), \quad dN(E) = f(E)g(E)dE,$$

условие нормировки дает

$$N = \int N(E)dE = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} E_F^{3/2} (0). \quad (7.9)$$

Откуда следует выражение для энергии Ферми:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n \right)^{2/3}, \quad (7.10)$$

где $n = N/V$ – концентрация электронного газа в металле. Видно, что энергия Ферми зависит только от концентрации свободных электронов. Оценим значение E_F для свободных электронов в металле при $T = 0$ К. Пусть концентрация $n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, тогда

$$E_F(0) = \frac{(1.05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 0.91 \cdot 10^{-30}} (3 \cdot 3.14^2 \cdot 5 \cdot 10^{28})^{2/3} = 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 5 \text{ эВ}. \quad (7.11)$$

Таким образом, энергия Ферми E_F по порядку значения составляет несколько электрон вольт.

Наряду с энергией Ферми вводится понятие температуры Ферми T_F , которая определяется следующим образом:

$$T_F = E_F(0) / k. \quad (7.12)$$

При значении $E_F(0) = 5$ эВ температура Ферми $T_F = 6 \cdot 10^4$ К, что более чем в 200 раз превышает комнатную температуру. Для газа, состоящего из ферми-частиц, температурой вырождения является именно температура Ферми. Как следует из приведенных выражений, температура Ферми тем больше, чем меньше масса частиц и больше их концентрация, поэтому температура вырождения особенно велика у электронного газа в металлах.

Для обычных газов, состоящих из атомов или молекул, являющихся ферми-частицами, температура вырождения близка к абсолютному нулю. Поэтому такие газы во всей области температур вплоть до температуры сжижения являются невырожденными и подчиняются статистике Максвелла-Больцмана.

Полная энергия электронного газа получается в результате умножения энергии E на плотность состояний $g(E)$ и функцию распределения Ферми-Дирака $f(E)$, интегрирования по E от 0 до бесконечности и подстановки в полученный результат значения E_F . При $T = 0$ К полная энергия газа свободных электронов равна:

$$E = \int_0^{\infty} E g(E) f(E) dE = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \frac{3\hbar^2 N}{10m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (7.13)$$

Подставляя это выражение в уравнение состояния, имеем:

$$pV = (2/3)E, \quad (7.14)$$

находим давление полностью вырожденного электронного газа в виде

$$p = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m} n^{5/3}. \quad (7.15)$$

Таким образом, при температуре абсолютного нуля, давление электронного газа оказывается пропорциональным его концентрации n в степени $5/3$.

7.2.2. Влияние температуры на распределение Ферми-Дирака. Теплоемкость электронного газа

Рассмотрим поведение функции распределения Ферми-Дирака при изменении температуры. С повышением температуры от 0 К электроны приобретают энергию теплового движения, что приводит к их переходу на более высокие возбужденные энергетические уровни. Тепловому возбуждению подвергаются лишь электроны из узкого слоя kT ниже E_F . Поскольку системе сообщается энергия величиной kT , то глубоко лежащие электроны не могут ее принять, так как все состояния над ними заняты. В результате перехода части электронов из слоя kT около E_F на более высокие уровни резкая ступенька в распределении Ферми размывается

(рис. 7.2). При дальнейшем увеличении температуры размытие увеличивается и при $T > T_F$ функция распределения Ферми-Дирака переходит в функцию Максвелла-Больцмана.

Оценим число возбужденных электронов ΔN_1 при температуре T . В энергетическом интервале от 0 до E_F располагается $N/2$ уровней, где N – число свободных электронов. Будем считать, что расстояния между уровнями одинаковы и равны $\Delta E = E_F/(N/2) = 2E_F/N$, тогда число электронов, подвергающихся тепловому возбуждению, будет:

$$\Delta N_1 = 2kT / \Delta E = NkT / E_F. \quad (7.16)$$

Если допустить, что за уровень Ферми переходит не более половины этих электронов, получим следующую оценку для числа электронов, имеющих энергию, большую E_F :

$$\Delta N \approx NkT / 2E_F. \quad (7.17)$$

Оценим эту величину при комнатной температуре: $kT = 0,025$ эВ, $E_F \approx 5$ эВ, получим долю ΔN возбужденных тепловым полем электронов от их общего числа $\Delta N/N < 0,01$. Незначительный процент электронов, подвергающихся термическому возбуждению, приводит к тому, что электронный газ почти не поглощает тепла при нагревании.

Таким образом, оказывается, что во всем диапазоне температур, вплоть до температур плавления, электронный газ в металлах является вырожденным, а его распределение по энергетическим уровням мало отличается от распределения при абсолютном нуле температуры.

Выполним оценку увеличения энергии электронного газа, учитывая, что каждый из возбужденных электронов ΔN увеличивает свою энергию на kT :

$$\Delta E_1 \approx kT \cdot \Delta N = N(kT)^2 / 2E_F. \quad (7.18)$$

Теплоемкость ферми-газа при постоянном объеме равна:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{kT}{E_F} = Nk \frac{T}{T_F}. \quad (7.19)$$

Поскольку, как было показано ранее, температура вырождения электронов проводимости в металлах $T_F = E_F/k$ имеет значение порядка нескольких десятков тысяч градусов, то при обычных температурах

теплоемкость электронного газа оказывается примерно в 100 раз меньше теплоемкости атомов (решеточного вклада). Понимание этого обстоятельства устранило одно из важнейших противоречий, с которыми столкнулась статистическая физика в конце XIX – начале XX вв.

7.2.3. Температурная зависимость химического потенциала и снятие вырождения

В общем виде при $T \neq 0$ К интеграл для полного числа электронов

$$N = \int_0^{\infty} f_F(E) g(E) dE = \int_0^{\infty} (\exp[\beta(E - \mu)] + 1)^{-1} g(E) dE \quad (7.20)$$

не берется. Приближенное его вычисление для области температур, в которой электронный газ является еще сильно вырожденным, позволяет получить зависимость химического потенциала μ от температуры:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (7.21)$$

Если сначала $\beta = +\infty$, то химический потенциал равен энергии Ферми, поскольку заполнены только состояния с $\varepsilon < \varepsilon_F$. С повышением температуры химический потенциал уменьшается (рис. 7.3).

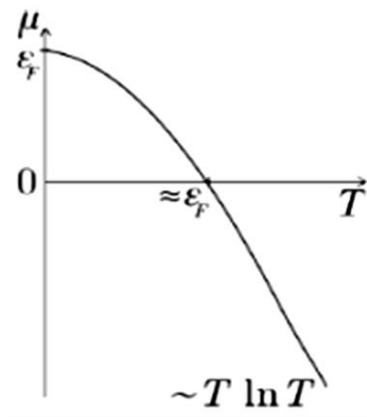


Рис. 7.3. Зависимость химического потенциала Ферми-газа от температуры

При обычных температурах (≈ 300 K) это уменьшение ничтожно мало. Лишь при увеличении температуры до очень высоких значений $T \cong T_F$ химический потенциал вначале уменьшается до нуля, а затем становится отрицательным. С увеличением температуры «больцмановский хвост» в распределении Ферми-Дирака увеличивается, а химический потенциал уменьшается и, наконец, при $T > T_0$ электронный газ становится невырожденным. Температура T_0 называется температурой вырождения. Это соответствует случаю $\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \gg 1$ при $\mu < 0$, т.е. при $T > T_0$ имеем:

$$f_{E-D}(E) = f_{M-B}(E) = \exp[\beta(\mu - \varepsilon)]. \quad (7.22)$$

Таким образом, при $T < T_0$ справедлива квантовая статистика Ферми-Дирака, при $T > T_0$ – классическая статистика Максвелла-Больцмана. Значение температуры вырождения составляет $10^4 \div 10^5$ K, поэтому при обычных температурах электронный газ в металлах всегда вырожден.

В полупроводниках величина энергии Ферми E_F более низкая, это связано с низкой плотностью электронов в них. В так называемых невырожденных полупроводниках $T_F \approx 10^2$ K, а следовательно, электроны в них образуют невырожденный газ при обычных температурах и его можно описывать статистикой Максвелла-Больцмана.

7.3. Явление конденсации в вырожденном Бозе-газе

Наиболее интересное свойство идеального Бозе-газа – это возможность образования Бозе-конденсата: макроскопической подсистемы, содержащей покоящиеся частицы и по этой причине имеющей нулевую энергию и нулевой химический потенциал ($\mu = 0$). Остальная часть системы, образованная над конденсатными частицами, находится в материальном контакте с конденсатом и поэтому также имеет нулевой химический потенциал. Можно сказать, что ключом к пониманию бозе-конденсации является поведение химического потенциала бозонной системы при низких температурах. Химический потенциал является ответственным за наблюдаемую стабилизацию большого числа частиц на основной орбитали.

Как следует из изложенного ранее материала, для бозонов условие нормировки имеет следующий вид:

$$N = gV \frac{8\pi m^{3/2}}{\sqrt{2}h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] - 1} \quad (7.23)$$

и определяет химический потенциал Бозе-газа μ как функцию температуры и числа частиц газа. Это условие может быть выполнено только при отрицательном значении величины μ . Действительно, если предположить, что $\mu > 0$, то в случае, когда $\mu > \varepsilon$, подынтегральное выражение становится отрицательным. Но это невозможно, так как лишено физического смысла. Следовательно $\mu < 0$.

Можно показать, что производная $\partial\mu/\partial T$ всегда отрицательна, т.е. химический потенциал, все время оставаясь отрицательной величиной, возрастает с уменьшением температуры T , а его модуль $|\mu|$, соответственно уменьшается с уменьшением температуры T (рис. 7.4).

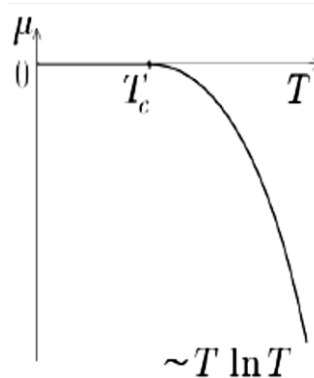


Рис. 7.4. Зависимость химического потенциала Бозе-газа от температуры

Оказывается, что минимально возможное значение $|\mu| = 0$ достигается при некотором отличном от нуля значении температуры T_c . Обратившись в нуль при температуре T_c , величина химического потенциала и при более низких температурах должна оставаться равной нулю. Это следует из того, что величина μ не может быть положительной и производная $\partial\mu/\partial T$ не изменяет знака. Но если μ остается равным нулю при дальнейшем понижении температуры T , то нормировка перестает выполняться (если число частиц N считать постоянным). Чтобы условие нормировки выполнялось, необходимо, чтобы число частиц в системе уменьшалось с понижением температуры. Частицы не могут уйти из системы. Поэтому, чтобы сохранилась нормировка, они должны переходить на уровень с нулевой энергией, при этом они не будут учитываться интегралом в приведенном выражении, зависящем от энергии ($\sqrt{\varepsilon}$). Таким образом, полное число частиц необходимо записать в виде:

$$N = N_{\varepsilon=0} + N_{\varepsilon>0}. \quad (7.24)$$

При температурах $T > T_C$ химический потенциал газа не равен нулю, а число частиц с нулевой энергией $N_{\varepsilon=0} = 0$. При $T \leq T_C$ химический потенциал обращается в нуль и появляются частицы с равной нулю энергией:

$$N_{\varepsilon=0} = N - N_{\varepsilon>0} \neq 0. \quad (7.25)$$

Другими словами, при $T \leq T_C$, с уменьшением температуры, число частиц $N_{\varepsilon>0}$ уменьшается пропорционально $T^{3/2}$, а число частиц $N_{\varepsilon=0}$ соответственно растет, пока при $T = 0$ К не станет равным N , то есть до тех пор, пока все частицы газа не перейдут в состояние с нулевой энергией. Это явление называется конденсацией Бозе-газа, а температуру $T = T_C$ называют температурой конденсации. Теоретические оценки дают следующую формулу для T_C :

$$T_C \approx \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{2/612} \right)^{2/3}. \quad (7.26)$$

Поскольку при абсолютном нуле температуры газ полностью конденсируется, то энергия всех его частиц равна нулю и внутренняя энергия газа $E = N\varepsilon = 0$. Следовательно, его теплоемкость $C_V = 0$, что, как и в случае ферми-газа, находится в согласии с теоремой Нернста.

Чем легче бозоны, тем выше значение T_C . Поэтому конденсация экситонов (электронно-дырочных пар) в полупроводниках наблюдалась намного раньше конденсации в газах (пара e^+e^- имеет целый спин). Впервые бозе-эйнштейновская конденсация в слабозаимодействующих газах наблюдалась в эксперименте с атомами ^{87}Rb . 10,000 атомов были помещены в «ящик» размера $\sim 10 \mu\text{m}$ (плотность $\sim 10^{19} \text{m}^{-3}$), при этом конденсация наблюдалась при $T_C \sim 0.1 \mu\text{K}$. Теоретическая оценка дает:

$$T_C = \frac{0.53}{k_B} \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \approx 8 \cdot 10^{-8} \text{ K}. \quad (7.27)$$

Одно из экспериментальных подтверждений полученных результатов связано с жидким гелием. Известно, что в жидком гелии ^4He при температуре 2,19 К наблюдается своеобразное изменение состояния. Оказывается, что это

изменение состояния можно также рассматривать как конденсацию Бозе-газа. При температуре ниже $T_c \approx 2,2$ К жидкий гелий состоит из двух компонентов: нормальной, которую можно рассматривать как еще не сконденсировавшийся Бозе-газ HeI , и сверхтекучей $HeII$, который можно рассматривать как сконденсировавшийся на нулевой уровень Бозе-газ. Находящиеся на нулевом уровне частицы сверхтекучей составляющей жидкого гелия $HeII$ не могут участвовать в теплоемкости и передавать энергию при относительном движении. Другими словами, в сверхтекучей компоненте жидкого гелия $HeII$ отсутствует внутреннее трение (вязкость). Явление исчезновения вязкости в 4He при температуре T_c было открыто П.Л. Капицей в 1937 г.

Следует отметить, что сверхтекучесть (протекание без торможения), не является автоматическим следствием Бозе-конденсации и имеет место лишь при специальном виде спектра возбуждения системы.

Контрольные вопросы

1. Объясните, почему при рассмотрении электронного Ферми-газа в металлах учитывается лишь небольшая доля всех электронов, содержащихся в веществе.
2. Оцените энергию Ферми и давление электронного газа в металле.
3. Нарисуйте графики функции распределения Ферми-Дирака при разных температурах.
4. Нарисуйте графики функции распределения Бозе-Эйнштейна при разных температурах.
5. Оцените теплоемкость электронного газа.
6. Расскажите, что такое Бозе-конденсация.

ГЛАВА 8. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ФЛУКТУАЦИЙ

8.1. Мера флуктуаций

Флуктуациями называются случайные отклонения физических величин от их средних значений, обусловленные тепловым движением. Флуктуации термодинамических величин обычно малы из-за большого количества атомов или молекул, составляющих рассматриваемую систему.

Пусть f – некоторая случайная величина, а $\langle f \rangle$ – ее среднее значение. Тогда флуктуация есть $\Delta f = f - \langle f \rangle$. Согласно определению $\langle \Delta f \rangle = 0$. Наиболее употребительной характеристикой для случайной величины, которой является флуктуация, является средний квадрат флуктуаций, называемый дисперсией:

$$\langle \Delta f^2 \rangle = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2. \quad (8.1)$$

Эквивалентной мерой является также среднеквадратичная флуктуация $\sigma = \langle \Delta f^2 \rangle^{1/2}$, равная среднеквадратичному отклонению случайной величины. Очевидно, что σ^2 есть не что иное, как дисперсия случайной величины f . Величина

$$\Delta f = \langle \Delta f^2 \rangle^{1/2} / \langle f \rangle \quad (8.2)$$

называется относительной среднеквадратичной флуктуацией.

Во многих практически важных случаях флуктуации $x \equiv \Delta f$ физических величин имеют гауссово распределение вероятностей:

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx, \quad \langle x \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = \sigma^2. \quad (8.3)$$

Это можно пояснить следующим способом. Как было установлено ранее, вероятность микросостояния $W \sim \exp(S/k)$. Рассмотрим зависимость энтропии системы S от какого-либо термодинамического параметра f . В состоянии термодинамического равновесия этот параметр принимает значение $\langle f \rangle$, а энтропия в этом состоянии максимальна. Если в результате флуктуации параметр f отклоняется от своего среднего значения, то соответствующее изменение энтропии можно представить в виде:

$$S(f) = S_{\max} - \alpha x^2, \quad (8.4)$$

где $x = f - \langle f \rangle$, $\alpha = -S''|_{f=\langle f \rangle/2}$. Подстановка этого разложения в формулу для вероятности приводит к соотношению

$$W \sim \exp(-bx^2), \quad (8.5)$$

которое представляет собой гауссово распределение.

8.2. Флуктуации числа частиц идеального газа в выделенном объеме

Рассмотрим газ, содержащий N частиц и занимающий объем V . Вероятность попадания молекулы этого газа в некоторый выделенный объем v равна $p = v/V$, так что среднее число молекул в выделенном объеме равно $\langle n \rangle = Np$. Вероятность найти n молекул в данном объеме дается биномиальным распределением:

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (8.6)$$

Если выделенный объем газа мал по сравнению с объемом всей системы V и соответственно число молекул в нем мало по сравнению с N , то $p \ll 1$, и мы приходим к распределению Гаусса:

$$w(n)dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle n \rangle}} \exp\left(-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2 \langle n \rangle}\right) dn, \quad (8.7)$$

где $\langle n \rangle = Nv/V = pN$ – среднее число молекул в объеме v . Отсюда находим среднеквадратичную флуктуацию числа частиц:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle n \rangle}, \quad (8.8)$$

$$\delta_n = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}. \quad (8.9)$$

Решим эту же задачу иным методом. Пусть полный объем газа равен V . В замкнутой системе выделим подсистему объемом v и окружающую среду объемом $V-v$. Если подсистема содержит n частиц, а окружающая среда $N-n$ частиц, то энтропия всей системы равна:

$$S(n, N-n) = kn \ln \left(\frac{v}{n} \right) + k(N-n) \ln \left(\frac{V-v}{N-n} \right) + f(T). \quad (8.10)$$

В состоянии равновесия средние числа частиц и в подсистеме и окружающей среде связаны соотношением

$$\frac{\langle n \rangle}{v} = \frac{N - \langle n \rangle}{V - v}, \quad (8.11)$$

а энтропия имеет максимум

$$S_{\max} = S(\langle n \rangle, N - \langle n \rangle, (\partial S / \partial n)_{n=\langle n \rangle} = 0. \quad (8.12)$$

Разложим $S(n, N-n)$ по степеням малого отклонения $\Delta n = n - \langle n \rangle$:

$$S(n, N-n) = S_{\max} - \frac{k}{2} \left(\frac{1}{\langle n \rangle} + \frac{1}{N - \langle n \rangle} \right) (\Delta n)^2. \quad (8.13)$$

Поскольку вероятность состояния $W \sim G \sim \exp(S/k)$, то при $v \ll V$, $n \ll N$ вероятность флуктуации имеет гауссово распределение:

$$\frac{W(\Delta n)}{W(0)} = \exp \left(- \frac{(\Delta n)^2}{2 \langle n \rangle} \right). \quad (8.14)$$

Отсюда для среднеквадратичной флуктуации числа частиц получаем известную формулу $\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle$.

8.3. Флуктуации объема

Пусть часть газа, имеющая объем V_1 , отделена от остального газа поршнем. Для простоты считаем, что поршень может совершать только одномерные движения (вдоль оси x). Трением при движении поршня пренебрегаем, а стенки сосуда и поршень считаем идеально теплопроводящими. Таким образом, мы имеем дело с изотермическим процессом.

В состоянии равновесия давление в левой (P_1) и правой (P_2) частях сосуда одинаково и равно P_0 . При смещении поршня на x объем левой части сосуда изменится на $\Delta V_1 = + Sx$, а объем правой части – на $\Delta V_2 = - Sx$, где S – площадь поршня. Соответственно, давление в обеих частях изменится и составит:

$$P_1 = P_0 + \Delta P_1, \quad P_2 = P_0 + \Delta P_2, \quad (8.15)$$

$$\Delta P_1 = \left(\frac{\partial P_1}{\partial x} \right)_T x = \left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_T Sx, \quad \Delta P_2 = \left(\frac{\partial P_2}{\partial x} \right)_T x = - \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right)_T Sx. \quad (8.16)$$

В результате возникает сила, стремящаяся вернуть поршень в начальное положение:

$$F = ((P_0 + \Delta P_1) - (P_0 + \Delta P_2))S = S^2 \left(\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right)_T \right) x. \quad (8.17)$$

Перепишывая последнее выражение в виде $F = \alpha x^2$, находим выражение для эффективной жесткости:

$$\alpha = -S^2 \left(\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right)_T \right). \quad (8.18)$$

При смещении на x поршень приобретает потенциальную энергию $U = \alpha x^2/2$. По теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

$$\langle U \rangle = (\alpha/2) \langle x^2 \rangle = \left(\frac{1}{2} \right) kT \quad \text{или} \quad \langle x^2 \rangle = kT/\alpha. \quad (8.19)$$

Поэтому среднеквадратичная флуктуация объема равна:

$$\langle \Delta V^2 \rangle = S^2 \langle x^2 \rangle = S^2 (kT/\alpha). \quad (8.20)$$

Наконец, подставляя сюда выражение для жесткости, находим:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = - \frac{kT}{\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right)_T}. \quad (8.21)$$

При $V_1 \ll V_2$ давление в правой части сосуда меняется незначительно по сравнению с давлением в левой части, т.е.

$$\left| \left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_T \right| \gg \left| \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right)_T \right|. \quad (8.22)$$

Поэтому формула для флуктуации объема принимает вид:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = - \frac{kT}{(\partial P_1 / \partial V_1)_T} = -kT \left(\frac{\partial V_1}{\partial P_1} \right)_T. \quad (8.23)$$

В частном случае идеального газа $P_1 = N_1 kT / V_1$, $P_2 = N_2 kT / V_2$. Подстановка этих выражений в полученные для флуктуаций формулы дает:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = (N_1 / V_1^2 + N_2 / V_2^2)^{-1}. \quad (8.24)$$

Поскольку в состоянии равновесия $N_1 / V_1 = N_2 / V_2$, то из последней формулы следует

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{1}{N_1} \frac{V_1^2}{1 + V_1 / V_2}. \quad (8.25)$$

Если объем выделенной подсистемы мал, $V_1 \ll V_2$, то получаем:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{V_1^2}{N_1}, \quad \delta_V = \frac{\sqrt{\langle (\Delta V)^2 \rangle}}{V_1} = \frac{1}{\sqrt{N_1}}. \quad (8.26)$$

8.4. Флуктуации температуры в заданном объеме

Пусть подсистема отделена от внешней среды жесткой теплопроводящей оболочкой. Известно, что дисперсия энергии подсистемы дается формулой:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 (\partial \langle E \rangle / \partial T), \quad (8.27)$$

где $\langle E \rangle$ – средняя энергия подсистемы. При фиксированном объеме $V = \text{const}$ величина $\partial \langle E \rangle / \partial T$ имеет смысл теплоемкости C_V подсистемы, так что полученную формулу можно переписать в виде:

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C_V. \quad (8.28)$$

Пусть в результате случайных процессов в подсистему поступило некоторое количество теплоты δQ . В результате температура системы изменилась на $\Delta T = \delta Q / C_V$. сюда следует

$$\langle (\Delta T)_V^2 \rangle = \frac{\langle (\delta Q)^2 \rangle}{C_V^2}. \quad (8.29)$$

Величину $\langle (\delta Q)^2 \rangle^{1/2}$ можно рассматривать как среднеквадратичную флуктуацию энергии подсистемы, т. е. $\langle (\delta Q)^2 \rangle = \langle (\Delta E)^2 \rangle$. В результате приходим к выражению для флуктуации температуры:

$$\langle (\Delta T)_V^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta E)^2 \rangle}{C_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}. \quad (8.30)$$

Контрольные вопросы

1. Что такое статистические флуктуации?
2. Поясните, какие характеристики являются мерой флуктуаций.
3. Объясните, почему малы вероятности больших флуктуаций.
4. Оцените флуктуации числа частиц в выделенном объеме.
5. Оцените флуктуации объема.
6. Оцените флуктуации температуры в заданном объеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика: учебное пособие / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977. – 552 с.
2. Иродов, И.Е. Физика макросистем. Основные законы: учебное пособие для вузов / И.Е. Иродов. – М.: Лаборатория Базовых знаний, 2001. – 200 с.
3. Суханов, А.Д. Фундаментальный курс физики. Том IV. Статистическая физика / А.Д. Суханов. – М.: Агар, 2004. – 560 с.
4. Зайцев, Р.О. Введение в современную статистическую физику: курс лекций / Р.О. Зайцев. – М.: Книжный дом «Либроком», 2016. – 504 с.
5. Щеголев, И.Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики: учебное пособие / И.Ф. Щеголев. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 208 с.
6. Кириченко, Н.А. Термодинамика, статистическая физика и молекулярная физика: учебное пособие / Н.А. Кириченко. – М.: Физматкнига, 2005. – 176 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные физические постоянные

Постоянная Больцмана	$k_B = 1,38049 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная Планка	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Элементарный заряд	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Число Авогадро	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса электрона	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса протона	$m_p = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса нейтрона	$m_n = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Радиус Бора	$a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Магнетон Бора	$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А}\cdot\text{м}^2$
Ядерный магнетон	$\mu_N = 0,51 \cdot 10^{-27} \text{ А}\cdot\text{м}^2$
Газовая постоянная	$R = 8,31 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$
Скорость света в вакууме	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Гравитационная постоянная	$G = 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ Н}\cdot\text{м}^3/(\text{кг}^2)$
Ускорение свободного падения на экваторе	$g = 9,78 \text{ м/с}^2$
Постоянная Стефана– Больцмана	$b = \lambda_{\max} T = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}\cdot\text{К}$
Постоянная Вина	$\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ $1/4\pi\epsilon_0 = 9 \cdot 10^9 \text{ м/Ф}$
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$ $\mu_0/4\pi = 10^{-7} \text{ Гн/м}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО	5
1.1. Предмет статистической физики. Термодинамический и статистический методы исследования. Макро- и микросостояния. Термодинамическое равновесие. Локальное равновесие. Нулевой закон термодинамики. Релаксация и время релаксации. Термодинамические контакты систем	5
1.2. Микросостояния в классической механике. Фазовое пространство. Функция статистического распределения. Статистический ансамбль. Уравнение Лиувилля	7
1.3. Матрица плотности. Уравнение Лиувилля-Неймана	9
ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ СИСТЕМ	13
2.1. Средние значения физических величин. Статистический ансамбль. Эргодическая гипотеза. Статистическая независимость систем	13
2.2. Дисперсия, среднеквадратичная и относительная флуктуации физических величин	14
2.3. Интегралы движения замкнутой системы и функция распределения	16
2.4. Термодинамические потенциалы	17
ГЛАВА 3. МИКРОКАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ	22
3.1. Микроканоническое распределение. Основные постулаты статистической физики. Статистический вес макросостояния. Статистическое определение энтропии. Формула Больцмана	22
3.2. Свойства энтропии	26
3.3. Принцип возрастания энтропии. Различные формулировки второго начала термодинамики	29
3.4. Третье начало термодинамики: Теорема Нернста	31
ГЛАВА 4. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ	33
4.1. Каноническое распределение (КР) и статистическая сумма	33
4.2. Вырожденный спектр энергии	36
4.3. Энергия, энтропия и термодинамический потенциал	37
4.4. Двухуровневая спиновая система	40

ГЛАВА 5. БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ	45
5.1. Большое каноническое распределение (БКР). Большая каноническая сумма	45
5.2. Число частиц, энергия, энтропия и канонический потенциал	48
5.3. Статистические распределения (Выводы)	51
5.4. Распределение Максвелла	53
 ГЛАВА 6. КВАНТОВЫЕ СТАТИСТИКИ	56
6.1. Принцип тождественности частиц	56
6.2. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна	57
6.3. Критерий вырождения	60
 ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВЫХ СТАТИСТИК	63
7.1. Общие свойства квантовых газов	63
7.2. Вырожденный электронный газ	64
7.3. Явление конденсации в вырожденном Бозе-газе	70
 ГЛАВА 8. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ФЛУКТУАЦИЙ	74
8.1. Мера флуктуаций	74
8.2. Флуктуации числа частиц идеального газа в выделенном объеме	75
8.3. Флуктуации объема	76
8.4. Флуктуации температуры в заданном объеме	78
 ЛИТЕРАТУРА	80
ПРИЛОЖЕНИЕ	81

Учебное издание

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Учебное пособие

Составители: **Матухин Вадим Леонидович,**
Шмидт Екатерина Вадимовна

Кафедра физики КГЭУ

Редактор издательского отдела *М.М. Надыршина*
Компьютерная верстка *Т.И. Лунченкова*

Подписано в печать 26.04.2018.

Формат 60×84/16. Бумага «Business». Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.

Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 2,8. Тираж 500 экз. Заказ № 188/эл.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, Казань, Красносельская, 51