

Г.Л.Коткин

ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Пособие предназначено для студентов физических факультетов университетов. Содержание соответствует курсу “Статистическая физика и основы физической кинетики”.

Рецензент — доктор физ.-мат. наук Колоколов Игорь Валентинович.

Содержание

Предисловие	6
I Статистическая физика	8
1 Статистические распределения	8
1.1 Статистический вес состояния	8
1.2 Микроканоническое распределение	9
1.3 Энтропия и температура	13
1.4 Работа при постоянной энтропии	17
1.5 Каноническое распределение	20
1.6 Усреднение по времени и по ансамблю	26
2 Больцмановский идеальный газ	27
2.1 Распределение Максвелла	28
2.2 Термодинамические функции идеального газа	32
2.3 Теплоемкость двухатомного газа	33
2.4 Отсутствие магнетизма классического газа. Диамагнетизм Ландау	36
3 Большое каноническое распределение Гиббса	37
3.1 Некоторые условия равновесия	37
3.2 Большое каноническое распределение	40
3.3 Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии . .	42
4 Химическое равновесие	43
4.1 Степень ионизации газа	43
4.2 Закон действующих масс	45
4.3 Тепловой эффект реакции	47
5 О компьютерном моделировании	48
5.1 Задача о компьютерном газе бильярдных шаров	48
5.1.1 Распределение шаров по скоростям	48
5.2 Распределение по координатам	52
5.2.1 Шары на просторном столе.	52
5.2.2 Шары в пенале	53
5.2.3 Циклические граничные условия	59
5.3 Статистическое моделирование	60

6	Закон Нернста	61
7	Квантовые газы	62
7.1	Идеальный ферми-газ	63
7.2	Ферми-газ при $T=0$	64
7.3	Вычисление интеграла с $f(\varepsilon)$	67
7.4	Теплоемкость вырожденного электронного газа	68
7.5	Полупроводники	71
7.6	Идеальный бозе-газ	74
7.7	Конденсация Бозе-Эйнштейна	75
7.8	Газ фотонов	78
7.9	Теплоемкость твердого тела	81
7.10	Тепловое расширение твердых тел	83
7.11	Силы притяжения между нейтральными проводниками (силы Казимира)	86
8	Неидеальные газы	91
8.1	Вириальный коэффициент	91
8.2	Газ Ван-дер-Ваальса. Фазовый переход.	94
8.3	Учет взаимодействия в плазме	96
8.4	Пространственная дисперсия диэлектрической проницае- мости плазмы (в электростатических задачах)	100
9	Фазовые переходы	102
9.1	Фазовые переходы первого рода	102
9.2	Фазовые переходы второго рода	104
9.3	Теория Вейсса	104
9.4	Модель Изинга	107
9.5	Теория Ландау фазовых переходов второго рода	114
9.6	Критические индексы	116
10	Флуктуации	117
10.1	Квазистационарные флуктуации	117
10.2	Флуктуации числа частиц	119
10.3	Рассеяние света	122
10.4	Дублет Мандельштама – Бриллюена	124
10.5	Флуктуации параметра порядка	126
11	Броуновское движение	130
11.1	Корреляционная функция скоростей и диффузия	130
11.2	Корреляционная функция случайных сил	133

12 Зависимость флуктуаций от времени	136
12.1 Флуктуации в электрических цепях	136
12.2 Спектральное разложение флуктуаций	137
12.3 Пример применения формулы Найквиста	140
 II Физическая кинетика	 141
13 Уравнение диффузии	142
 14 Физическая кинетика с кинетическим уравнением	 144
14.1 Кинетическое уравнение	144
14.2 Ленгмюровские колебания плазмы	147
14.3 Затухание Ландау	150
14.4 Интеграл столкновений	153
14.5 Уравнения гидродинамики	155
14.6 <i>H</i> -теорема Больцмана	156
14.7 Кинетическое уравнение для электронов в металле	159
14.8 Теплопроводность электронного газа	163
14.9 Термоэлектрические эффекты	165
14.10 Квантовое кинетическое уравнение	166

Предисловие

Имеются хорошие и достаточно полные учебники по статистической физике. Смысл этого издания, прежде всего, в компактном изложении материала. Есть несколько вопросов, относительно которых я затруднился бы указать литературный источник, может быть, его и не существует.

В пособии до некоторой степени сохранился стиль лекций, в частности, ориентация на студентов физфака НГУ. Впрочем, отличия от стандартных программ невелики. Подразумевается, что в курсе “молекулярная физика” студент познакомился с основными понятиями термодинамики, максвелловским распределением по скоростям молекул в газе, имеет представление о таких явлениях, как диффузия, вязкость, теплопроводность.

Из занятий в компьютерном практикуме “Моделирование физических явлений” студент знаком с задачей о случайных блужданиях, знает о фактической необратимости движения системы абсолютно упругих шаров на идеальном бильярде. Это, пожалуй, единственная особенность лекций, связанная пока что только с Новосибирским университетом.

Для нормального усвоения материала лучше всего проходить нормальный цикл занятий, включающий посещение лекций, работу на семинарах и своевременную сдачу “заданий”. Поясню свою мысль примером. Скажем, на лекции рассказывается, как найти автокорреляционную функцию зарядов в RC -цепочке. На семинаре решаются задачи об автокорреляционной функции токов в той же цепочке (несколько более “хитрая”), о дробовом эффекте. В задании — задача о шумах в цепи с сопротивлениями, имеющими разные температуры, или в какой-то цепи посложнее. Получается ряд “ступенек”, не очень простых, но в общем-то доступных. Таким образом, обращаясь к не простой теме раз пять ¹, можно ее хорошо освоить, не теряя к ней интереса.

За основу пособия, первоначально изданного на ротапринте НГУ, был взят конспект лекций, записанный студентом Алексеем Васильевым. Разумеется, текст заметно переделан, а объем “лекций” несколько вырос. Прежде всего, добавлены задачи, предназначенные для решения на семинарах, некоторые — с решениями. (Подразумевается, что постановка и решение задач сопровождаются комментариями преподавателя.) Кроме того, в текст включены вопросы, которые читались в одни годы и не читались в другие, и даже раздел, который вообще ни разу не читался (про движение компьютерных шаров в пенале).

¹Предполагается сдача задания со второго “захода”.

В лекциях затронуты также вопросы, относящиеся к физической кинетике. Поскольку объем этих глав невелик, нецелесообразно было выносить упоминание о них в заглавие книги.

Часть I

Статистическая физика

1 Статистические распределения

Статистическая физика изучает макроскопические свойства тел, основываясь на микроскопических.

Как и в задачах термодинамики, мы будем рассматривать достаточно медленные, равновесные процессы.

Любые термодинамические свойства вещества (в качестве примера выберем газ) можно определить, если мы знаем его уравнение состояния $P = P(T, V)$ и теплоемкость $C_V = C_V(T, V)$. Для этого достаточно использовать известное из термодинамики соотношение $dE = TdS - PdV$.

Зависимости $P(T, V)$ и $C_V(T, V)$ могут быть взяты из опыта либо рассчитаны. Расчет их и есть одна из задач статистической физики.

Другие задачи статистической физики — определение функций распределения, изучение флуктуаций и т.п.

1.1 Статистический вес состояния

Мы рассматриваем системы, содержащие очень много частиц (в 1 см^3 газа $\sim 10^{19}$ молекул) и имеющие поэтому очень много степеней свободы.

Для начала займемся замкнутыми системами.

Будем различать разные способы описания системы: микроскопическое и макроскопическое описания.

Начнем с микроскопического описания. Если бы можно было считать систему идеально изолированной, то можно было бы принять, что она находится в стационарном квантовомеханическом состоянии. Такое состояние задается огромным количеством квантовых чисел, равным числу степеней свободы. (В случае применимости классической механики состояние задается координатами и компонентами импульса каждой частицы). Это очень громоздкое описание, которое не может быть сделано реально и не могло бы быть использовано. Волновая функция такого состояния $\psi = \psi_{E,k}(q)$, где q обозначает совокупность координат системы, E — энергию состояния, а k — остальные квантовые числа, столь же громоздка и неудобна.

Макроскопическое описание состоит в том, что система характери-

зуются некоторым не слишком большим числом параметров. Это могут быть, например, энергия системы, ее объем, температура. Может быть, например, и функция распределения плотности газа по высоте, которая определяется, скажем, тысячей значений плотности при разных высотах (что все еще очень мало по сравнению с числом степеней свободы). Очевидно, макроскопическое описание состояния является более “грубым”, но именно так состояние системы задается реально.

Каждое макросостояние может быть реализовано с помощью множества разных микросостояний.

Статистическим весом Γ макросостояния называется количество микросостояний, которые отвечают этому макросостоянию. $\Gamma = \Gamma(E, x)$, где E — энергия, x — остальные макроскопические параметры ².

Абсолютно замкнутых систем не существует, какое-то внешнее влияние всегда есть. Тем не менее можно принять, что взаимодействие с окружающими телами достаточно мало, чтобы считать энергию определенной с высокой степенью точности. Однако считать, что рассматриваемая система находится в определенном стационарном микросостоянии, нельзя. Волновая функция большой системы, включающей как рассматриваемую “замкнутую”, так и окружающие тела, зависит также и от координат частиц окружающих тел Q : $\psi = \psi(q, Q, t)$. Сама же по себе “замкнутая” система просто не имеет волновой функции.³ Вероятность того, что она находится в состоянии (E, k) , равна

$$\left| \int \psi_{E,k}^*(q) \psi(q, Q, t) dQ dq \right|^2.$$

В общем случае у нас довольно мало сведений об этих вероятностях. Ниже будет принято простейшее предположение, что за достаточно большое время происходит полное “перемешивание” всех микросостояний.

1.2 Микроканоническое распределение

Мы примем далее, что для замкнутой системы все микросостояния с заданной энергией равновероятны⁴. Это утверждение можно рас-

²Речь идет все время о системах, которые поддерживаются в заданных условиях достаточно долго и успели прийти к равновесному состоянию. При этом, естественно, подразумевается, что системы ограничены в пространстве, так что энергетический спектр дискретный. В случае применимости классической механики подсчет числа состояний производится с использованием квазиклассического приближения.

³Состояние такой системы описывается *матрицей плотности*. Знакомство с матрицей плотности мы отложим до последнего раздела курса, где ее применение станет необходимо.

⁴Такой подход придумал Л. Больцман.

смаатривать как основной постулат статистической физики. Его можно обосновывать теоретически (в исключительных случаях это удастся), а можно проверять, сравнивая с экспериментом более или менее отдаленные следствия этого утверждения. Эксперимент подтверждает его. Такое распределение вероятностей состояний называют *микроканоническим* ⁵.

Замечательно, что этот постулат оказывается часто справедлив и для систем с малым числом частиц (например, для компьютерного газа, состоящего из нескольких шаров). Разумеется, при этом речь может идти только об усредненном за значительное время распределении.

Можно записать микроканоническое распределение для замкнутой системы таким образом:

$$w_k = \begin{cases} 1/\Gamma & \text{при } E_k \in (E, E + \Delta E) \\ 0 & \text{при } E_k \notin (E, E + \Delta E) \end{cases}$$

— вероятность того, что система находится в любом из микросостояний с энергией E_k , лежащей в интервале от E до $E + \Delta E$, равна $1/\Gamma$:

Если выбрать ΔE порядка энергии молекулы, то этого более чем достаточно для наших целей, ибо макроскопическую систему, энергия которой зафиксирована и с худшей относительной точностью, чем $1/N$, где N — число молекул, можно считать замкнутой.

Если принять, что точность, с которой определяется энергия микросостояния, не выше, чем ΔE , то это же распределение вероятностей можно переписать так:

$$w(E, k) = A\delta(E - E_k),$$

(здесь A -нормировочная постоянная).

Если система классическая, то согласно микроканоническому распределению вероятность dw того, что система окажется в определенной области фазового пространства $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$, равна

$$dw = A'\delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E)d\mathbf{p}d\mathbf{q}, \quad \text{где } d\mathbf{p}d\mathbf{q} = dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s,$$

где s — число степеней свободы, $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ — гамильтониан системы. (Вероятность реализации одного квантового состояния умножена на число квантовых состояний в указанной области фазового пространства, которое согласно квазиклассическому приближению равно $d\mathbf{p}d\mathbf{q}/(2\pi\hbar)^s$).

Обычно число состояний очень быстро растет с энергией.

⁵Иногда речь должна идти о состояниях не только с заданной энергией, но, например, и с заданным моментом импульса, — если рассматривается система, для которой момент импульса заведомо является интегралом движения, скажем, газ внутри гладкой сферы.

Рассмотрим пример — идеальный газ, содержащий N частиц. В пространстве импульсов $p_{1x}, p_{1y}, \dots, p_{Nz}$ точки с заданной энергией $E = \sum p^2/2m$ лежат на сфере радиуса $\sqrt{2mE}$. Число состояний определяется площадью сферы.⁶ Поэтому $\Gamma \propto E^{\frac{3N}{2}-1}$.

Время установления равновесия (называемое временем релаксации) обычно довольно велико. Система может находиться в неполном равновесии (при котором, скажем, температуры разных ее частей различны). Такая возможность обеспечивается тем, что время релаксации к такому *частичному* равновесию гораздо меньше. Частичное равновесие системы можно характеризовать значениями каких-то параметров x .

Важно подчеркнуть, что различие в величине статистических весов для состояний, близких к равновесию и далеких от него, настолько велико, что фактически процесс установления равновесия (который можно описывать как изменение параметров x) идет почти все время в сторону возрастания величины $\Gamma(x)$. В конце концов реализуется наиболее вероятное состояние⁷.

Задачи⁸

1. Найти сумму энергий идеального газа под поршнем в стоящем вертикально цилиндре и потенциальной энергии поршня.

Найти теплоемкость столба атмосферы.

2. Из сосуда откачан воздух. Приоткрыв на короткое время кран, сосуд заполняют атмосферным воздухом. Какой будет температура вошедшего в сосуд воздуха, если теплообмен со стенками сосуда не успевает произойти. Каким будет давление воздуха в сосуде, когда температура его за счет теплообмена сравняется с температурой атмосферного воздуха?

3. Сравнить теплоемкость шарика, лежащего на столе, с теплоемкостью такого же шарика, подвешенного за верхнюю точку.

⁶Точнее, для определения числа состояний нужно в качестве объема в импульсном пространстве взять объем сферического слоя малой толщины $\propto \Delta E$. Далее (в конце раздела 5.1) мы еще вернемся к определению Γ и покажем, что зависимость от ΔE фактически отсутствует, а $\Gamma = A E^{\frac{3N}{2}} V^N$. Впрочем, еще раньше мы увидим, что это уточнение при больших N несущественно.

⁷Все-таки малые отклонения от самого вероятного состояния возможны. Теория таких отклонений (флуктуаций) будет рассматриваться позже.

⁸Здесь, в порядке исключения, приведены задачи, не относящиеся непосредственно к теме лекции, но полезные для “восстановления формы”, т.к. кое-что из курса молекулярной физики нужно вспомнить.

4. Конденсатор емкости C заполнен диэлектриком, диэлектрическая проницаемость которого зависит от температуры: $\varepsilon(T)$. Один раз конденсатор присоединен к источнику напряжения U , а другой раз — заряжен и отключен от источника. Найти разность значений теплоемкости конденсатора в этих двух случаях, $c_Q - c_U$.

5. Найти диэлектрическую проницаемость газа свободных диполей в пределе высоких температур.

Конденсатор заполнен диэлектриком, для которого $\varepsilon = 1 + A/T$. Найти энергию конденсатора, заряженного до напряжения U .

6. Тонкая диэлектрическая пластинка находится в большом плоском конденсаторе. Конденсатор медленно заряжают, так что в нём возникает электрическое поле \mathcal{E} . На сколько изменится температура пластинки, если считать её теплоизолированной? Диэлектрическая проницаемость пластинки равна $\varepsilon(T)$, теплоёмкость в расчёте на единицу объёма — C . Изменение температуры можно считать малым.

Рассмотреть случаи, когда пластинка расположена параллельно пластинам и перпендикулярно им.

7. Диэлектрический шар находится в большом плоском конденсаторе. Конденсатор медленно заряжают, так что в нём возникает электрическое поле \mathcal{E} . На сколько изменится температура шара, если считать его теплоизолированным? Диэлектрическая проницаемость шара равна $\varepsilon(T)$, теплоёмкость в расчёте на единицу объёма — C . Изменение температуры можно считать малым.

8. Найти форму энергетического спектра электронов при β -распаде атомного ядра (${}^Z_A \rightarrow {}^{Z+1}_A + e + \bar{\nu}$), считая, что все квантовые состояния системы электрон+антинейтрино при заданной их суммарной энергии ($\varepsilon_e + \varepsilon_{\bar{\nu}} = E$) равновероятны⁹. Энергией отдачи ядра можно пренебречь.

Как изменился бы жесткий край спектра (при $\varepsilon_e \approx E$), если бы масса нейтрино не была равна нулю?

⁹Это предположение справедливо с высокой степенью точности. Разумеется, причина этого не в упоминавшемся выше “перемешивании”, а в особенностях β -распада. Эта задача приведена здесь как пример эффективного использования важного для нас представления о статистическом весе.

1.3 Энтропия и температура

Статистический вес Γ очень сильно меняется с энергией, поэтому удобнее рассматривать величину $S = \ln \Gamma$, которая изменяется гораздо более плавно. Будем называть эту величину энтропией. Впоследствии окажется, что это та самая энтропия, которая определяется в термодинамике.

Если система состоит из нескольких частей, взаимодействие между которыми можно не принимать во внимание, то статистический вес системы равен произведению статистических весов ее частей:

$$\Gamma(E_1 + E_2, x_1, x_2) = \Gamma_1(E_1, x_1) \cdot \Gamma_2(E_2, x_2).$$

Энтропия

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 = \ln \Gamma_1, \quad S_2 = \ln \Gamma_2$$

оказывается величиной аддитивной, что составляет еще одно удобство при использовании ее вместо статистического веса.

По мере приближения от частичного равновесия, характеризуемого значениями параметров x , к полному величина Γ и S возрастают, а в равновесном состоянии имеют максимум как функции x . Параметр x принимает значение, определяемое условием $\partial S / \partial x = 0$.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей, между которыми есть тепловой контакт. Роль параметра x играет энергия одной из частей E_1 . Энергия второй части $E_2 = E - E_1$ при этом не является независимым параметром. Энтропия системы при заданном значении E_1 (т.е. при частичном равновесии)

$$S(E, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Энергия передается от одной системы к другой посредством теплообмена:

$$dE_1 = \delta Q = -dE_2$$

Условие равновесия $\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0$ дает

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0.$$

Вводим обозначение

$$\beta_i = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}, \quad i = 1, 2$$

и получаем условие равновесия $\beta_1 = \beta_2$.

Изменение параметра E_1 означает в рассматриваемом случае передачу тепла от одной части системы к другой. Осуществляется переход к состоянию с большей энтропией системы, т.е. $dS \geq 0$:

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 = (\beta_1 - \beta_2) \delta Q \geq 0. \quad (1)$$

Если $\beta_1 > \beta_2$, то $\delta Q > 0$, если $\beta_1 < \beta_2$, то $\delta Q < 0$, т.е. тепло передается к той части системы, у которой больше величина β . Таким образом, соотношение величин β для разных частей определяет направление потоков тепла, а равновесию отвечает равенство значений β . Именно такую роль, как известно, играет температура (только бóльшим значениям β соответствуют меньшие значения T).

Условие $\beta_1(E_1) = \beta_2(E - E_1)$ определяет значения энергий $E_1 = E_{10}$ и $E_2 = E_{20}$, отвечающие равновесию.

Как выражается при условии равновесия энтропия полной системы через энтропии ее частей? Статистический вес состояния с энергией E

$$\Gamma(E) = \sum_{E_1} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1), \quad (*)$$

где суммирование ведется по всем существенно различным значениям E_1 . Число слагаемых можно оценить как $E/\Delta E$, где ΔE — точность определения энергии. Взяв $E/\Delta E \approx N$, мы, скорее всего, несколько завысим число слагаемых. Сумма в правой части (*) лежит в пределах, которые выражаются через наибольшее слагаемое:

$$\Gamma_1(E_{10}) \Gamma_2(E_{20}) < \Gamma(E) < \frac{E}{\Delta E} \Gamma_1(E_{10}) \Gamma_2(E_{20}).$$

Энтропия же оказывается в пределах

$$S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}) < S(E) < S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}) + \ln \left(\frac{E}{\Delta E} \right).$$

Пренебрегая слагаемым $\sim \ln N$, получаем окончательно

$$S(E) = S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}).$$

Рассмотренный нами процесс установления теплового равновесия между частями системы является, как говорят, неравновесным. Равновесный (иногда говорят *квазистационарный, обратимый*) процесс нагревания

или охлаждения части “1” системы можно провести, медленно нагревая или охлаждая состоящую с ней в тепловом контакте часть “2”, например, за счет совершаемой над ней работы. Скоростью такого процесса можно управлять, можно и обращать его вспять (в отличие от скорости и направления процесса установления равновесия). Энергия, получаемая при этом частью “1”, $dE_1 = dS_1/\beta_1$, представляет собой теплоту и выражается в термодинамике как $\delta Q = T_1 dS_1$.

Естественно отождествить введенные выше величины S и $1/\beta$ с термодинамическими энтропией и температурой ¹⁰.

Чтобы убедиться в правильности именно такого выбора связи между величинами β и T , рассмотрим пример — идеальный газ. Для идеального газа

$$\Gamma = A E^{\frac{3N}{2}}; \quad S = \frac{3N}{2} \ln E + S_0; \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2E}; \quad E = \frac{3}{2} NT,$$

($S_0 = \ln A$ не зависит от энергии). Итак, для идеального газа определение температуры подтверждается и этого уже, в принципе, достаточно.

Еще один пример : совокупность N одинаковых “двухуровневых” частиц. Фактически речь идет о таком случае, когда можно выделить степени свободы частиц, отвечающие паре уровней энергии и слабо связанные с остальными степенями свободы тела, так что переход к равновесию для одних лишь этих степеней свободы происходит гораздо быстрее, чем установление полного равновесия. Именно такое частичное равновесие мы и рассматриваем. К такому случаю относится, в частности, разреженный газ (или “раствор” в твердом теле или жидкости) частиц со спином $\frac{1}{2}$, находящийся в магнитном поле.

Примем уровни энергии частиц равными 0 и ε . Пусть система имеет энергию E . $L = E/\varepsilon$ порций энергии распределяются между N частицами. Число способов, какими это можно сделать, и определяет статистический вес:

$$\Gamma = C_N^L = \frac{N!}{L!(N-L)!}; \quad S = \ln \Gamma;$$

Имея в виду, что числа N и L очень большие, будем далее пользоваться приближенной формулой $\frac{d}{dL} \ln L! = \ln L$. Связь температуры с энергией

¹⁰ Это температура, измеренная в энергетических единицах; для перехода к температуре \tilde{T} , выраженной в градусах, нужно во всех формулах сделать замену $T \rightarrow k_B \tilde{T}$, где k_B — постоянная Больцмана ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $(1/11600)$ эВ/К) и ввести размерную энтропию: $\tilde{S} = k_B S$. \tilde{S} измеряется в Дж/К.

Условие равновесия при тепловом контакте и направлении потока теплоты можно было бы задавать с помощью любой монотонно убывающей функции величины β . Эта функция должна, очевидно, быть универсальной для всех тел.

системы определяется равенством

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial L} \ln \frac{N!}{L!(N-L)!} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{N-L}{L};$$

Отсюда

$$\frac{L}{N-L} = e^{-\varepsilon/T}; \quad (1)$$

L — число частиц на верхнем уровне, $N-L$ — на нижнем, так что мы получили известное соотношение Больцмана.

Найдем энергию и теплоемкость рассматриваемой системы частиц.

$$E = \varepsilon L = \frac{N\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} + 1}; \quad C = \frac{dE}{dT} = \frac{N \cdot e^{\varepsilon/T}}{(1 + e^{\varepsilon/T})^2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{T^2}.$$

Теплоемкость обращается в нуль как при малых температурах (“в обращении” слишком малые порции энергии), так и при очень больших (населенности обоих уровней уже сравнялись). При $T \approx 0,42 \varepsilon$ теплоемкость достигает максимального значения $C \approx 0,44 N$.

Если можно не учитывать связь с другими степенями свободы, то вполне приемлемы и отрицательные значения T .

Важный пример реализации отрицательных температур — инверсная заселенность уровней энергии в лазере.

При контакте с термостатом система с отрицательной температурой отдает тепло, а температура ее понижается (растет по модулю), пока не сравняется с температурой термостата, пройдя через значение $T = -\infty$. Таким образом, система с отрицательной температурой должна рассматриваться не как “холодная”, а наоборот, как более горячая, чем любое тело с $T > 0$.

При таком “остывании” тела с исходной отрицательной температурой величина $\beta = 1/T$ изменяется без скачков¹¹.

ЗАДАЧИ.

1. Цепочка состоит из N звеньев длины a . Каждое звено может свободно поворачиваться, ориентируясь по или против оси x . Один конец

¹¹Заметим, что в теории информации используется понятие, родственное понятию энтропии, а именно *количество информации*, определяемое как $I = -\log_2 w$, где w — вероятность данного сообщения. В простейшем случае, когда нет никакой предварительной информации, запись длиной L битов (двоичных разрядов) может содержать $G = 2^L$ различных сообщений, вероятность определенного сообщения $w = 1/G$, а количество информации в конкретном сообщении $I = -\log_2 w = L$ равно количеству битов в его записи. Близость понятий “энтропия” и “количество информации” позволяет понять, между прочим, механизм роста энтропии замкнутой системы, в которой “работает” демон Максвелла.

цепочки закреплен, к другому подвешен груз f . Найти зависимость среднего значения длины цепочки от температуры. (Это примитивная модель молекулы каучука. Она “улавливает” необычную зависимость длины молекул от температуры).

Для резины $(\frac{\partial V}{\partial T})_P < 0$. Найти знак величины $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$.

2. Для системы, состоящей из большого числа N одинаковых гармонических осцилляторов, найти статистический вес состояния с энергией $E = L\hbar\omega$ (отсчет энергии — от уровня нулевых колебаний). Найти зависимость теплоемкости системы от температуры.
3. Найти теплоемкость двухуровневой системы с сильно вырожденным верхним уровнем.
4. Газ находится в объёме V , в малой части которого V_1 имеется “потенциальная яма” глубины $-U_0$. Найти теплоемкость газа.

1.4 Работа при постоянной энтропии

Нами было получено первое слагаемое в соотношении

$$dE = TdS - PdV$$

Теперь займемся получением второго.

Мы рассматриваем систему, находящуюся в заданном объеме и в каких-то заданных внешних полях. Величинами полей, размером и формой заданного объема, может быть, какими-то еще параметрами определяются уровни энергии системы и ее квантовые состояния. Обозначим λ один из этих параметров. Мы будем называть его обобщенной термодинамической координатой. Изменение параметра λ приводит к изменению уровней энергии. Величину

$$dE_n = \Lambda_n d\lambda, \text{ где } \Lambda_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda},$$

можно рассматривать как элементарную работу, совершаемую над системой, находящейся в n -ом состоянии, при изменении координаты λ , а Λ_n — как соответствующую этой координате обобщенную силу. Для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, среднее значение обобщенной силы определяется, естественно, как

$$\Lambda = \langle \Lambda_n \rangle = \sum w_n \Lambda_n = \sum w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \sum w_n E_n \right)_S = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \lambda} \right)_S.$$

Вероятность w_n можно было внести под знак дифференцирования при постоянном значении энтропии, так как при этом условии постоянным остается и статистический вес Γ и обратная ему величина w_n .

Постоянство же энтропии в процессе изменения λ связано с тем, что выполнены условия равновесия. При таком изменении уровни энергии разных состояний изменяются по-разному, — какие-то возрастают, другие убывают. Например, при сжатии газа в цилиндре с поршнем, из-за столкновений с движущимся поршнем растут только компоненты скорости молекул, параллельные оси цилиндра. Однако тут же происходит обмен энергией в результате столкновений. Можно сказать для удобства рассуждений, что возрастает температура продольного по отношению к оси цилиндра движения, а вслед за тем — и поперечного. Поршень движется достаточно медленно, чтобы обе эти температуры оставались равны друг другу, что и обеспечивает постоянство энтропии. (Согласно (1) из раздела 1.3 $dS = 0$ при $\beta_1 = \beta_2$).

Итак, мы получили основное соотношение термодинамики

$$d\langle E \rangle = TdS + \Lambda d\lambda.$$

Если рассматривается несколько параметров, то в выражении для работы их вклады суммируются.

Легко проверить, что при $\lambda \equiv V \equiv L^3$ для газа обобщенная сила $\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -P$, где P — давление.

Пример 1. Идеальный газ, состоящий из N частиц находится в поле тяжести. Пусть $\lambda \equiv Nmg$. Энергия одной частицы может быть разбита на два слагаемых:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_z,$$

где ε_{\perp} не зависит от g , а $\varepsilon_z = mgz_{\max} = \frac{3}{2}mg\langle z \rangle$ — вклады в энергию частицы от горизонтального и вертикального движения.¹²

$$\varepsilon_z \propto (n_z g)^{2/3}; \quad \frac{1}{m} \cdot \frac{\partial \varepsilon_z}{\partial g} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_z}{mg} = \frac{2}{3} \cdot z_{\max}.$$

Вычислим Λ :

$$\Lambda = \frac{\partial}{\partial (Nmg)} \left(\sum w_n \sum_a (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_z) \right) =$$

¹²Используя квазиклассическое правило квантования, $\oint p_z dz = 2\pi\hbar(n_z + 3/4)$, (и отбрасывая несущественную здесь добавку $3/4$) получаем

$$\int_0^{z_{\max}} \sqrt{2m(\varepsilon_z - mgz)} dz = \pi\hbar n_z = \frac{2}{3}\sqrt{2gm}z_{\max}^{3/2};$$

$$= \frac{1}{N} \sum w_n \sum_a \frac{2}{3} z_{\max} = \frac{1}{N} \sum_a \sum w_n \langle z_n \rangle = \langle z \rangle.$$

Итак, обобщенная сила есть высота центра тяжести столба газа .

Пример 2. Газ частиц со спинами $\frac{1}{2}$ в магнитном поле. Энергия одной частицы $\varepsilon = -\mu_z \mathcal{H}$, где проекция момента на магнитное поле \mathcal{H} может принимать значения $\mu_z = \pm\mu$. (μ — магнитный момент частицы).

Энергия N частиц

$$E = - \sum_a \mu_z \mathcal{H} = -\mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mathcal{H},$$

где N_{\uparrow} и $N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$ — количества частиц, спины которых ориентированы по магнитному полю и против него. Постоянство статистического веса $\Gamma = C_N^{N_{\uparrow}}$ (и энтропии) означает постоянство величин N_{\uparrow} и N_{\downarrow} . Поэтому обобщенная термодинамическая сила, соответствующая величине магнитного поля, есть

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}} = -\mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\langle \mathcal{M} \rangle,$$

где \mathcal{M} — магнитный момент системы.

Найдем зависимость намагниченности $M = \mathcal{M}/V$ от температуры. Газ магнитных диполей отличается от двухуровневой системы, рассматривавшейся в предыдущем разделе, только началом отсчета энергии. Поэтому

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-2\mu\mathcal{H}/T} \quad (1)$$

и намагниченность

$$M = \frac{N\mu}{V} \frac{e^{\mu\mathcal{H}/T} - e^{-\mu\mathcal{H}/T}}{e^{\mu\mathcal{H}/T} + e^{-\mu\mathcal{H}/T}} = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th} \frac{\mu\mathcal{H}}{T}. \quad (2)$$

Магнитная восприимчивость

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right) \Big|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} = \frac{N\mu^2}{VT},$$

— эффект, называемый парамагнетизмом Паули.

Замечательной особенностью системы спинов является тот факт, что изменение величины магнитного поля при сохранении населенностей уровней равносильно изменению температуры системы, хотя бы никакого обмена энергией между спинами и не происходило. Можно сказать, что при

изменении величины однородного магнитного поля релаксация в системе спинов происходит мгновенно.¹³

На взаимодействии с такой системой спинов, охлаждающейся при уменьшении магнитного поля, основан, в частности, метод охлаждения вещества, содержащего парамагнитную примесь.

Изменив достаточно быстро направление поля на противоположное (но все-таки не слишком быстро, чтобы не сказались вихревые токи), можно получить и отрицательную температуру.

Все это возможно потому, что время выравнивания температур системы спинов (ядерных) и движения атомов (называемое временем спин-решеточной релаксации) бывает очень велико (до десятков минут).

При относительно медленном изменении магнитного поля происходит сразу же обмен энергией с движением атомов. При быстром — такой обмен не успевает происходить. Поэтому энтропия не изменяется либо при процессе быстром по отношению к времени спин-решеточной релаксации, либо при медленном.

В дальнейшем нам предстоит рассматривать макроскопические состояния тела, находящегося в контакте с другими телами, так что энергия его не является строго определенной. Определение энтропии тела, $S = \ln \Gamma(E)$, можно видоизменить так, чтобы оно годилось и для этого случая. Подставим $\Gamma = 1/w_k$: $S = -\ln w_k$, где w_k — вероятность одного (любого) состояния для замкнутого тела с энергией E . Определим теперь энтропию как $S = -\langle \ln w \rangle = -\sum w_k \ln w_k$, где суммирование производится по всем микроскопическим состояниям¹⁴. Для тела с фиксированной энергией все значения вероятностей доступных состояний одинаковы, так что усреднение ничего не меняет и определение совпадает с прежним. (Мы принимаем, что $w_k \ln w_k = 0$ при $w_k = 0$.)

1.5 Каноническое распределение

Пусть тело находится в термостате и может обмениваться с термостатом энергией только путем передачи тепла. (Работу исключаем, положив в простейшем случае $V = \text{const.}$) Поставим вопрос: какова вероятность w_k того, что тело окажется в заданном микросостоянии?

Обозначим энергию тела E , энергию термостата — E_0 . Тело и термостат образуют замкнутую систему. Ее энергия $E_{\text{полн}} = E_0 + E$ остается

¹³При изменении направления магнитного поля происходят гораздо более сложные явления.

¹⁴Именно такое определение энтропии было дано Больцманом (хотя буквально подобной формулы он не писал).

постоянной. Статистический вес состояния тела $\Gamma_k = 1$, а полный статистический вес системы $\Gamma_{\text{полн}} = \Gamma_0 \cdot \Gamma_k$ есть просто статистический вес термостата. Получили ответ:

$$w_k = A\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E).$$

Отметим, что с ростом энергии E вероятность состояния убывает. Удобно разложить по относительно малой величине E , но не статистический вес, так как $\Gamma(E)$ — слишком быстро изменяющаяся функция, а энтропию:

$$\begin{aligned} w_k &= A\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E) = Ae^{S_0(E_{\text{полн}} - E)}, \\ S_0(E_{\text{полн}} - E) &= S_0(E_{\text{полн}}) - E \frac{\partial S_0(E_{\text{полн}})}{\partial E_0} + \frac{E^2}{2} \frac{\partial^2 S_0}{\partial E_0^2} + \dots = \\ &= S_0(E_{\text{полн}}) - \frac{E}{T_0} - \frac{E^2}{2T_0^2 C_{V0}}. \end{aligned}$$

Здесь использованы равенства

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{C_V}.$$

C_{V0} — теплоемкость термостата, она пропорциональна числу частиц в термостате, т.е. очень велика, поэтому последнее слагаемое можно отбросить.

Тогда в разложении S_0 зависимость от E остается только во втором слагаемом и для вероятности получается

$$w_k = \frac{1}{Z} e^{-E/T_0}.$$

Здесь $Z = \sum e^{-E_k/T_0}$ (сумма по всем микросостояниям тела) — нормировочный множитель, который носит название *статистическая сумма*¹⁵. Замечательно, что в итоге единственным параметром, характеризующим термостат, оказалась его температура. Это каноническое распределение. Его же называют распределением Гиббса. Вопрос рассмотрен.

Другой вопрос: какова вероятность того, что тело имеет энергию E ?

Ответ: вероятность состояния надо умножить на число состояний с этой энергией $\Gamma(E)$:

$$W(E) = \Gamma(E) \cdot w_k = \Gamma(E) \cdot \frac{1}{Z} \cdot e^{-E/T_0} = \frac{1}{Z} e^{S(E) - E/T_0}.$$

¹⁵ Часто используют жаргонные выражения “статвес”, “статсумма”.

Здесь $\Gamma(E)$ резко растет с энергией (если рассматриваемое тело не слишком мало), а $w_k \propto e^{-E/T_0}$ — резко убывает.

Функция $W(E)$ “сосредоточена” в очень узком пике. Поэтому энергия тела с подавляющей вероятностью (“почти всегда”) оказывается в пределах этого пика. С высокой точностью можно считать, что наиболее вероятное значение энергии совпадает с ее средним значением, а энергия тела почти всегда равна $E = \langle E \rangle$. Чуть ниже мы определим ширину указанного пика.

Оказывается, что статистическая сумма

$$Z = \sum e^{-E_k/T} = \sum e^{-\beta E_k}$$

определяет все термодинамические свойства тела. В частности, среднее значение энергии тела в термостате

$$-\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \cdot \sum E_n e^{-\beta E_n} = \sum E_n w_n = \langle E \rangle;$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z, \quad \text{так как } d\beta = -\frac{dT}{T^2}.$$

Воспользуемся статистической суммой $Z(T)$ для вычисления полуширины распределения вероятностей по энергиям $\Delta E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$:

$$\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \sum E_n^2 e^{-\beta E_n} = \sum w_n E_n^2 = \langle E^2 \rangle;$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2;$$

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2.$$

В итоге

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = T^2 C_V.$$

Так как теплоемкость тела обычно пропорциональна числу N составляющих его атомов $C_V \propto N$, то $\Delta E \propto \sqrt{N}$, так что $\frac{\Delta E}{E} \propto 1/\sqrt{N} \ll 1$. Распределение вероятностей различных значений энергии $W(E)$, действительно, имеет очень острый максимум. Такова же оценка соответствующего отклонения значения температуры тела от наиболее вероятного: $\Delta T/T \propto 1/\sqrt{N}$ — флуктуации температуры тем больше, чем меньше тело.

Энтропия тела в термостате определяется как $S = -\langle \ln w_n \rangle$:

$$\begin{aligned} S &= -\sum w_n \ln w_n = -\sum \frac{e^{-E_n/T}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-E_n/T}}{Z} \right) = \\ &= -\sum w_n \left(-\frac{E_n}{T} - \ln Z \right) = \frac{\langle E \rangle}{T} + \ln Z. \end{aligned}$$

Отсюда

$$-T \ln Z = \langle E \rangle - TS = F(T, \lambda)$$

— это свободная энергия, причем выраженная через температуру и термодинамические координаты λ .

Проверим, что полный дифференциал

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial \lambda} d\lambda$$

равен $-SdT + \Lambda d\lambda$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= -\frac{\partial}{\partial T} T \ln Z = -\ln Z - T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{F}{T} - \frac{E}{T} = -S; \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= -T \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = -\frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum e^{-E_n(\lambda)/T} = \\ &= -\frac{T}{Z} \cdot \sum e^{-E_n/T} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right) = \sum w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right\rangle = \Lambda. \end{aligned}$$

Мы нашли, таким образом, второй способ решения задачи определения термодинамических свойств системы по ее энергетическому спектру. Это способ, применяемый чаще, чем подсчет статистического веса.

Чем различаются два ответа? Решение, основанное на микроканоническом распределении, определяет $S(E, \lambda)$, а на каноническом — $F(T, \lambda)$. Если можно пренебречь флуктуациями, то оба решения приводят к одним и тем же уравнению состояния, теплоемкости и т.д., разница только в удобстве вычислений. Тут, как правило, выигрывает каноническое распределение.

Если мысленно разделить тело на относительно малые, но все еще макроскопические части, то для каждой из них оставшаяся часть тела будет играть роль термостата и при этом не очень-то важно, строго фиксирована энергия этого термостата или чуть-чуть флуктуирует: термостат в распределении “представлен” только температурой, а ее флуктуации

очень малы,— флуктуации температуры любой малой части, как мы знаем, гораздо больше. Термодинамические же функции тела получаются суммированием вкладов от отдельных частей. В той мере, в какой эти условия выполнены, канонический подход даст правильные термодинамические свойства и для теплоизолированной системы ¹⁶.

Различия могут проявиться для очень малых тел.

Приведем пример вычисления статистической суммы. Пусть “тело” в термостате — это совокупность N частиц, каждая из которых может находиться в одном из двух состояний — с энергиями ε_1 и ε_2 .

В таком случае энергия тела $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon^{(i)}$, где энергия i -й по счету частицы $\varepsilon^{(i)}$ может принимать любое из двух значений ε_1 или ε_2 . Статистическую сумму можно представить в виде

$$Z = (e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T})(e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}) \dots (e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}),$$

где каждая скобка отвечает одной из частиц. Действительно, открывая скобки, мы фактически будем перебирать все возможные состояния каждой из частиц. Таким образом, $Z = z^N$, где $z = e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}$ — статсумма, рассчитанная для одной частицы. Определенное упрощение по сравнению с расчетом для замкнутой системы достигается за счет того, что энергия системы в термостате может принимать все возможные значения.

Свободная энергия

$$F = -T \ln Z = -NT \ln z = -NT \ln(e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}).$$

Теперь можно было бы выразить энтропию, энергию, теплоемкость системы, но эти величины мы уже находили, используя микроканоническое распределение.

В некотором смысле задача статистической физики — определение макроскопических свойств системы по микроскопическим — решена (даже двумя способами). В дальнейшем остаются частные (и самые интересные) задачи.

Заметим, наконец, что найденные распределения по состояниям могут относиться и к малым, даже микроскопическим “телам”, вплоть до отдельных молекул. Разумеется, термодинамические величины для таких тел не могут быть введены. Впрочем, как можно видеть из приведенных

¹⁶Позже будет показано, что флуктуации объемов отдельных частей не повлияют на флуктуации их температур.

выше примеров, можно было бы определить и рассчитать, например, “теплоемкость одной частицы”, $c = C/N$ (C — теплоемкость N частиц).

Можно представить статистическую сумму и среднее значение любой величины в весьма компактном виде. Пусть \hat{H} — гамильтониан тела, помещенного в термостат, E_n и $\psi_{nk} \equiv |nk\rangle$ — его собственные значения и собственные функции. Заметим, что в \hat{H} не включено взаимодействие тела с термостатом.

Статистическую сумму тела можно записать в виде

$$Z = \sum \langle nk | e^{-\hat{H}/T} | nk \rangle = Sp \left(e^{-\hat{H}/T} \right),$$

а среднее значение какой-либо величины A , относящейся к этому телу, в виде

$$\langle A \rangle = \sum \langle nk | \hat{A} e^{-\hat{H}/T} | nk \rangle / Z = Sp \left(\hat{A} \hat{\rho} \right),$$

где

$$\hat{\rho} = e^{-\hat{H}/T} / Z.$$

Оператор $\hat{\rho}$ называют *статистическим оператором*.

Собственные значения гамильтониана практически всегда вырожденные. Приведенные выражения не зависят от того, какой набор функций $|nk\rangle$ будет выбран. Это позволяет, между прочим, выбирать эти функции наиболее удобными для конкретного расчета.

Но не следует думать, что имея компактную запись для средних значений величин, нам остается только включить (в своей голове) “вычислительную машину”.

Пусть, например, рассматриваемое “тело” представляет собой пар с капелькой воды. Тогда полное усреднение, подразумеваемое в приведенных формулах, означало бы равномерное “размазывание” капельки по всему объему. Для задач, которые могли бы быть нам интересны (скажем, определение равновесного значения плотности капельки), подобное усреднение совершенно неприемлемо.

Еще пример, с которым мы встретимся далее, — возникновение спонтанной намагниченности в системе взаимодействующих друг с другом магнитных моментов в отсутствие внешнего поля. Направление возникающего момента может быть любым, поэтому среднее значение его равно нулю. Прием, позволяющий найти величину спонтанного момента, состоит в том, чтобы “включить” слабое внешнее поле, фиксирующее направление момента, а затем устремить это поле к нулю.

Подобный прием для определения *квазисредних* (в гораздо менее очевидных случаях) использован в работе [12].

Задача.

Найти теплоемкость двухуровневой системы с сильно вырожденным верхним уровнем.

1.6 Усреднение по времени и по ансамблю

Обычно в квантовой механике под средним значением какой-нибудь величины понимают “среднее по ансамблю”, полагая, что исследуется, скажем, миллион одинаковых атомов, поставленных в одинаковые условия, — “ансамбль”. Аналогичную ситуацию можно иметь в виду, если идет речь, например, о распределении молекул газа по скоростям.

Однако для макроскопической системы, скажем, газа в каком-то баллоне, подобное рассуждение является подчеркнуто риторическим, ансамбль одинаковых баллонов с газом является “только мысленно возможным”. Тем не менее в статистической физике мы практически всегда подразумеваем усреднение по ансамблю. Реально же наблюдается обычно среднее по времени. Можно ли доказать, что находимые нами средние совпадают со средними по времени?

Попытки доказать это для замкнутой системы, описываемой классической механикой, основаны на представлении, что точка в $2s$ -мерном пространстве канонических переменных (например, координат и импульсов), изображающая состояние системы, (s — число степеней свободы) обойдет всю поверхность постоянной энергии и равномерно “заполнит” ее. Это так называемая эргодическая гипотеза, которой когда-то уделяли большое внимание. Однако время, за которое это могло бы произойти, заведомо столь велико, что во много раз превышает возможности наблюдения (и возраст Вселенной). (Для математических исследований задача об *эргодичности* той или иной системы остается привлекательной.)

Скорее всего, упомянутое выше сведение микроканонического распределения к каноническому — для малых частей замкнутой системы, — показывает, на каком пути можно ожидать успешного доказательства. За достаточно малый промежуток времени (для газа — за время нескольких свободных пробегов молекулы) устанавливается равновесие в каждой из малых частей системы, и такая выборка состояний оказывается достаточно представительной для всей большой системы. Пожалуй, лучше было бы вести речь не о “доказательстве”, а об определении условий,

при которых можно наблюдать заметные отклонения от находимых в статистической физике закономерностей.

Есть много работ, посвященных этому кругу вопросов. Не выработана даже безусловно принимаемая всеми постановка задачи. Впрочем, правильная постановка задачи означала бы, по-видимому, более половины решения. Более в этом курсе мы почти не будем касаться вопросов обоснования статистической физики.

2 Больцмановский идеальный газ

Будем рассматривать газ в термостате, причем такой, что состояние одной молекулы никак не влияет на состояние других.

Это означает прежде всего малость взаимодействия: потенциальная энергия взаимодействия молекулы с окружающими мала в сравнении с кинетической энергией молекулы: $\langle u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \rangle \ll \langle \frac{mv^2}{2} \rangle$ — это определение *идеального газа*.

Возможно также взаимное влияние частиц, связанное с их тождественностью. Например, известен принцип Паули, “запрещающий” двум электронам занимать одно и то же квантовое состояние. Подобное влияние будет несущественным, если количество квантовых состояний, в которых могут реально находиться молекулы газа, во много раз превышает число молекул.

Газ, удовлетворяющий этому условию, называется *больцмановским*. Число квантовых состояний определяется с помощью квазиклассического приближения через характерный, типичный импульс молекулы $p_{\text{хар}}$; $p_{\text{хар}}^2/2m \sim T$:

$$\frac{V p_{\text{хар}}^3}{(2\pi\hbar)^3} \gg N,$$

где N - число частиц, или

$$\frac{V(mT)^{3/2}}{\hbar^3} \gg N.$$

Таким образом, речь идет о достаточно горячем и разреженном газе. Для обычных газов это условие практически всегда выполнено. При охлаждении и сжатии раньше, чем оно нарушится, сильно нарушается условие идеальности.

Это же условие можно представить еще в виде $a^3 \gg \lambda_{\text{хар}}^3$, где $\lambda_{\text{хар}} = 2\pi\hbar/p_{\text{хар}}$ — характерная для молекулы длина волны де Бройля, $a = (V/N)^{1/3}$ — среднее расстояние между молекулами. Расстояния между молекулами велики по сравнению и их длиной волны де Бройля, можно было бы построить волновые пакеты отдельных молекул, которые не перекрывались бы.

2.1 Распределение Максвелла

Если такой газ находится в равновесном состоянии, то очень просто записать функцию распределения по состояниям для отдельных молекул газа. Достаточно рассматривать отдельную молекулу как “тело”, находящееся в термостате, состоящем из остальных. Вероятность того, что молекула находится в определенном квантовом состоянии с энергией ε равна

$$w = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon/T},$$

где z — статистическая сумма, взятая по всем состояниям молекулы. Такое распределение принято называть распределением Больцмана. (В дальнейшем величины, относящиеся к одной частице, мы будем обозначать малыми буквами). Можно ввести также среднее число молекул $\langle n_i \rangle$ в состоянии $|i\rangle$ с энергией ε_i (его называют также среднее *средним числом заполнения*). Согласно распределению Максвелла в равновесном состоянии

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon_i/T}.$$

Энергия молекулы всегда разделяется на сумму кинетической и каких-то добавок (вращение, колебания и т.п.), а распределение — на произведение распределений по кинетической энергии и по добавкам. Поэтому распределение по кинетической энергии оказывается независимым и имеет вид, известный как распределение Максвелла:

$$dw = \frac{1}{z} e^{-p^2/2mT} \cdot \frac{dV d^3p}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $dV d^3p / (2\pi\hbar)^3$ — количество рассматриваемых состояний с данной энергией (число ячеек фазового пространства). Статистическая сумма

$$z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mT} dp_x \right)^3 = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Если есть внешнее поле $U(\mathbf{r})$, то энергия

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} + U(\mathbf{r})$$

и в вероятности появляется множитель $e^{-U(\mathbf{r})/T}$ (распределение Больцмана), а при вычислении z множитель V заменяется на

$$\int e^{-U(\mathbf{r})/T} dV.$$

Этот вывод можно сделать, опираясь на классическое распределение $w \propto e^{-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})/T}$. Покажем, как можно получить это распределение, стартуя от квантового. Ограничимся одномерным случаем, для которого у нас есть готовые формулы квазиклассического приближения.

Вероятность обнаружить частицу в интервале $(x, x + dx)$ равна

$$dw = \sum_n w_n |\psi_n(x)|^2 dx, \quad \text{где} \quad w_n = w(\varepsilon_n) = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon_n/T}.$$

В квазиклассическом приближении нормированная волновая функция

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \sin \int p dx, \quad v = \sqrt{\frac{2}{m}[\varepsilon_n - U(x)]}.$$

После усреднения по быстрым осцилляциям

$$|\psi_n|^2 \Rightarrow \frac{\omega}{\pi v}.$$

От суммирования по n (с $dn = 1$) перейдем сначала к суммированию по $d\varepsilon_n = \hbar\omega dn$:

$$dw = \sum w_n \frac{d\varepsilon_n}{v\hbar\pi} dx,$$

а затем — по $dp = \frac{d\varepsilon_n}{v}$, (p — согласно уравнению Гамильтона — импульс). В рамках квазиклассического приближения суммирование можно заменить интегрированием. При этом будем иметь в виду, что одному значению ε_n и x соответствуют два значения p — разных знаков. Будем считать, что интегрирование проводится по всем значениям p , и поэтому разделим интеграл на 2:

$$dw = \int w(\varepsilon(x, p)) \frac{dp dx}{2\pi\hbar}, \quad \varepsilon(x, p) = \frac{p^2}{2m} + U(x). \quad (*)$$

Статсумма вычисляется путем интегрирования по всем значениям x и p , как и было сказано выше.

Если можно говорить с достаточной точностью об одновременно определенных x и p (разумеется, в рамках соотношения неопределенностей), то мы приходим к классическому распределению

$$dw = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon(x,p)/T} \frac{dpdx}{2\pi\hbar}. \quad (**)$$

Заметим, что конкретный вид функции $w(\varepsilon)$ в этом выводе не играл роли.

В данном случае усреднение можно представлять себе как результат последовательного выполнения квантового и статистического усреднений. Более того, в процессе движения нескольких очень слабо взаимодействующих частиц можно наблюдать такие усреднения. Иллюстрацией этого может служить рис.1, на котором представлены траектории шариков, движущихся по наклонному бильiardному столу (разумеется, это компьютерная модель). Точки, изображающие положения центров шариков, выведены на экран через равные промежутки времени, так что концентрация их оказывается пропорциональна вероятности обнаружить шарик вблизи данной точки, т.е. $|\psi(\mathbf{r})|^2$.



Рис. 1: Следы шариков, двигающихся по наклонному бильiardному столу, поставлены через равные промежутки времени. Слева — за короткий интервал времени. Для участка траектории наиболее вероятно наблюдение шарика вблизи вершины параболы. Справа — после многих столкновений шариков друг с другом. Видно, как возникает бoльцмановское распределение.

К вопросу о функции распределения частиц при наличии достаточно плавно изменяющегося внешнего поля $U(\mathbf{r})$ можно подойти и по-другому. Разобьем мысленно пространство на участки, в пределах каждого из которых можно считать поле приблизительно постоянным. Тогда можно будет смотреть на значения $U(\mathbf{r})$ на каждом из участков как на низший уровень энергии. Этого достаточно, чтобы записать распределения

(*), (**). Этот подход к выводу распределения Больцмана отвечает условиям, когда длина свободного пробега молекул мала в сравнении с масштабом неоднородностей.

Если же поле не плавное, то распределение будет совсем иным. Например, для электронов в переменном периодическом поле внутри кристалла воздействие поля приведет, как мы знаем, к появлению запрещенных зон и т.п.

Отметим, наконец, что для распределения по состояниям молекул вполне применимо представление об “ансамбле” тел, о котором шла речь в предыдущем разделе, поскольку эти “тела” (молекулы) являются микроскопическими. Несомненно, величины, относящиеся к отдельным молекулам (например, средняя энергия, средняя величина относительной скорости молекул и т.п.), могут быть найдены как путем усреднения по ансамблю, так и усреднением по времени (чем мы не занимаемся).

Распределение Максвелла может быть получено также как следствие картины столкновений частиц (см. зад.2 к разделу 14.4).

ЗАДАЧИ.

1. Сколько воды испарится при 20°C за 1 с с 1 см^2 её поверхности, обдуваемой сухим воздухом? Давление насыщенных паров при 20°C равно 18 мм рт. ст.

Какой поток тепла должен бы подводиться к поверхности: чтобы обеспечить такую скорость испарения?

2. Пусть вероятность столкновений молекул максвелловского газа определяется сечением столкновения, зависящим от их относительной скорости: $\sigma = \sigma_0(1 + v_0^2/v_{\text{отн}}^2)$. Найти частоту столкновений и среднюю длину свободного пробега молекул.
3. Зависимость эффективного сечения реакции $D + T \rightarrow He + n$ от энергии ε (эВ) дейтрона в системе покоя ядра трития $\sigma = (a/\varepsilon) \exp(-b/\sqrt{\varepsilon})$ где $a = 6 \cdot 10^{-172}$, $b = 1,5 \cdot 10^{31/2}$. Определить число нейтронов, образующихся за 1 с в 1 см^3 плазмы в зависимости от концентраций n_D и n_T и температуры T . В частности, при $T = 10^6, 10^7, 10^8\text{ K}$.
4. Оценить количество N молекул в аудитории с кинетической энергией не менее ε_0 для $\varepsilon_0 = 1, 2, 3, 4$ эВ (согласно распределению Максвелла). Для случая, когда окажется $N \ll 1$, оценить время, спустя которое появится хотя бы одна молекула с такой энергией.

2.2 Термодинамические функции идеального газа

Найдем статистическую сумму одноатомного газа, для молекул которого энергия — только кинетическая энергия. При ее вычислении можно применить такие же соображения, как при вычислении для двухуровневых частиц. Дело не меняется от того, что в нашем случае уровней не два, а бесконечно много, статистическая сумма Z газа, состоящего из N частиц может быть выражена через статсумму z одной частицы.

Необходимо только принять во внимание еще одно соображение. В квантовой механике есть принцип тождественности частиц. Состояния, которые отличаются одно от другого только тем, что две такие частицы обменялись своими координатами, на самом деле — просто одно состояние¹⁷. Если мы запишем $Z = z^N$, то тождественность частиц газа не будет учтена. Тот факт, что число частиц мало по сравнению с числом занятых ими ячеек фазового пространства, означает, что все частицы оказываются в разных состояниях, любая перестановка частиц — будь они различимы — приводила бы к новому состоянию. Поэтому учет тождественности сводится в данном случае к тому, что z^N следует разделить на число возможных перестановок: $Z = z^N/N!$; для $N!$ при $N \gg 1$ воспользуемся формулой Стирлинга,

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}.$$

Свободная энергия¹⁸:

$$F = -T \ln \frac{z^N}{N!} = -NT \ln \frac{eV(mT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar^2)^{3/2}}.$$

Отсюда находятся уравнение состояния и энтропия

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V};$$
$$S = N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}N \ln T + \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2}N.$$

Отметим, что энтропия определена полностью, а не с точностью до произвольной постоянной. Переход $T \rightarrow 0$ в этих формулах не предусмотрен, газ перестал бы быть больцмановским (а еще раньше — идеальным).

¹⁷Волновые функции тождественных частиц $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ и $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots)$ отвечают одному и тому же состоянию. Тождественными являются все электроны, все протоны, все атомы одного вещества, находящиеся в одном и том же квантовом состоянии (скажем, в основном),... В перестановках должны участвовать все координаты, включая спиновые.

¹⁸Слагаемое $\sim \ln N$ очень мало по сравнению со слагаемыми $\sim N$ и всегда может быть отброшено.

Теплоемкость: $C_V = \frac{3}{2}N$.

Если бы мы не учли тождественность частиц, то зависимость от объема и числа частиц была бы парадоксальной — свободная энергия не была бы аддитивной при объединении нескольких объемов газа в один. Этот парадокс отметил еще Гиббс. Замечательно, что он угадал, что в выражение Z нужно добавлять множитель $1/N!$ — задолго до открытия квантовой механики.

2.3 Теплоемкость двухатомного газа

Уровни энергии молекулы можно оценить, учитывая, что масса электрона мала по сравнению с массой иона $m/M \sim 10^{-4}$. Для электронов в молекуле применимо *адиабатическое приближение*. Рассматривая их движение, можно считать ионы неподвижными. В итоге уровни энергии электронов будут зависеть от расстояний между ионами.

Взаимодействия ионов в молекуле складывается из их электростатического взаимодействия и энергии электронов. Эта сумма для пары ионов имеет вид потенциальной ямы, причем ее глубина и ширина определяются уровнями энергии электронов. Для оценок удобно использовать атомные единицы: длина $a_B \sim 10^{-8}$ см; энергия $\varepsilon_0 = e^2/a_B \sim 30$ эВ. (Наименования единиц типа “атомная единица длины” и т.п. мы далее опускаем). Грубая оценка сводится к тому, что расстояние между атомами $r_0 \sim 1$ и глубина ямы $u_0 \sim 1$.

Так как комнатная температура $\sim 1/40$ эВ $\sim 10^{-3}$, то яма достаточно глубокая. Сделаем разложение вблизи минимума:

$$u(r) = u(r_0) + \frac{u''(r_0)}{2}x^2.$$

Введем коэффициент жесткости связи в молекуле $k = u''(r_0) \sim 1$. Оценим частоту колебаний:

$$\omega \sim \sqrt{\frac{k}{M}} \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \sim 10^{-2}.$$

Момент инерции молекулы $I \sim Mr_0^2 \sim 10^4$.

Энергия молекулы складывается из электронной ($\varepsilon_0 = u(r_0)$)¹⁹, колебательной, вращательной²⁰ и поступательной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} + \frac{p^2}{2M}.$$

¹⁹ Энергия диссоциации равна $\varepsilon_0 - \hbar\omega/2$.

²⁰ Мы считаем, что суммарные значения спинового и орбитального моментов электронов в мо-

Для ε_0 разность между уровнями ~ 1 ; для колебаний $\sim M^{-1/2}$, для вращения $\sim M^{-1}$, поступательное движение имеет практически непрерывный спектр.

Вероятность состояния молекулы $w \propto e^{-\varepsilon/T}$ разбивается на произведение вероятностей.

Поступательное движение не отличается от того, что есть для одноатомного газа. Вклады в энергию и теплоемкость $E = \frac{3}{2}NT$; $c_V = C_V/N = \frac{3}{2}$.

Вклад вращательного движения при комнатной температуре существенен. Квант вращательной энергии $\hbar^2/2I \sim \hbar^2/2Mr_0^2$, где M — приведенная масса. Для водорода $\hbar^2/2I = 85,4^\circ\text{K}$, для других молекул — заметно меньше. Находим энергию в расчете на одну молекулу:

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IT}; \quad \varepsilon_{rot} = -\frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial \beta}.$$

Суммирование можно формально распространить до бесконечности, большие значения l все равно вклада давать не будут.

Легко изобразить $c_{rot}(T)$ с учетом нескольких уровней. При $T \ll \hbar^2/2I$ существенны только два нижних уровня, с повышением температуры “включаются” и следующие. Уже три уровня с хорошей точностью воспроизводят зависимость вплоть до $T \sim \hbar^2/2I$; при этом наблюдается максимум, возникающий подобно максимуму для двухуровневой системы.

При $T \gg \hbar^2/2I$ можно суммирование заменить интегрированием:

$$z_{rot} = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IT} = \frac{2IT}{\hbar^2}.$$

$$\varepsilon_{rot} = T^2 \frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial T} = T; \quad c_{rot} = 1.$$

Вклад колебаний в теплоемкость существенен начиная с температур $T \sim \hbar\omega \sim 1000\text{K}$. При вычислении статистической суммы суммируем геометрическую прогрессию:

$$z_{vib} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2T}}{1 - e^{-\hbar\omega/T}};$$

лекуле равны нулю. Для многих молекул это справедливо. Если же это условие не выполнено, то можно представлять себе вращение молекулы, как вращение гантели с встроенным в нее гироскопом. В этом случае вращательные уровни иные, но зависимость от вращательных квантовых чисел сводится к приведенной в тексте для высоко возбужденных уровней. Высокотемпературный предел теплоемкости тот же.

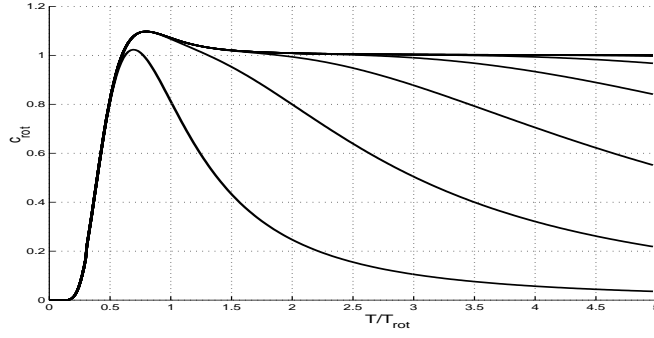


Рис. 2: Вращательная теплоемкость в зависимости от температуры. Учитывается 2, 3, ..., 7 вращательных уровней. Температура измерена в единицах $T_{\text{rot}} = \hbar^2/2I$.

$$\varepsilon_{vib} = T^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{\hbar\omega}{2} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T};$$

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

Колебательная теплоемкость возрастает монотонно от нуля при $T \ll \hbar\omega$ до $c_{vib} = 1$ при $T \gg \hbar\omega$, причем в основном — в области $T \sim \hbar\omega$.

Электронные возбуждения имеют величину, сравнимую с энергией диссоциации молекулы; “разорванное” состояние молекулы имеет несколько большую энергию, чем возбужденное и гораздо больший статистический вес²¹. Поэтому в области температур, где могли бы дать вклад в теплоемкость электронные возбуждения, газ оказывается уже диссоциировавшим.

Итак, суммарная теплоемкость двухатомного газа растет “ступеньками” от $c_V = \frac{3}{2}$ при $T < \hbar^2/I$ до $c_V = \frac{5}{2}$ при $T < \hbar\omega$ и, наконец, до $c_V = \frac{7}{2}$ — до температур, при которых происходит диссоциация.

Теплоемкость многоатомных газов также складывается из вкладов поступательного движения, вращения и колебаний. При высоких температурах проявляются добавки, обусловленные, например, взаимным влиянием колебаний и вращения молекул.

ЗАДАЧИ.

1. Изобразить схематически “ступеньки” в зависимости $C(T)$ для водяного пара, углекислого газа (молекула линейная), этилена (C_2H_6 — две пирамиды CH_3 , соединенные вершинами — атомами углерода; при малых энергиях одно из нормальных колебаний имеет вид

²¹Вспомним о двухуровневой системе с сильно вырожденным верхним уровнем, см. задачу к разделу 1.5.

крутильных колебаний вокруг оси $C - C$, при повышении энергии крутильные колебания сменяются вращением вокруг той же оси).

2. Найти поправки к теплоемкости двухатомного газа, обусловленные ангармоническими поправками к энергии взаимодействия атомов в молекуле: $\delta U = -\alpha x^3 + \beta x^4$, где $\alpha = -u'''(r_0)/6$, $\beta = u^{IV}(r_0)/24$, $x = r - r_0$.
3. Найти изменение момента инерции молекулы, вызванное ее “тепловым расширением”.

2.4 Отсутствие магнетизма классического газа. Диамагнетизм Ландау

Рассмотрим газ заряженных частиц, находящийся в состоянии равновесия в некотором объеме. Статистическая сумма частицы

$$z = \int e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{r})/T} d^3p d^3r.$$

Гамильтониан частицы в магнитном поле

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U(\mathbf{r}).$$

Сделаем замену переменных:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}.$$

При этом статистическая сумма принимает вид

$$z = \int e^{-P^2/2mT - U(\mathbf{r})/T} d^3P d^3r,$$

и не зависит от магнитного поля. Вместе с ней не зависят от наличия поля и термодинамические функции. Классический газ заряженных частиц не является магнетиком. Это теорема Бора–ван-Левен.

Если же учесть отличие от классического приближения — дискретность уровней энергии для движения поперек магнитного поля, — то магнитные свойства появляются.

Напомним, что уровни энергии заряженной частицы в однородном магнитном поле \mathcal{H} , направленном вдоль оси z , равны

$$\varepsilon_{n,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \text{ где } \omega = \frac{e\mathcal{H}}{mc}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

и имеют кратность вырождения, не зависящую от n . Поэтому вклад в статистическую сумму движения в направлении, перпендикулярном магнитному полю, равен

$$z_{\perp} = g \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{T} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{g}{2\text{sh}(\mu\mathcal{H}/T)}, \text{ где } \mu = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

При $T \gg \mu\mathcal{H}$ получаем, $z_{\perp} = gT/2\mu\mathcal{H}$, что должно совпадать с классическим значением, и, в частности, не должно зависеть от \mathcal{H} . Поэтому $g = \tilde{g}\mathcal{H}$, где \tilde{g} от \mathcal{H} не зависит.

Зависящий от \mathcal{H} вклад в свободную энергию газа из N частиц равен

$$F_{\mathcal{H}} = -NT \ln \frac{\mathcal{H}}{\text{sh} \frac{\mu\mathcal{H}}{T}},$$

а магнитный момент

$$M = -\frac{\partial F_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} = NT \left(\frac{1}{\mathcal{H}} - \frac{\mu}{T} \text{cth} \frac{\mu\mathcal{H}}{T} \right).$$

При $T \gg \mu\mathcal{H}$ получаем $M = -N\mu^2\mathcal{H}/3T$. Как и следовало ожидать, в пределе $T \rightarrow \infty$ магнитный момент обращается в нуль. Однако найденная здесь величина M сопоставима с найденным ранее эффектом поляризации спинов.

Это диамагнетизм, обнаруженный Ландау. Этот диамагнетизм на $\frac{1}{3}$ компенсирует парамагнетизм Паули. Так же обстоит дело и для случая, когда электронный газ подчиняется не распределению Больцмана, а распределению Ферми.

Задача

1. Больцмановский газ заряженных частиц находится в поле $U = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ и постоянном однородном магнитном поле, направленном по оси z . Пренебрегая взаимодействием зарядов между собой, найти магнитный момент газа. Выразить магнитную восприимчивость при $T \ll \hbar\omega$ и при $T \gg \hbar\omega$.

3 Большое каноническое распределение Гиббса

3.1 Некоторые условия равновесия

Пусть тело в термостате имеет температуру термостата, но находится поначалу само по себе в неравновесном состоянии (характеризуемом

каким-то параметром x), а затем переходит к равновесному состоянию. При таком переходе должна возрасти полная энтропия замкнутой системы — тела и термостата:

$$S_{\text{полн}} = S_0 + S, \quad \Delta S_{\text{полн}} \geq 0.$$

Это условие неудобно для расчетов, так как для его использования надо было бы знать энтропию термостата. Используя тот факт, что в течение всего процесса установления равновесия термостат пребывает в равновесном состоянии, можно преобразовать это условие к такому виду, что в него будет входить только температура термостата.

Происходит обмен теплотой между телом и термостатом

$$\Delta E = \delta Q = -\Delta E_0,$$

причем состояние термостата остается равновесным, так что изменение его энтропии

$$\Delta S_0 = -\frac{\delta Q}{T_0};$$

отсюда

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - \Delta E}{T_0} = -\frac{\Delta(E - T_0 S)}{T_0} = \\ &= -\frac{\Delta F(T_0, V, x)}{T_0} \geq 0. \end{aligned}$$

Итак, $\Delta F(T_0, V, x) \leq 0$ при $T_0 = \text{const}$, $V = \text{const}$: если тело находится в термостате и над ним не совершается работа, то прочие макроскопические параметры, определяющие состояние тела, приходят к таким значениям, при которых свободная энергия минимальна.

Рассмотрим еще одну задачу: термостат является одновременно и ба­ростатом, тело может изменять объем — найти условия равновесия. Можно было бы решить ее почти так же, как первую. Продемонстрируем другой способ, сходный с рассуждениями при выводе канонического распределения.

Вероятность определенного квантового состояния тела, при котором его объем равен V , а энергия — E определяется статистическим весом состояний термостата:

$$W_n = \frac{\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E, V_{\text{полн}} - V)}{\Gamma_{\text{полн}}(E_{\text{полн}}, V_{\text{полн}})} \propto e^{S_0(E_{\text{полн}} - E, V_{\text{полн}} - V)}.$$

Разлагаем энтропию термостата

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, V_{\text{полн}}) - \frac{E}{T_0} - \frac{P_0 V}{T_0} + \dots$$

(Использовали равенство $\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_E = \frac{P_0}{T_0}$, которое следует из $dE = TdS - PdV$). Тогда

$$W(E, V) \propto e^{S+S_0} \propto e^{S-(E+P_0V)/T_0} = e^{-(E+P_0V-T_0S)/T_0}.$$

Отсюда следует, что в состоянии равновесия величина $E + P_0V - T_0S$ имеет минимум. Вспомним потенциал Гиббса:

$$\Phi(T, P, x) = E + PV - TS$$

Условие равновесия

$$\frac{\partial}{\partial x}\Phi(T_0, P_0, x) = 0.$$

Рассмотрим теперь задачу о равновесии двух тел, которые могут обмениваться друг с другом частицами (молекулами). При каком условии будет соблюдаться динамическое равновесие — равенство прихода и ухода частиц от одного тела к другому? Будем считать для определенности, что оба тела находятся в термостате и объемы их фиксированы. Параметром, задающим частичное равновесие в этом случае естественно считать число частиц N_1 в одном теле, изменения чисел частиц в обоих телах связаны друг с другом: $dN_2 = -dN_1$. В таких условиях должна быть минимальной суммарная свободная энергия $F = F_1(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2)$ по отношению к варьированию N_1 : $\frac{dF}{dN_1} = 0$. Это условие дает

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \text{где} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

— химический потенциал тела.

Химический потенциал по отношению к обменам частицами играет роль, аналогичную роли температуры по отношению к обмену теплом: направление потока частиц — от тела с большим химическим потенциалом к телу с меньшим.

С учетом зависимости свободной энергии от числа частиц полный дифференциал ее $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Перейдя к потенциалу Гиббса, $\Phi(T, P) = F + PV = N\varphi(T, P)$,²² получим $d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$.

²²Здесь подразумевается, что все частицы тела одинаковы, например, все — молекулы воды.

При дифференцировании по N получим $\mu = \varphi(T, P)$, т.е. химический потенциал — это потенциал Гиббса в расчете на одну частицу, причем он не зависит от количества вещества (является, как говорят, интенсивной переменной). В этом отношении он тоже схож с температурой.

3.2 Большое каноническое распределение

Пусть тело, находящееся в термостате, может обмениваться с ним не только теплом, но и частицами. Задача состоит в том, чтобы найти вероятность того, что тело содержит заданное число частиц N и находится при этом в определенном состоянии k (энергия которого равна $E_{N,k}$). Объем же тела предполагается фиксированным. Схема решения задачи такова же, как при выводе канонического распределения. Вероятность определяется статистическим весом термостата:

$$w_{N,k} = A e^{S_0(E_{\text{полн}} - E_{N,k}, N_{\text{полн}} - N)}$$

Разложение величины, стоящей в показателе, по относительно малым E и N дает:²³

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, N_{\text{полн}}) - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T}N$$

Тогда распределение вероятности

$$w_{N,k} = \frac{1}{Q} e^{(\mu N - E_{N,k})/T}$$

где Q - *большая статсумма*:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_k/T}.$$

Полученное распределение называется *большим каноническим распределением Гиббса*²⁴.

Введем новую величину

$$\Omega = -T \ln Q.$$

Это новый потенциал. Исследуем его:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{T}{Q} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{T} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_{N,k}/T} = \sum_{N=0}^{\infty} w_{N,k} N = -\langle N \rangle;$$

²³Используем соотношение $dE = TdS - PdV + \mu dN$, откуда $(\frac{\partial S}{\partial N})_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$.

²⁴Для системы с переменным числом частиц статистический оператор $\hat{\rho} = \exp(\frac{\mu \hat{N} - \hat{H}}{T})/Q$, где $Q = Sp(\exp(\frac{\mu \hat{N} - \hat{H}}{T}))$, а \hat{N} оператор, собственные значения которого равны числам частиц.

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \sum w_{N,k} \frac{\partial E_k}{\partial \lambda} = \langle \Lambda \rangle,$$

как при вычислении F , где λ - параметр в выражении для энергии;

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial T} &= -\ln Q + \frac{T}{Q} \sum \sum \frac{\mu N - E_{N,n}}{T^2} \cdot e^{(\mu N - E_{N,n})/T} = \\ &= -\ln Q + \frac{1}{T} (\mu \langle N \rangle - \langle E \rangle) = \frac{\Omega + \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle}{T}. \end{aligned}$$

С другой стороны, по определению энтропии

$$-S = \sum w \ln w = \sum w \left(-\ln Q + \frac{\mu N - E_{N,k}}{T} \right) = \frac{\Omega + \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle}{T},$$

что совпадает с $\frac{\partial \Omega}{\partial T}$.

В итоге

$$d\Omega = -SdT + \Lambda d\lambda - Nd\mu.$$

Сопоставляя с равенством

$$dF = -SdT + \Lambda d\lambda + \mu dN,$$

заключаем, что $\Omega = F - \mu N$. Ландау хотел ввести для потенциала Ω название — верховный потенциал. Однако редактор книги “Статистическая физика” не позволил этого.

Потенциал Гиббса $\Phi = N\mu = F + PV$. Для однородной среды $\Omega = F - \mu N = -PV$.

Рассмотрим тело в термостате, которое имеет фиксированный объем и может обмениваться с термостатом частицами, но значение какого-то параметра x , характеризующего его внутреннее состояние, не равно равновесному. Вероятность этого состояния, при условии, что частичное равновесие тела, которому отвечает определенное значение параметра x , достигается очень быстро по сравнению со временем, за которое достигается равновесие с термостатом по отношению к теплообмену и к обмену частицами,

$$W(x) \propto \exp \left(S - \frac{E - \mu_0 N}{T_0} \right) = \exp \left(-\frac{\Omega(V, T_0, \mu_0, x)}{T_0} \right).$$

В описанных условиях равновесие достигается при условии минимума Ω -потенциала.

3.3 Энтродия идеального газа в неравновесном состоянии

Микроскопическое состояние газа можно задать, указав, в каких квантовых состояниях имеются частицы, а в каких — нет. Объединим “близкие” (по энергии, по пространственной локализации и т.п.) квантовые состояния в группы, содержащие по много состояний ($G_i \gg 1$). Набор чисел частиц N_i в каждой из таких групп определяет макроскопическое состояние газа, вообще говоря, далёкое от равновесия. Число способов, которыми можно распределить N_i частиц по G_i состояниям, это статистический вес i -ой группы состояний, $\Delta\Gamma_i$. Статистические веса разных групп состояний не зависят друг от друга, поэтому статистический вес состояния всего газа $\Delta\Gamma = \prod \Delta\Gamma_i$, а энтропия $S = \ln \Delta\Gamma = \sum \ln \Delta\Gamma_i$.

Для больцмановского газа $N_i \ll G_i$. Поэтому при подсчёте $\Delta\Gamma_i$ можно учитывать только те микросостояния, когда в квантовое состояние попадает не более одной частицы. Учитывая также, что частицы следует считать неразличимыми, получаем

$$\Delta\Gamma_i = C_{G_i}^{N_i} = \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!}. \quad (2)$$

Далее:

$$\Delta\Gamma_i = \frac{G_i(G_i - 1) \dots (G_i - N_i + 1)}{N_i!} \approx \frac{G_i^{N_i}}{N_i!}$$

Мы считаем, что группы состояний настолько велики, что $N_i \gg 1$. Используя равенство $\ln L! \approx L \ln (L/e)$ (для $L \gg 1$), получаем

$$S = \sum N_i \ln \frac{eG_i}{N_i}. \quad (3)$$

Удобно ввести среднее *число заполнения* в данной группе состояний $f_i = N_i/G_i$.

$$S = \sum G_i f_i \ln \frac{e}{f_i}. \quad (4)$$

В частности, для поступательного движения можно выбрать в качестве группы состояний состояния частиц в *физически бесконечно малом* объёме фазового пространства (т.е. содержащем большое число квантовых состояний $G_i = \frac{d^3 p dV}{(2\pi\hbar)^3}$), так что вклад поступательного движения в энтропию

$$S_{\text{пост.}} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln \frac{e}{f(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \cdot \frac{d^3 p dV}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (5)$$

Рассмотрим газ, представляющий собой замкнутую систему. Равновесному состоянию газа в таком случае отвечает максимальное значение энтропии, определяемое при условиях $\sum N_i = N$, $\sum \varepsilon_i N_i = E$, или

$$\sum G_i f_i = N, \quad \sum G_i f_i \varepsilon_i = E. \quad (6)$$

Для определения экстремума воспользуемся методом Лагранжа:

$$\frac{\partial}{\partial f_j} \sum G_i (f_i \ln \frac{e}{f_i} - \alpha f_i - \beta f_i \varepsilon_i) = 0, \quad (7)$$

откуда

$$f_j = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j}. \quad (8)$$

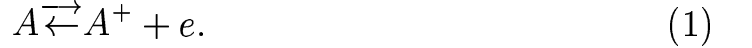
Множители Лагранжа можно выразить через N и E из уравнений (6). Смысл их очевиден: $-\alpha = \mu/T$, $\beta = 1/T$.

4 Химическое равновесие

4.1 Степень ионизации газа

В качестве примера, задающего и общий метод, рассмотрим задачу: найти, какая доля атомов газа ионизирована при данной температуре.

Процессы ионизации и диссоциации можно рассматривать как реакцию



Обозначим числа атомов, ионов и электронов N_A, N_{A^+}, N_e ; два соотношения очевидны:

$$N_{A^+} = N_e; \quad N_A + N_{A^+} = N_0 \quad (2)$$

(здесь N_0 — число атомов еще не ионизированного газа).

Еще одно соотношение определяется условием минимума свободной энергии. Статистическая сумма смеси газов, составленных нейтральными атомами, ионами и электронами,

$$Z = Z_A \cdot Z_{A^+} \cdot Z_e, \quad (3)$$

$$Z_A = \frac{z_A^{N_A}}{N_A!}, \quad Z_{A^+} = \frac{z_{A^+}^{N_{A^+}}}{N_{A^+!}}, \quad Z_e = \frac{z_e^{N_e}}{N_e!} \quad (4)$$

Здесь

$$z_A = g_A V \left(\frac{m_A T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\varepsilon_{0A}/T}, \quad (5)$$

Множитель g_A показывает количество возможных спиновых состояний, в частности, $g_{H^+} = 2$, $g_H = 4$, $g_e = 2$. Энергия атома $\varepsilon_A = \frac{p^2}{2m_A} + \varepsilon_{0A}$, ε_{0A} — энергия покоящегося атома. Аналогичны выражения для Z_{A^+} и Z_e . Обратим специально внимание на появление последнего множителя в (5), необходимого для согласования начала отсчета энергии различного вида “атомов”, вступающих во взаимодействие. Энергия ионизации

$$I = \varepsilon_{0A^+} + \varepsilon_{0e} - \varepsilon_{0A}.$$

Свободная энергия смеси

$$F = -T \ln Z = F_A + F_{A^+} + F_e,$$

Примем, что газ находится в термостате и имеет заданный объем, величину же N_e будем считать варьируемым параметром и потребуем выполнения условия $\frac{\partial F}{\partial N_e} = 0$. При этом нужно учитывать, что $dN_e = dN_{A^+} = -dN_A$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_e}{\partial N_e} &= -\frac{\partial}{\partial N_e} (T \ln Z_e) = \\ &= -T \frac{\partial}{\partial N_e} (N_e \ln z_e - \ln N_e!) = -T(-\ln z_e + \ln N_e) = T \ln \left(\frac{z_e}{N_e} \right). \end{aligned}$$

Итак, третье соотношение для определения чисел частиц компонент смеси

$$\frac{N_{A^+} N_e}{N_A} = \frac{z_{A^+} z_e}{z_A}.$$

Введя степень ионизации $\alpha = \frac{N_{A^+}}{N_0}$, получим

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{V}{N_0} \left(\frac{m_e T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{g_{A^+} g_e}{g_A} e^{(\varepsilon_{0A^+} + \varepsilon_{0e} - \varepsilon_{0A})/T}$$

Эта задача была решена индийским физиком Саха. Множитель

$$G(T) = \frac{V}{N_0} \left(\frac{m_e T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{g_{A^+} g_e}{g_A}$$

должен быть очень большим, чтобы газ был больцмановским, и еще больше, чтобы можно было говорить об ионизации. Таким образом,

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = G(T) e^{-I/T}.$$

Анализируя эту зависимость, можно заметить, что ионизация происходит при энергиях, значительно меньших, чем потенциал ионизации. Действительно, $\alpha = \frac{1}{2}$ при $T_0 = I / \ln G(T_0)$. Обычно $\ln G(T_0) \gg 1$, поэтому $T_0 \ll I$. Под знаком логарифма с хорошей точностью можно заменить T_0 на I . Интервал температур, в котором происходит переход от малой ионизации к почти полной, оценивается как $\delta T = I / [\ln G(I)]^2 \ll T_0$ и оказывается очень узким.

Можно качественно посмотреть на частично ионизированный газ, как на совокупность двухуровневых систем: электрон может находиться либо в связанном состоянии, либо в свободном — с энергией I и очень большой кратностью вырождения $G(T)$.

Зависимость теплоемкости от температуры содержит очень узкий пик в области ионизации. Одним из проявлений этой повышенной теплоемкости являются конвективные процессы на Солнце, видимые как грануляция его поверхности (масштаб гранул порядка 1000 км). Эти процессы возникают из-за наличия высокого градиента температуры при больших значениях c_p .

4.2 Закон действующих масс

Переходим к общему случаю.

Рассмотрим химическую реакцию $A_1 + A_2 + \dots = A_3 + \dots$; это уравнение можно записать так: $\sum \nu_i A_i = 0$, где ν_i — *стехиометрические коэффициенты*. Для δN_0 актов реакции количества участвующих в ней молекул изменяются на $\delta N_i = -\nu_i \delta N_0$. Если процесс идет при постоянных значениях объема и температуры, то свободная энергия смеси $F = F(T, V, N_1, N_2, \dots)$ изменяется при этом на

$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial N_i} \delta N_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \frac{\partial F}{\partial N_i} = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i.$$

Здесь $\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}$ — химический потенциал вещества A_i .

Условие равновесия $\delta F = 0$ сводится к равенству

$$\sum \nu_i \mu_i = 0.$$

Если о компонентах реакции можно говорить как об идеальных газах, то $F = \sum_i F_i(T, V, N_i)$. Тогда

$$\mu_i = -T \ln \frac{z_i}{N_i} = -T \ln \frac{V}{N_i} + \varphi_i(T).$$

Условие равновесия в таком случае принимает вид

$$-T \sum_i \nu_i \left(\ln \frac{V}{N_i} - \frac{\varphi_i}{T} \right) = 0, \quad \text{или} \quad \prod_i \left(\frac{N_i}{V} \right)^{\nu_i} = K_V(T),$$

где $K_V(T) = e^{\sum_i \nu_i \varphi_i / T}$ — константа химического равновесия.

Если ввести парциальное давление $P_i = \frac{N_i T}{V}$, то можно записать химический потенциал в виде

$$\mu_i = -T \ln \frac{V}{N_i} + \varphi_i(T) = T \ln P_i + \chi_i(T),$$

а условие равновесия представить в виде

$$\prod_i (P_i)^{\nu_i} = K_P(T), \quad \text{где} \quad K_P(T) = e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}.$$

Полученное уравнение называется законом действующих масс.

Запишем, наконец, условие равновесия через концентрации $c_i = N_i / N$, где $N = \sum N_i$.

$$\prod_i (c_i)^{\nu_i} = K_c(T), \quad \text{где} \quad K_c(T) = P^{\sum \nu_i} e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}.$$

Зависимость условия равновесия от объема (или K_c — от давления) возникает, если полное число частиц в левой части уравнения реакции не равно числу частиц — в правой.

Вспомним реакцию ионизации. Для ионизации атома достаточно столкновения двух частиц, а для рекомбинации необходимо тройное столкновение (третья частица унесет энергию, выделяемую при образовании атома). Чем меньше концентрация смеси, тем меньше возможность тройных столкновений. Зависимость константы реакции от давления легко получается приравниванием *скоростей реакций* — чисел образующихся в единицу времени молекул — для реакций, идущих согласно уравнению “направо” и “налево”.

Подход к изучению реакций с помощью уравнений, выражающих скорости реакций, позволяет получить не только равновесное состояние, но и процесс приближения к нему. Важную роль играют также реакции, происходящие с постоянным добавлением и удалением веществ. (Так протекают реакции в живых организмах). Мы этот очень интересный, но очень обширный вопрос оставляем в стороне. Отметим только, что

известны относительно простые реакции, в которых приближение к равновесию происходит путем колебаний. Наиболее изученная — реакция, открытая Б.П. Белоусовым и исследованная (более десяти лет спустя) А.М. Жаботинским.

Задачи

1. Найти зависимость степени диссоциации двухатомного газа от температуры при заданном объеме.
2. Примесь дейтерия в естественном водороде составляет 0.015%. Найти отношение концентраций молекул HD и D_2 .

4.3 Тепловой эффект реакции

В процессе химической реакции выделяется или поглощается тепло. Как его рассчитать? Количество тепла (для определенности рассматриваем процесс, протекающий при постоянном объеме и заданном значении температуры) равно изменению энергии смеси²⁵ $\delta Q_V = \delta E$ и может быть выражено через изменение свободной энергии, а в конечном счете — через “константу” химической реакции. Учитывая, что $E = -T^2 \frac{\partial F}{\partial T}$, запишем

$$\delta Q_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T}.$$

Для изменения свободной энергии имеем

$$\delta F = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \left(-T \ln \frac{V}{N_i} + \varphi_i \right);$$

$$\delta Q_V = -T^2 \delta N_0 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_V.$$

Изменение условий равновесия с температурой различно для тех реакций, в которых тепло выделяется, и тех, в которых — поглощается.

В случае, если можно считать постоянными теплоемкости газов, задача о выделении тепла решается еще проще: энергия выражается как

$$E = \sum N_i (c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}),$$

так что

$$\delta Q = -\delta N_0 \sum \nu_i (c_{Vi} T + \varepsilon_{0i})$$

²⁵ Реакция - это неравновесный процесс. Изменение энтропии смеси при указанных условиях $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

Если реакция происходит не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, то выделяемое тепло определяется приростом энтальпии.

Задача

1. Выразить теплоемкости C_V и C_P частично ионизированной плазмы через её степень ионизации $\alpha(T)$. Нарисовать графики $C_V(T)$ и $C_P(T)$. (Считая зависимость $\alpha(T)$ известной).

5 О компьютерном моделировании

Обычно в статистической физике мы имеем дело с системами, состоящими из огромного числа частиц. Поэтому компьютерное моделирование таких систем — дело далеко не тривиальное. Необходимым этапом является осознание результатов, понимание того, насколько модель отражает физическую реальность.

Один из очевидных способов моделирования — метод молекулярной динамики. Создается в компьютере система взаимодействующих частиц. Естественно, что для учета взаимодействия каждой из частиц с каждой из остальных требуется огромный объем вычислений. Расчеты, приходится упрощать, поэтому в тонких случаях неизбежен вопрос, что принадлежит моделируемой системе, а что — модели. Тем не менее, этот подход является одним из весьма результативных. Пример применения метода молекулярной динамики — рассматриваемый ниже газ шаров. Хотя у нас он выглядит как чисто учебный, есть немало научных работ, основанных на исследовании такого газа.

Основные же методы включают существенно статистическое моделирование, обычно с использованием датчиков случайных чисел. О них немного будет сказано далее.

5.1 Задача о компьютерном газе бильярдных шаров

5.1.1 Распределение шаров по скоростям

В практикуме “Моделирование физических явлений” (на первом курсе) изучался двумерный газ абсолютно упругих шаров. При движении шаров сохраняется энергия

$$\sum \frac{p^2}{2m} = E.$$

Для достаточно просторного биллиарда распределения в пространстве и в импульсном пространстве можно считать независимыми. В импульсном пространстве движение происходит на сфере, а точнее — в слое малой толщины, определяемой неточностью в сохранении E . Для компьютерного газа шаров эта неточность определяется округлением значения энергии δE и очень мала ($\frac{\delta E}{E} \sim 10^{-8}$).

Объем этого слоя равен

$$\begin{aligned}\Gamma_N(E) &= \Gamma\left(\sum \varepsilon < E\right) - \Gamma\left(\sum \varepsilon < E - \delta E\right) = \\ &= A_N(E^N - (E - \delta E)^N) \approx A_N N E^{N-1} \delta E.\end{aligned}$$

(Множитель, отвечающий движению в обычном пространстве, включен в A_N). Распределение по импульсам можно представить, если угодно, в форме²⁶

$$dw = A\delta\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{2m} - E\right) d^2p_1 d^2p_2 \dots d^2p_N.$$

Чтобы найти распределение по энергиям для одного шара, будем действовать так же, как при выводе распределения Гиббса. Задаем энергию одной частицы ε и находим фазовый объем, заполняемый при движении всех $(N - 1)$ остальных.

$$\Gamma_{N-1}(E - \varepsilon) = B(E - \varepsilon)^{N-2}$$

(B — множитель, не зависящий от ε). Выписанный фазовый объем и определяет вероятность состояния выделенного шара. Если учесть еще, что для одного шара элемент фазового объема пропорционален $d^2p \propto d\varepsilon$, то получаем распределение вероятностей по энергии

$$dw = \frac{N-1}{E} \left(1 - \frac{\varepsilon}{E}\right)^{N-2} d\varepsilon.$$

(постоянная определена условием нормировки). При малых значениях N распределения совсем не похожи на максвелловское. Компьютерный эксперимент полностью подтверждает наши выкладки.

Для пары шаров распределение в плоскости p_x, p_y — равномерно заполненный круг.

Интересное явление обнаружила, выполняя работу в практикуме “Моделирование”, студентка Олеся Шурыгина. Если поместить пару шаров

²⁶Т.е. принять толщину “энергетического слоя” δE равной нулю (точнее говоря, считать ее пренебрежимо малой в сравнении со всеми рассматриваемыми интервалами энергии).

на равных расстояниях от противоположных стенок и задать им такие начальные скорости, чтобы было $p_{1x} + p_{2x} = 0$, то распределение в плоскости (p_x, p_y) оказывается анизотропным.

Чтобы вывести это распределение, учтем, что связывающее скорости шаров условие не нарушается ни при их столкновениях друг с другом, ни при столкновениях их со стенками. С учетом этого дополнительного закона сохранения функция распределения может быть записана в виде

$$dw = A\delta\left(\frac{p_{1x}^2}{2m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{2x}^2}{2m} + \frac{p_{2y}^2}{2m} - E\right)\delta(p_{1x} + p_{2x})dp_{1x}dp_{1y}dp_{2x}dp_{2y}.$$

После интегрирования по p_{2x} получаем

$$dw = A\delta\left(\frac{p_{1x}^2}{m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{2y}^2}{2m} - E\right)dp_{1x}dp_{1y}dp_{2y}$$

— в пространстве (p_{1x}, p_{1y}, p_{2y}) равномерно заполняется поверхность эллипсоида

$$\frac{p_{1x}^2}{mE} + \frac{p_{1y}^2}{2mE} + \frac{p_{2y}^2}{2mE} = 1,$$

сплюснутого в направлении оси p_{1x} . После интегрирования по p_{2y} получаем проекцию этого эллипсоида на плоскость (p_{1x}, p_{1y}) — внутренняя часть эллипса, заполнение которого резко растет по мере приближения к его контуру. Нормированное распределение

$$dw = \frac{dp_x dp_y}{2\pi\sqrt{mE(2mE - 2p_x^2 - p_y^2)}}.$$

Заметим, что подобное же условие возникает, если бильярд, по которому движутся шары, “склеить”, образовав цилиндр. И в этом случае изменяется функция распределения. Например, при наличии в начальном состоянии потока частиц в направлении окружности цилиндра этот поток сохраняется. Такие распределения встречаются в физических задачах, но мы ими сейчас больше заниматься не будем.

Если $\varepsilon \ll E$, то

$$dw = \frac{N-1}{E} e^{-\frac{\varepsilon(N-2)}{E}} d\varepsilon,$$

это больцмановское распределение с температурой $T = \frac{E}{N-2}$.

Пусть два одинаковых шара движутся в кубе. Остановимся сначала на таком особом случае, когда они движутся симметрично относительно

центра куба. В этом случае из условий $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0$, $\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 = 2mE$ следует, что в импульсном пространстве их координаты заполняют поверхность сферы $\mathbf{p}^2 = mE$. На рис.2А мы видим проекцию точек, равномерно разбросанных по поверхности сферы, на плоскость (p_x, p_y) .

На рис.2В представлен общий случай движения пары шаров — проекция на плоскость (p_x, p_y) точек, равномерно разбросанных по поверхности 5-мерной сферы в 6-мерном пространстве.

На рис.2С представлен результат моделирования движения девяти шаров по плоскому бильярду (соответствующий движению в кубе шести шаров с той же средней энергией, что и в случаях А и В) — проекция на плоскость (p_x, p_y) точек, равномерно разбросанных по поверхности 17-мерной сферы. С увеличением числа шаров происходит переход к распределению Максвелла. Рис.2С при этом практически не изменится, только появится отличный от нуля, но весьма слабо выраженный “хвост”, на рисунке все равно не помещающийся.

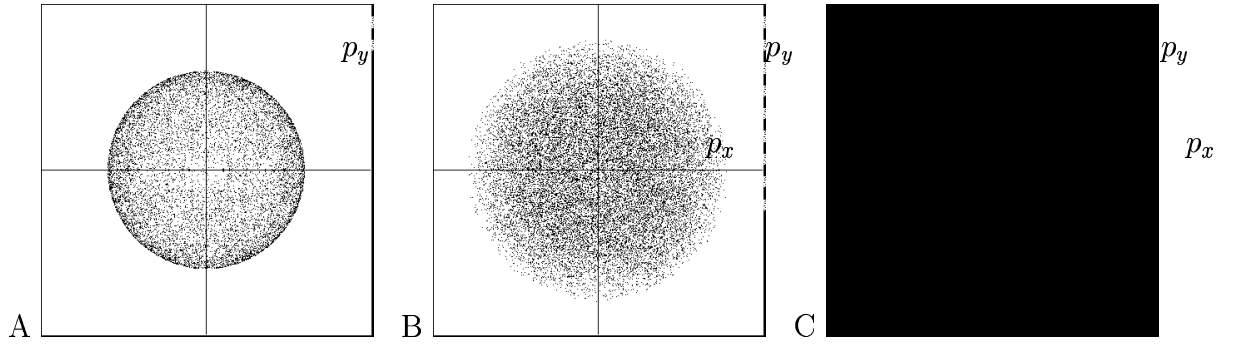


Рис. 3: Распределения по импульсам для шаров в кубе. А — пара шаров, шары движутся симметрично, так что $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0$. В — пара шаров, добавочного интеграла движения нет. С — шесть шаров.

Для настоящего газа неточность определения энергии δE хотя и мала, тем не менее $\frac{\delta E}{E} \gg \frac{1}{N}$. Поэтому выражение для $\Gamma_N(E)$ преобразуем не путем разложения по δE , а иначе:

$$\begin{aligned} \Gamma_N(E) &= \Gamma(\sum \varepsilon < E) - \Gamma(\sum \varepsilon < E - \delta E) = A_N E^N \left(1 - \left(\frac{\delta E}{E} \right)^N \right) \\ &\approx A_N N E^N (1 - e^{-\frac{\delta E}{E} N}) \approx A_N N E^N. \end{aligned}$$

Это означает, что объем слоя с высокой степенью точности совпадает с объемом N -мерного шара и фазовый объем перестает зависеть от толщины энергетического слоя.

Задача

1. Найти распределение по “высоте” шаров на наклонном бильярде, принимая, что размеры шаров невелики и что шары в своем движении не достигают верхнего бортика.

5.2 Распределение по координатам

5.2.1 Шары на просторном столе.

Начнем с наблюдения за движением одного шара на просторном столе. Движения шара в направлениях, параллельных сторонам бильярда, независимы. Траектория окажется замкнутой, если отношение периодов движений в этих направлениях $(L_x - 2R)/v_x$ и $(L_y - 2R)/v_y$ - число рациональное. (Здесь L_x, L_y - размеры стола, R - радиус шара, v_x, v_y - компоненты скорости шара). Если же это отношение иррационально, то траектория центра шара заполняет всюду плотно всю доступную область стола

$$R \leq X \leq L_x - R, R \leq Y \leq L_y - R, \quad (1)$$

(Рис.1), т.е. проходит рано или поздно через любой, даже очень маленький кружок, лежащий в этой области.

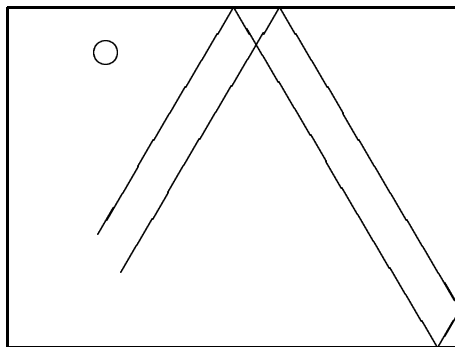


Рис. 4: Если траектория не замкнутая, то точка, отражающаяся от сторон прямоугольника, пройдет через любой круг, лежащий внутри него.

При движении нескольких шаров по большому столу столкновения происходят лишь изредка, отношение периодов изменяется, чаще всего оказываясь иррациональным. Следы центров заполняют стол всюду плотно. То же получится, если отмечать при этом следы центра лишь одного шара.

5.2.2 Шары в пенале

Шары были помещены в узкий “пенал” (Рис.2) так, что движение их в направлении поперек оси пенала было очень стеснено. Центры шаров мо-

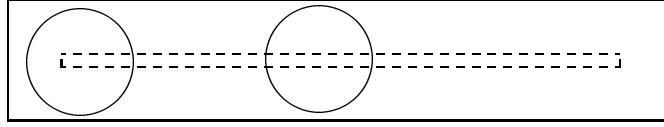


Рис. 5: Шары в пенале. Пунктиром показана область, доступная центрам шаров; на других рисунках она изображается сильно растянутой в вертикальном направлении.

гут двигаться в узкой области вблизи оси пенала. Выводя на экран через равные промежутки времени движения положения центров шаров, мы получаем представление об их распределении в пространстве. Распределение по координатам оказывается неравномерным (рис. 2).

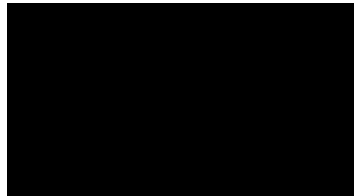


Рис. 6: Сверху — область, выделенная на рис.1 пунктиром, со следами центров шаров. Снизу — гистограмма и теоретическая зависимость $\rho(x)$. Тут же показано распределение для одного (второго) шара.

Заметим, что распределение по координатам для шаров в узком пенале фактически совпадает с тем, какое получается при движении вдоль одной прямой ²⁷.

Далее речь пойдет об условиях, когда можно с хорошей точностью рассматривать просто движение шаров вдоль оси этого пенала. Компоненты скорости v_x будем в дальнейшем называть просто скоростями. Удобно ввести новые координаты

$$x_k = X_k - (2k - 1)R, \quad (k = 1, \dots, n), \quad (2)$$

²⁷В отличие от этого распределение по скоростям при переходе от одномерного движения к движению в узком пенале чрезвычайно усложняется.

исключая участки оси X , недоступные для центров шаров (см. рис.5.).

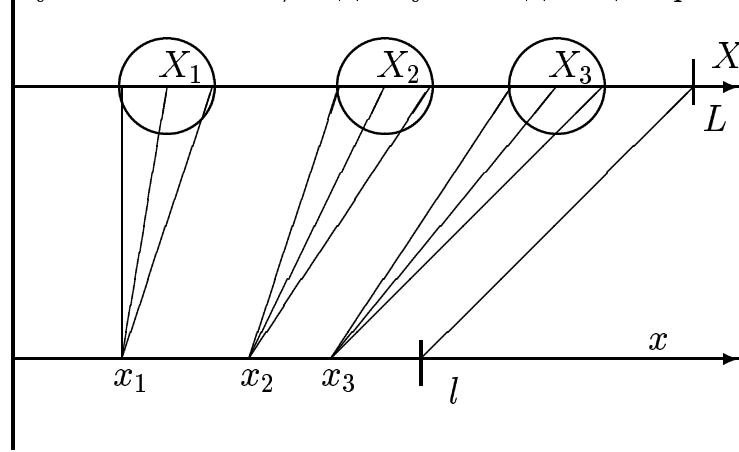


Рис. 7: Переход от координат X к координатам x , позволяет исключить области оси, занятые телами шаров.

Здесь k - номер шара, n - число шаров, R - их радиусы. Эти координаты удовлетворяют условиям

$$0 \leq x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n \leq l, \quad (3)$$

где

$$l = L_x - 2nR. \quad (4)$$

В этих координатах движению шаров отвечает движение непроницаемых точек вдоль прямой x .

Для движения одного шара ($n = 1$) все значения координаты x_1 в пределах $0 \leq x_1 \leq l$ равновероятны, вероятность обнаружить шар на участке $(x, x + dx)$ равна

$$dw = \frac{dx}{l}, \quad l = L_x - 2R. \quad (5)$$

Если положение шара изображалось N раз, то на интервале dx окажется около

$$dN = Ndw \quad (6)$$

точек. Число точек на единицу длины (далее называемое концентрацией) $\rho(x) = dN/dx = N/l$.

Переходя к движению многих шаров, заметим, что при столкновении пары шаров друг с другом они обмениваются скоростями. Это означает, что в координатах x_i точки, отвечающие центрам шаров, движутся так, будто бы прошли друг сквозь друга. При столкновениях шары передают

вдоль цепочки определенные значения скоростей (как бы обмениваясь эстафетными палочками). Отмечая же следы всех шаров, мы отмечаем в сущности следы этих “палочек”, каждая из которых движется со своей постоянной скоростью, отражаясь от стенок.

Сначала рассмотрим движение пары шаров, которое можно представлять очень наглядно.

Для пары шаров условие

$$0 \leq x_1 \leq x_2 \leq l \quad (7)$$

выделяет на плоскости x_1, x_2 треугольник $OBС$ (рис. 6).

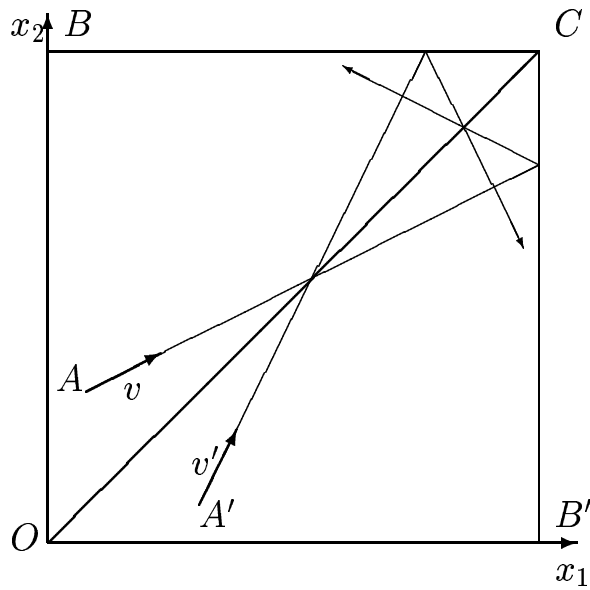


Рис. 8: Точка A на плоскости x_1, x_2 , изображающая движение пары шаров, и точка A' , отвечающая движению шаров, пронумерованных в обратном порядке, движущихся симметрично относительно диагонали квадрата OC . Их следы в совокупности равномерно заполняют весь квадрат.

В результате треугольник OCB окажется равномерно заполнен точками.

Поэтому число точек, для которых координата x_1 лежит в интервале $(x, x+dx)$, пропорционально площади узкой трапеции (рис.7), вырезаемой в треугольнике OCB границами этого интервала

$$ds \approx \frac{1}{2}(l - x)dx \quad (8)$$

(при малых dx). Вероятность того, что координата лежит в этом интер-

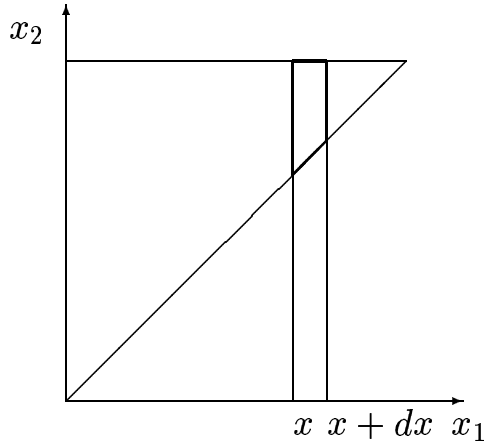


Рис. 9: Вероятность того, что $x_1 \in (x, x + dx)$, пропорциональна площади выделенной трапеции.

вале

$$dw_1 = \frac{ds}{l^2/2} = \left(1 - \frac{x}{l}\right) \frac{dx}{l}. \quad (9)$$

Итак, при движении двух шаров концентрация следов одного из них линейно убывает при удалении от стенки. Компьютерный эксперимент отлично подтверждает этот вывод (рис.2). Для второго шара распределение симметрично

$$dw_2 = \left(1 - \frac{l-x}{l}\right) \frac{dx}{l} = \frac{xdx}{l^2}. \quad (10)$$

Возвращаемся к случаю, когда движется n шаров.

Будем рассматривать наряду с нашей “цепочкой” шариков, отвечающей условию (3), еще $(n! - 1)$ цепочек со всеми другими возможными вариантами нумерации шариков. Координаты всех $n!n$ шариков в процессе движения равномерно заполняют объем n -мерного куба с ребром l .

На систему шаров с “правильным” порядком номеров (3) приходится объем

$$v_n(l) = l^n/n! \quad (12)$$

“Сечение” n -мерной “пирамиды” (3) плоскостью $x_n = x$ представляет собой $(n-1)$ -мерный объем, равный $v_{n-1}(x_n)$. Действительно, зафиксировав положение n -го шара, мы оставляем для остальных $(n-1)$ участок пенала длины x_n . Таким образом условию $x_n \in (x, x + dx)$ отвечает объем

$$dv = v_{n-1}(x)dx \quad (18)$$

и вероятность

$$dw_n = \frac{dv}{v_n(l)} = n \left(\frac{x}{l} \right)^{n-1} \frac{dx}{l}. \quad (19)$$

Для первого шара подобным же образом,

$$dw_1 = \frac{v_{n-1}(l-x)dx}{v_n(l)} = n \left(1 - \frac{x}{l} \right)^{n-1} \frac{dx}{l}. \quad (20)$$

Если зафиксировать положение k -го шара, $x_k = x$, то $k-1$ шар будет двигаться по участку длины x с одной стороны от этого шара, а $n-k$ шаров — по участку длины $l-x$ — с другой. Поэтому вероятность того, что $x_k \in (x, x+dx)$ равна

$$dw_k = \frac{v_{k-1}(x)v_{n-k}(l-x)}{v_n(l)}dx = \frac{n!}{(k-1)!(n-k)!} \left(\frac{x}{l} \right)^{k-1} \left(1 - \frac{x}{l} \right)^{n-k} \frac{dx}{l}. \quad (21)$$

Пусть на экран компьютера N раз выводились точки, изображающие положение центров шаров. Концентрация (линейная) таких точек для k -го шара

$$\rho_k = N \frac{dw_k}{dx}. \quad (22)$$

Отметим, что суммарная концентрация точек на оси x

$$\rho(x) = \sum_{k=1}^n \rho_k(x) = \frac{N}{l} \sum \frac{n!}{(k-1)!(n-k)!} p^{k-1} q^k = \frac{N}{l} (p+q)^{n-1} = \frac{N}{l} \quad (23)$$

(здесь $p = x/l, q = 1 - x/l$) не зависит от x .

Теперь остается только вернуться к координатам X_k с помощью формул (2).

На рис. 11,12 сопоставляются полученные кривые и результаты компьютерного эксперимента.

Естественно, распределение значительно изменяется, если выбрать более короткий пенал.

При $n \gg 1$ для первого шара получаем

$$\rho_1(k) \approx \frac{N}{a} e^{-\frac{x}{a}}, \quad (24)$$

где $a = \frac{l}{n-1} \approx \frac{l}{n}$ — средняя длина отрезка оси x , приходящаяся на один шар.

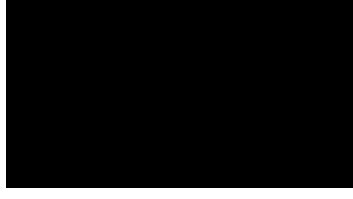


Рис. 10: Сравнение теории с данными компьютерного эксперимента для семи шаров. Между шарами значительные промежутки.

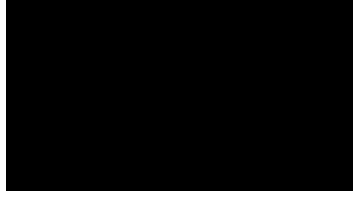


Рис. 11: Сравнение теории с данными компьютерного эксперимента для семи шаров, уложенными почти вплотную друг к другу.

Среднее расстояние между шарами $a = l/(n + 1)$, среднее значение координаты k -го шара

$$\langle X_k \rangle = \langle x_k \rangle + (2k - 1)R = ka + (2k - 1)R, \quad (25)$$

С помощью (20) нетрудно найти средний квадратичный разброс координаты

$$\langle (\Delta X_k)^2 \rangle = a^2 k(n + 1 - k)/(n + 2). \quad (26)$$

При достаточно большом числе шаров разброс координат шара, удаленного от края, $\Delta X \sim a\sqrt{k}$ и намного превышает среднее расстояние между центрами соседних шаров $a + 2R$. Вдали от края осцилляции распределения сглаживаются.

5.2.3 Циклические граничные условия

Можно вообще исключить влияние границ, изогнув пенал и превратив его в кольцевой. Точнее говоря, можно ввести (в компьютерной программе) циклические граничные условия, не изменяя законов соударений шаров, а требуя только, чтобы шар, достигший правой стенки пенала, не отскакивал, а появлялся слева (и наоборот). При таких условиях для каждого шара любые положения равновероятны, среднее значение концентрации равно n/L .

В таких условиях интерес представляет корреляционная функция – распределение по расстояниям между шарами. Легко видеть, что это



Рис. 12: Корреляция координат шаров в кольцевом пенале: распределение по расстояниям между шарами. На кольце 17 шаров, среднее расстояние между центрами соседних в 1,3 раза превышает диаметр. (Учитываются только расстояния, меньшие половины длины кольца).

распределение совпадает с найденным уже распределением плотности по отношению к стенке пенала. Действительно, при фиксированном положении одного шара $n-1$ могут располагаться на участке $L_x = L-2R$, а интересуется нас именно распределение по отношению к краю этого участка. При заданном значении $a = L_x/n$ это распределение мало изменяется с ростом n ; с увеличением расстояния от шара это распределение приближается к постоянному значению l/a (рис.13).

При движении по квадратному столу тоже можно рассматривать функцию распределения по расстояниям между центрами шаров. На рис.14

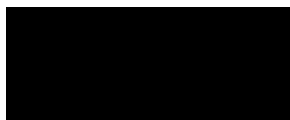


Рис. 13: Распределение по расстояниям между шарами на плоском бильярде. Результат моделирования.

приведена гистограмма такого распределения, полученная в компьютерном эксперименте. А вот теоретическое вычисление такого распределения в двумерном (и трехмерном) случаях гораздо сложнее (см., например, [5]).

5.3 Статистическое моделирование

Количество состояний — статистический вес — любой интересной системы очень велико и недоступно для полного перебора с помощью компьютера. Поэтому для моделирования используют метод Монте-Карло.

Как можно было бы моделировать распределение по состояниям в термостате? Начнем с очевидного, но не эффективного метода. Выберем простой пример. Пусть в термостате находится система взаимодействующих друг с другом частиц. Определить состояние в нашем примере значит задать координаты всех частиц. Будем моделировать состояние системы при данной температуре.

Алгоритм состоит в том, что состояния системы выбираются случайным образом, а затем принимаются с определенной вероятностью или отбрасываются. Для этого достаточно найти энергию системы в выбранном состоянии E , вычислить $w = \exp(-E/T)$ и, выбрав случайное число $r = \text{random}$ в пределах $(0,1)$, принять состояние, если $r < w$ и отвергнуть в противном случае.

Легко сообразить, что принимаемые состояния будут подчиняться распределению Гиббса.

При таком моделировании можно было бы находить среднее значение энергии, теплоемкость и т.п.

Обычно используют более эффективные алгоритмы. Один из распространенных способов моделирования носит название — метод Метрополиса.

Алгоритм таков. Сначала “разбрасываем” частицы по объему случайным образом. Затем начнем изменять координаты отдельных частиц, сообразуясь уже с температурой термостата. Для этого зададим одной из частиц случайным образом “пробное” смещение (можно “шевелить” и по нескольку частиц сразу.) Подсчитаем, как изменится при этом энергия всей системы, $E \rightarrow E + \Delta E$. После этого определим, принять это смещение или отвергнуть.

Если $\Delta E < 0$, то смещение принимается, если же $\Delta E > 0$, то принимается только с вероятностью $w = \exp(-\Delta E/T)$. Подобным образом,

неоднократно шевеля каждую частицу, достигаем в конце концов некоторого равновесия.

Каким окажется это равновесие? Выберем два состояния системы (A и B), разность их энергий обозначим $\Delta E_{AB} = E_B - E_A > 0$. Пусть за очень большое время система побывала N_A раз в состоянии A и N_B раз — в состоянии B . В равновесии число переходов из A в B должно быть равно числу обратных переходов $B \rightarrow A$:

$$N_A W_{A \rightarrow B} = N_B W_{B \rightarrow A}.$$

Согласно описанному алгоритму $W_{A \rightarrow B} = \exp(-\Delta E_{AB}/T)$, $W_{B \rightarrow A} = 1$, поэтому соотношение частот пребывания системы в состояниях A и B оказывается отвечающим распределению Гиббса,

$$\frac{N_B}{N_A} = \exp\left(-\frac{E_B - E_A}{T}\right),$$

что и требуется.

Число разных методов и их вариаций велико. На этом остановимся.

6 Закон Нернста

При уменьшении температуры уменьшается статистический вес состояния тела, уменьшается и энтропия. Естественно ожидать, что при $T = 0$ будет обращаться в ноль и энтропия. Это утверждение называют иногда третьим началом термодинамики. Его открыл Нернст. Он анализировал, каким образом можно согласовать значения энтропии для веществ, получаемых разными путями в химических реакциях, в разных фазовых состояниях.

С точки зрения статистического подхода, доказательство теоремы “ $S|_{T=0} = 0$ ” сводится к замечанию, что система при абсолютном нуле попадает в основное состояние и поэтому $\Gamma = 1$. Нужно иметь однако в виду, что нижнее состояние может быть вырожденным. Тогда энтропия оказывается не равной нулю. Так будет, например, для системы невзаимодействующих спинов, ($S = N \ln 2$).

Выбор начала отсчета энтропии все-таки является до некоторой степени условным. Если мы имеем дело со смесью изотопов, не делая попыток разделить их, то можно принять за нуль энтропию смеси при $T = 0$. Если же существенны процессы, в которых изотопный состав изменяется,

то (при $T = 0$) энтропия смеси больше суммы энтропий разделенных изотопов.

Если все температуры в задаче велики по сравнению с интервалами сверхтонкой структуры атомов (разностями энергий, обусловленными различными ориентациями спинов атомных ядер), то можно не принимать во внимание спины ядер (например, в формуле Саха положить $g_H = 2$, $g_{H^+} = 1$, что, естественно, не повлияет на результат).

Все-таки важно знать не просто предел при $T = 0$, а поведение энтропии при низких температурах. Ведь температуры, низкие по сравнению с первым возбужденным уровнем (на чем и базировалось приведенное выше “доказательство”), фактически недостижимы. О тепловых свойствах тел при низких температурах разговор впереди.

7 Квантовые газы

Пусть газ является идеальным,— потенциальной энергией взаимодействия его частиц можно пренебречь,—но не выполнено условие,

$$\frac{V p_T^3}{(2\pi\hbar)^3} \gg N,$$

обеспечивающее малость числа частиц в сравнении с числом квантовых состояний, которые частицы фактически могут занять. В таком случае взаимное влияние частиц все равно есть, и очень существенное. Оно вызвано тождественностью частиц. Такие газы называют вырожденными. В результате вместо распределения Больцмана появляются иные распределения, обычно называемые квантовыми распределениями. При этом состояния самих частиц могут быть с большой точностью классическими. Пусть

$$\frac{V p^3}{(2\pi\hbar)^3} \lesssim N,$$

где p — характерный импульс частицы.

На квантовомеханическом языке это условие эквивалентно тому, что

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \gtrsim a \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}.$$

Такое условие означает, что невозможно представить состояния частиц волновыми пакетами так, чтобы все они не перекрывались друг с другом.

7.1 Идеальный ферми-газ

Будем рассматривать идеальный газ и решать задачу о вероятности нахождения частицы в выбранном квантовом состоянии (с энергией ε). Мы будем рассматривать газ, частицы которого имеют полуцелый спин (фермионы) и для которых, следовательно, справедлив принцип Паули: в одной квантовой ячейке фазового пространства не может быть больше одной частицы с заданной поляризацией.

Воспользуемся распределением для тела с переменным числом частиц в термостате:

$$w_{N,i} = \frac{1}{Q} e^{(N\mu - E_{N,i})/T},$$

понимая под “телом” *совокупность частиц в рассматриваемом состоянии* $|i\rangle$, а под термостатом — остальной газ. Число частиц в этом “теле” n_i может быть равно 0 или 1, а энергия его — соответственно равна 0 или ε . Вероятности этих двух состояний “тела”:

$$w_0 = \frac{1}{q}; \quad w_1 = \frac{1}{q} e^{(\mu - \varepsilon_i)/T},$$

где $q = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/T}$ — нормировочная константа. Итак,

$$w_0 = \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon_i)/T} + 1}; \quad w_1 = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}.$$

Среднее число частиц в состоянии

$$\langle n_i \rangle = w_0 \cdot 0 + w_1 \cdot 1 = w_1 = f(\varepsilon_i).$$

Распределение

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1} \tag{9}$$

называют распределением Ферми – Дирака.

Форма кривой $f(\varepsilon)$ зависит от температуры. При малых T ширина переходной области $\sim T$. Если $e^{(\mu - \varepsilon_n)/T} \ll 1$, то получаем больцмановское распределение:

$$\langle n_i \rangle = e^{(\mu - \varepsilon_i)/T} \ll 1.$$

Полное число частиц:

$$N = \int \frac{gV d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{1}{e^{(p^2/2mT - \mu/T)} + 1}$$

(Множитель g соответствует спиновому вырождению, далее для ферми-газа будем принимать $g = 2$). Это равенство может послужить для определения химического потенциала $\mu(N, V, T)$.

Энтропию идеального ферми-газа в неравновесном состоянии можно найти подобно тому, как это было сделано для больцмановского газа (раздел 3.3). Все рассуждения и выкладки вплоть до формулы (3.3.1) остаются в силе, однако теперь, вообще говоря $N_i \sim G_i$. Поэтому

$$\log \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!} \approx G_i \log G_i - N_i \log N_i - (G_i - N_i) \log (G_i - N_i).$$

Выраженная через числа заполнения, энтропия

$$S = - \sum G_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i)].$$

Первое слагаемое можно понимать как вклад в энтропию электронов, второе — как вклад дырок.

Равновесное распределение (1) отвечает максимуму энтропии при заданных числе частиц и энергии газа.

7.2 Ферми-газ при $T=0$

Сделаем предположение, что $T \ll \mu$ и формально устремим $T \rightarrow 0$. Это соответствует ступеньке в распределении $f(\varepsilon)$. В пространстве импульсов оказываются заполнены все состояния с $p \leq p_0$, где $p_0 \equiv p_F$ называют граничным, или фермиевским импульсом. Его можно выразить через концентрацию частиц:

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4}{3}\pi p_0^3, \quad p_0 = (3\pi)^{1/3} \hbar \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3},$$

соответствующую граничному импульсу энергию $p_0^2/2m = \varepsilon_0 = \mu$ называют энергией Ферми, поверхность в импульсном пространстве $\varepsilon(p) = \mu$ — поверхностью Ферми; при меньших энергиях частиц все состояния заполнены, при больших — пусты.

Выразим еще раз полное число частиц:

$$N = A \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{A p_0^3}{3};$$

и энергию

$$E = A \int_0^{p_0} \frac{p^2}{2m} p^2 dp = \frac{A}{2m} \cdot \frac{p_0^5}{5} = \frac{3N}{5} \cdot \frac{p_0^2}{2m} = \frac{3}{5} N \varepsilon_0;$$

Таким образом, средняя энергия частицы для вырожденного ферми-газа $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{5} \varepsilon_0$.

Для рассматриваемого случая статистический вес равен единице. Поэтому при $T = 0$ и $S = 0$. Сосчитаем давление

$$p_0 \propto V^{-1/3}; \quad \varepsilon_0 \propto V^{-2/3}; \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T=0} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \propto V^{-5/3}.$$

Зависимость от объема такая же, как для адиабаты одноатомного больцмановского газа: $pV^\gamma = \text{const}$, $\gamma = 5/3$.

Для примера рассмотрим электронный газ в металле. В среднем на один атом приходится $1 \div 2$ “обобществляемых” электрона (их называют электронами проводимости), т.е. концентрация электронов $\sim 10^{22} \text{см}^{-3}$ (концентрация молекул в воздухе $\sim 10^{19} \text{см}^{-3}$), масса электрона много меньше массы молекулы газа. Все это приводит к тому, что газ становится сильно вырожденным. Впрочем, и без численных оценок ясно, что обобществляемые в металле электроны имеют длину волны порядка размеров атомов, атомы расположены “вплотную”, поэтому характерная длина волны порядка расстояний между электронами.

Точнее говоря, при образовании из отдельных атомов кристалла металла волновые функции каждого из электронов проводимости распространяются на весь кристалл, так что почти у всех них длина волны возрастает и энергия электронов уменьшается (в расчете на один электрон — на заметную долю величины ε_0). Так возникает *металлическая связь*.

В атомных единицах: $\mu \sim 1$ ат.ед. ≈ 30 эВ $\gg T \sim \frac{1}{40}$ эВ (это примерно комнатная температура). Для определения давления электронного газа в металле можно принять его температуру равной нулю.

Оценим давление электронного газа в металле.

$$P_e \sim \frac{N_e \varepsilon_0}{V} \sim 1 \text{ ат.ед.}$$

Перейти к обычным единицам удобно, сравнивая это давление с атмосферным. Для воздуха при комнатной температуре $P_{\text{атм}} = N_{\text{атм}} T / V$.

Поэтому

$$\frac{P_e}{P_{\text{атм}}} = \frac{N_e \varepsilon_0}{N_{\text{атм}} T} \sim \frac{10^{22}}{10^{19}} \cdot \frac{30}{1/40} \sim 10^5 \div 10^6.$$

Потенциальная энергия взаимодействия электронов друг с другом e^2/r ; в нашем случае $p^2/2m \sim \hbar^2/(2mr^2) \sim e^2/r$, — потенциальная и кинетическая энергия одного порядка; казалось бы, нельзя считать газ идеальным. Однако можно предположить (и доказать — только не в этом курсе), что большая часть взаимодействия электрона с другими электронами и с ионами сводится к взаимодействию его с неким средним периодическим полем, что ведет к появлению эффективной энергии и квазиимпульса, а также к появлению двойного электрического слоя на границе металла, приводящего к определенной работе выхода.

Если уменьшить объем в 1000 раз, то кинетическая энергия увеличится в 100 раз, а потенциальная только в 10 раз, так что уже без сомнения можно считать электронный газ идеальным.

Вблизи центра Земли давление достаточно велико, чтобы уравнение состояния вещества совпадало с уравнением состояния идеального электронного газа.

Вернемся к вопросу об идеальности электронного газа в металле при обычных давлениях. Фактически в ряде явлений (теплоемкость электронного газа, его проводимость, теплопроводность) принимают участие электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми, для которых $|\varepsilon - \mu| = |p^2/2m - p_0^2/2m| \approx (p_0/m)|p - p_0| \ll \mu$. В связи с этим иногда находят удобным рассматривать вместо свободных электронов *возбуждения электронного газа (квазичастицы* — электроны и дырки) с энергией $\epsilon = v_0|p - p_0|$, отсчитываемой от уровня Ферми. При этом подразумевается, что большая часть взаимодействия электронов с решеткой и друг с другом включена в энергию основного состояния электронного газа, количество же возбуждений достаточно мало, чтобы считать газ возбуждений близким к идеальному. При нагревании металла происходит рождение именно таких квазичастиц. В *энергетическом слое* толщины $\sim T/\mu$ вблизи поверхности Ферми энергия газа квазичастиц совпадает с кинетической энергией электронного газа, отсчитанной от ее значения, взятого при $T = 0$. Вдали от поверхности Ферми квазичастиц почти нет. В то же время концентрация квазичастиц во много раз (примерно в μ/T раз) меньше, чем концентрация частиц. Поэтому газ квазичастиц близок к идеальному²⁸.

²⁸Учет парного взаимодействия электронов в металле (а также атомов — в жидком ^3He) осуще-

Один из итогов рассмотрения квазичастиц как раз и состоит в том, что приближение, в котором электронный газ считается идеальным, оказывается достаточно хорошим.

ЗАДАЧИ

1. Найти отношение числа квазичастиц электронного газа при $T \ll \mu$ к числу частиц.

Ответ: $3 \ln 2 \cdot (T/\mu)$, $\mu = p_0 v_0 / 2$.

2. Оценить радиус белого карлика, масса которого порядка массы Солнца (10^{33} г).

3. Оценить радиус нейтронной звезды, масса которой порядка массы Солнца.

4. В атомах с большим числом Z электронов большая часть из них движется вблизи ядра в объеме с характерным размером R . В модели Томаса – Ферми эти электроны можно рассматриваются как вырожденный электронный газ, температура которого равна нулю. (Один-два электрона движутся вблизи наружной части атома, где поле ядра почти полностью экранировано. Поэтому размеры всех атомов близки друг к другу.) Пренебрегая кулоновским взаимодействием электронов друг с другом, оценить величину R .

7.3 Вычисление интеграла с $f(\varepsilon)$

В дальнейшем нам неоднократно придется вычислять интегралы, содержащие произведение плавно изменяющейся функции $\mathcal{F}(\varepsilon)$ на функцию

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1},$$

— лишь слегка сглаженную “ступеньку”:

$$I = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Покажем удобный способ приближенного вычисления такого интеграла.

ствлен в теории *ферми-жидкости* Ландау. Оказывается, что для некоторых явлений вклад взаимодействия исчезает, для других — видоизменяет результаты. Есть и такие явления, которые целиком обязаны своим возникновением взаимодействию.

Кроме того, взаимодействие электронов (через посредство кристаллической решетки) может привести к появлению *сверхпроводимости*. Теории сверхпроводимости мы также не касаемся.

Основной вклад дает интегрирование с заменой $f(\varepsilon)$ на “ступеньку”

$$I_0 = \int_0^{\mu} \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Добавка

$$I - I_0 = \int_{\mu}^{\infty} f(\varepsilon) \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\mu} (1 - f(\varepsilon)) \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon,$$

содержит вклады “хвоста” и “дырок”, причем оба эти распределения сосредоточены вблизи $\varepsilon = \mu$ и почти в точности симметричны. Сделаем замены переменных, подчеркивающие это: $\varepsilon = \mu + Tx$ в первом интеграле и $\varepsilon = \mu - Tx$ — во втором:

$$I - I_0 = T \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{F}(\mu + Tx) dx}{e^x + 1} - T \int_0^{\mu/T} \frac{\mathcal{F}(\mu - Tx) dx}{e^x + 1}.$$

Теперь, имея в виду условие $\mu \gg T$, заменим предел интегрирования во втором интеграле на ∞ ; экспонента в знаменателе обуславливает быстрое убывание подынтегральной функции с ростом Tx , поэтому можем разложить \mathcal{F} по Tx

$$\mathcal{F}(\mu \pm Tx) = \mathcal{F}(\mu) \pm \mathcal{F}'(\mu)Tx:$$

$$I - I_0 = 2T^2 \mathcal{F}'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}.$$

Интеграл равен²⁹ $\pi^2/12$, так что окончательно

$$I = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \mathcal{F}(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 \mathcal{F}'(\mu). \quad (*)$$

7.4 Теплоемкость вырожденного электронного газа

Наличие электронного газа в металлах дает естественное объяснение проводимости и высокой теплопроводности. Однако отсутствие наблюдаемого вклада его в теплоемкость металла было загадочным. Можно

²⁹ Чтобы найти $\int_0^{\infty} \frac{x dx}{1+e^x}$, надо вычислить $\int \frac{z^2 dz}{1+e^z}$ в комплексной плоскости по пути $\infty, 0, 2\pi i, 2\pi i + \infty$.

было ожидать теплоемкости $\sim 3/2$ на электрон. Разгадка — в свойствах квантового распределения, приводящего к уменьшению теплоемкости во много раз.

Теплоемкость может быть найдена как $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$. Энергия

$$E = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{\varepsilon d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1}$$

оказывается выражена через химический потенциал, поэтому нужно еще найти $\mu(N/V, T)$ — из уравнения

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1}$$

Выделим в $d\Gamma = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} d^3p$ зависимость от энергии: $d\Gamma = B\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$.

Пользуясь выведенной в предыдущем пункте формулой, находим

$$N = \frac{2}{3}B\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}T^2 \frac{B}{2\sqrt{\mu}} = \frac{2B}{3}\mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{T^2}{\mu^2}\right);$$

$$E = \frac{2}{5}B\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6}T^2 \frac{3B\sqrt{\mu}}{2} = \frac{2B}{5}\mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \cdot \frac{T^2}{\mu^2}\right).$$

Выразим из первого уравнения $\mu = \mu(N, T)$. Для этого решаем его методом последовательных приближений, полагая $\mu^{(0)} = \varepsilon_0$. Далее:

$$\mu^{(1)} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right)^{2/3} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right);$$

$$E = \frac{2}{5}B\varepsilon_0^{5/2} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right)^{5/2} \cdot \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \cdot \frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right) = \frac{3}{5}N\varepsilon_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \cdot \frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right);$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2}N\frac{T}{\varepsilon_0}.$$

Теплоемкость мала, основное поглощение тепла идет за счет электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми. Вклад электронного газа в теплоемкость можно наблюдать при низких температурах, так как с уменьшением температуры вклад кристаллической решетки $C \propto T^3$ убывает гораздо быстрее³⁰.

³⁰ Для разделения кубического и линейного вкладов в теплоёмкость удобно построить график C_V/T в зависимости от T^2 .

Другой способ расчета теплоемкости — через Ω -потенциал

$$\Omega = -T \ln Q, \quad Q = \sum e^{(\mu N - E)/T},$$

где Q — большая статистическая сумма.

При вычислении Q не являются фиксированными не только энергия $\sum \varepsilon_k N_k$, но и полное число частиц $\sum N_k$. Это позволит изменить порядок операций — перейти от суммы произведений к произведению сумм

$$Q = \sum_{(N_k)} \prod_{(k)} e^{N_k(\mu - \varepsilon_k)/T} = \prod_{(k)} \sum_{(N_k)} e^{N_k(\mu - \varepsilon_k)/T}.$$

Таким образом, $Q = \prod_k q_k$, где $q_k = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}$.

Этот способ вычисления Q сводится, по сути дела, к тому, что мы рассматриваем газ как множество независимых “тел”, о которых шла речь при выводе распределения Ферми – Дирака (“тело” — совокупность частиц в данном квантовом состоянии).

Запишем Ω -потенциал:

$$\Omega = -T \sum_{\mathbf{k}} \ln q_k = -T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}).$$

Сумма по всем состояниям k сводится к интегралу: $\sum_k \dots = B \int \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \dots$

$$\Omega = -TB \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon)/T}) d\varepsilon,$$

интегрируем по частям

$$\Omega = -\frac{2}{3}B \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\mu - \varepsilon)/T} + 1} = -\frac{2}{3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_k}{e^{(\mu - \varepsilon_k)/T} + 1} = -\frac{2}{3}E.$$

(Ранее уже получали, что $\Omega = -PV$, а известное равенство $PV = \frac{2}{3}E$ можем использовать для контроля правильности вычислений.)

$$\Omega = -\frac{4B}{15} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5}{8} \pi^2 \frac{T^2}{\mu^2} \right), \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \approx \frac{2B}{3} \mu^{3/2};$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{\pi^2}{3} BT \sqrt{\mu};$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} B \mu^{3/2} \frac{T}{\mu} N = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{\mu},$$

Таким образом, результаты совпали.

Вырожденный ферми-газ встречается в природе:

- электронный газ в металлах;
- внутри атома (если атом содержит много электронов, то большая их часть образует вырожденный электронный газ; для его описания используется модель Томаса–Ферми);
- белые карлики (электронный газ удерживает такую звезду от дальнейшего сжатия, ядра “висят” на электронах);
- ядра атомов (вырожденный газ, вернее, смесь газов протонов и нейтронов);
- нейтронные звезды;
- ранняя Вселенная (в первые секунды и доли секунды после Большого взрыва Вселенная заполнена квантовыми газами фермионов и бозонов).

ЗАДАЧА.

Атомное ядро можно рассматривать как смесь полностью вырожденных ферми-газов протонов и нейтронов в сферической потенциальной яме радиуса $R = R_0 A^{1/3}$ (возникшей благодаря взаимодействию тех же частиц), где $R_0 =$, а A — атомная масса (суммарное число протонов и нейтронов в ядре).

Пусть медленный нейтрон сталкивается с ядром. Нейтрон “застревает” в ядре, “раздавая” при столкновениях свою энергию другим нуклонам — ядро нагревается. Определить температуру ядра.

Далее, с некоторой задержкой по времени, происходит “испарение” нейтронов из ядра. Найти распределение “испарившихся” нейтронов по энергиям (ограничиться учетом первого из “испарившихся” нейтронов).

7.5 Полупроводники

В кристалле каждый электрон движется в периодическом поле, образованном кристаллической решеткой и остальными электронами.

Вспомним факты, известные из квантовой механики.

В энергетическом спектре электрона есть разрешенные и запрещенные зоны, уровень удобно характеризовать квазиимпульсом. Количество состояний в данной области “фазового” пространства выражается через квазиимпульсы подобно тому, как для свободных частиц — через им-

пульсы:

$$d\Gamma = 2 \frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3},$$

где p — квазиимпульс.

Полупроводник — это кристалл, в основном состоянии которого электроны заполняют все состояния ряда зон, в других же, отделенных запрещенной зоной, электронов нет. В этом отношении полупроводник полностью подобен изолятору. Отличие же состоит в относительно небольшой ширине запрещенной зоны. Поэтому при комнатной температуре заметное количество электронов переходит в верхнюю зону.

Поставим себе задачу определить, сколько именно электронов переходит в верхнюю зону при температуре T .

Энергии уровней, освобожденных электронами в нижней зоне и занятых — в верхней, лежат вблизи запрещенной зоны. Поэтому можно ограничиться состояниями с небольшими значениями квазиимпульса и энергиями, лежащими вблизи “потолка” нижней, разрешенной зоны (называемой *валентной*) и “дна” верхней (зоны *проводимости*). Пусть ширина запрещенной зоны равна Δ . В полупроводнике $\Delta \sim 1\text{эВ}$. Выберем за начало отсчета энергии “потолок” нижней разрешенной зоны. Тогда в зоне проводимости энергия

$$\varepsilon_{con}(p) = \Delta + \varepsilon_e(p), \quad \text{где обозначено } \varepsilon_e(p) = \frac{p^2}{2m_e},$$

m_e — некоторая константа порядка массы электрона.

В валентной зоне

$$\varepsilon_{val}(p) = -\varepsilon_h(p), \quad \text{где } \varepsilon_h(p) = \frac{p^2}{2m_h},$$

m_h — константа (масса дырки, $h \equiv hole \equiv \text{дырка}$).

Концентрация электронов в зоне проводимости

$$n_e = \frac{N_e}{V} = \int f \left(\frac{\varepsilon_{con} - \mu}{T} \right) d\Gamma' = \int f \left(\frac{\varepsilon_e + \Delta - \mu}{T} \right) d\Gamma',$$

$$d\Gamma' = d\Gamma/V, \quad f(x) = \frac{1}{e^x + 1}.$$

Валентная зона почти целиком заполнена, концентрация незаполненных состояний, называемых *дырками*, тоже невелика

$$n_h = \frac{N_h}{V} = \int \left[1 - f \left(\frac{\varepsilon_{val} - \mu}{T} \right) \right] d\Gamma' = \int f \left(\frac{\varepsilon_h + \mu}{T} \right) d\Gamma'$$

Если ввести $\mu_h = -\mu$, то формулы для электронов и дырок будут почти одинаковы, но в физике полупроводников предпочитают использовать один химический потенциал μ . Уровень энергии, равный μ , называют уровнем Ферми. Положение уровня Ферми относительно границ зон не зависит от выбора начала отсчета энергии. В рассматриваемых условиях

$$\Delta - \mu \sim \mu \gg T, \quad (1)$$

(что далее следует проверить), поэтому при температурах порядка комнатной концентрации электронов и дырок невелики, $f(x) \approx e^{-x}$, так что и электроны, и дырки образуют бoльцмановские газы. В этом случае интегралы уже были вычислены

$$n_e = e^{(\mu-\Delta)/T} 2 \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}; \quad n_h = e^{-\mu/T} 2 \left(\frac{m_h T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Заметим, что

$$n_e n_h = 4 \left(\frac{m_e^{1/2} m_h^{1/2} T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 e^{-\Delta/T}. \quad (2)$$

Это закон действующих масс для реакции

$$e + h \rightleftharpoons \text{колебания решетки (фононы)}.$$

Из условия электронейтральности $n_e = n_h$ находим

$$n_e = n_h = 2 \frac{(m_e m_h)^{3/4} \cdot T^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \cdot e^{-\Delta/2T}; \quad e^{-\frac{\mu}{T}} = \left(\frac{m_e}{m_h} \right)^{3/4} e^{-\Delta/2T}.$$

Уровень Ферми оказывается близок к середине запрещенной зоны:

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} T \ln \frac{m_h}{m_e},$$

поэтому условие (1) выполнено.

Самая интересная характеристика полупроводника — его проводимость. Как известно, она равна $\sigma = ne^2\tau/m$, где τ — время между соударениями (время пробега). Величина τ — сравнительно слабо зависит от температуры, n — концентрация носителей тока (электронов и дырок) зависит от температуры очень сильно. Фактически это и определяет зависимость проводимости полупроводников от температуры. В отличие от проводимости металлов, у полупроводников она растет с ростом температуры.

Обычно в полупроводниках бывают примеси — доноры и акцепторы, которые поставляют или захватывают электроны. Чем выше температура, тем меньше роль примесей. Рассмотренный нами случай чистого полупроводника трудно достигим даже при высокой температуре.

ЗАДАЧИ

- 1) Найти теплоемкость электронов и дырок в чистом полупроводнике.
- 2) Атом примеси имеет уровень энергии $\varepsilon_a = \Delta_a \ll \Delta$ (такая примесь называется *акцепторной*). На этом уровне может оказаться один электрон, причем он может находиться в одном из двух спиновых состояний. Выразить вероятность того, что электрон окажется в таком состоянии через химический потенциал электронов.
- 3) Атом примеси имеет уровень энергии $\varepsilon_d = \Delta - \Delta_d$; $\Delta_d \ll \Delta$ (*донорная* примесь). Атом донорной примеси, лишенный электрона, оказывается положительно заряженным. При достаточно большой концентрации донорной примеси n_d это приводит к резкому уменьшению концентрации дырок (согласно (2)). Найти концентрацию электронов в зоне проводимости в условиях, когда концентрацией дырок в валентной зоне можно пренебречь.

7.6 Идеальный бозе-газ

Бозоны — это частицы с целыми спинами $s = 0, 1, \dots$

Примеры вырожденного бозе-газа:

- фотонный газ,
- фононы — газ колебаний кристаллической решетки,
- частицы с целым спином в ранней Вселенной.

В выбранном нами квантовом состоянии ($|i\rangle$) может быть любое число частиц. Интересующие нас задачи — определение вероятности того, что в данном состоянии находится n_i частиц $w(n_i)$, среднего числа частиц в данном состоянии $\langle n_i \rangle$ — такие же, как для Ферми-газа. И решаются они таким же способом. Отличие состоит только в том, что n_i принимает значения $0, 1, 2, \dots$, а энергия $0, \varepsilon_i, 2\varepsilon_i, \dots$.

Вероятность

$$w(n_i) = \frac{1}{q} e^{n_i(\mu - \varepsilon_i)/T}, \quad \text{где } q = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{n_i(\mu - \varepsilon_i)/T}.$$

Чтобы ряд не расходился и была возможность найти значение химического потенциала, обеспечивающее данное полное число частиц, мы

должны потребовать, чтобы было $\mu < \varepsilon_{i \min}$. Тогда можем просуммировать ряд и найти q :

$$q = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{n_i(\mu-\varepsilon_i)/T} = \frac{1}{1 - e^{(\mu-\varepsilon_i)/T}}.$$

Среднее значение n_i :

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i=0}^{\infty} w_i n_i = \frac{T}{q} \frac{\partial q}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/T} - 1}.$$

Это — распределение Бозе – Эйнштейна. Главное отличие от распределения Больцмана — большее заполнение низких уровней. Причину легко понять. Если N частиц распределены по N разным ячейкам фазового пространства, то вклад такого состояния в общее число состояний следует разделить на $N!$ (вспомним расчет статистической суммы больцмановского газа). Каждое такое состояние дает в статистический вес вклад $1/N!$. Если же все эти частицы оказались в одной ячейке, то такое состояние идет в счет за одно.

Равенство

$$N = \int \langle n(\varepsilon) \rangle d\Gamma,$$

позволяет найти $\mu = \mu(N, T, V)$.

Энтропию неравновесного состояния бозе-газа можно выразить подобно тому, как это было сделано для больцмановского и ферми-газов. Только на этот раз число частиц N_i в группе состояний числом G_i может быть больше, чем G_i . Соответствующая комбинаторная задача встречалась нам при подсчете статистического веса состояния гармонического осциллятора (1.3, задача 2). Приведем сразу же результат:

$$S = \sum G_i [(1 + f_i) \log (1 + f_i) - f_i \log f_i].$$

Распределение Бозе–Эйнштейна отвечает максимуму $S(f_i)$ при заданных числе частиц и энергии газа.

7.7 Конденсация Бозе-Эйнштейна

Рассматриваем идеальный бозе-газ с фиксированным числом частиц. Мы будем рассматривать далее своеобразный фазовый переход. Чем-то похож на такой идеальный газ жидкий гелий, его фазовый переход в

сверхтекучее состояние напоминает интересующий нас фазовый переход бозе-газа.

Чтобы газ был близок по свойствам к идеальному, он должен быть достаточно разреженным. В таком случае температура интересующего нас фазового перехода, как будет видно из дальнейшего, оказывается очень низкой.

Наблюдать подобный фазовый переход удалось в газе, заключенном в своеобразную магнитную ловушку и охлажденном до температуры порядка мК. Эти работы были отмечены нобелевской премией за 2001 год. Говорить здесь о тонкостях этих красивых экспериментов мы не будем.

Полное число частиц

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3p}{e^{(p^2/2mT - \mu/T)} - 1} = \frac{V(2mT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^{x-\mu/T} - 1}.$$

Введем в рассмотрение функцию $b_a(y)$:

$$\begin{aligned} b_a(y) &= \int_0^\infty \frac{x^a dx}{e^{x+y} - 1} \\ \frac{db_a(y)}{dy} &= \int_0^\infty x^a dx \frac{d}{dy} \frac{1}{e^{x+y} - 1} = \int_0^\infty x^a dx \frac{d}{dx} \frac{1}{e^{x+y} - 1} = \\ &= -a \int_0^\infty x^{a-1} dx \frac{1}{e^{x+y} - 1} = -ab_{a-1}(y). \end{aligned}$$

(Эта формула не годится при $a \leq 1$, $y = 0$). Функция $b_a(y)$ определена при $y \geq 0$ ³¹ и монотонно убывает с ростом y .

Через эту функцию удобно выразить полное число частиц

$$N = \frac{V(2mT)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} b_{1/2} \left(-\frac{\mu}{T} \right) = AVT^{3/2} b_{1/2}(y), \quad (*)$$

31

$$b_a(0) = \int_0^\infty e^{-x} x^a (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) dx = \sum_{n=1}^\infty 1/n^{a+1} \cdot \int_0^\infty x^{a+1} e^{-x} dx = \Gamma(a+1)\zeta(a+1);$$

$$\zeta(3/2) = 2,612; \zeta(2) = \pi^2/6; \zeta(5/2) = 1,341; \zeta(3) = 1,202; \zeta(4) = \pi^4/90; \zeta(5) = 1,037.$$

где $y = -\mu/T$. Полученное равенство может служить для определения химического потенциала по числу частиц.

Получаем уравнение: $b_{1/2}(y) = N/VA T^{3/2}$, откуда определяется y , а затем и $\mu = -Ty$. При понижении температуры правая часть этого уравнения возрастает и при некоторой температуре T_k достигает значения $b_{1/2}(0)$. Химический потенциал становится равен нулю. При более низких температурах уравнение не имеет решений. Частиц больше, чем предусмотрено функцией распределения “занимаемых мест”.

Что же происходит при $T \rightarrow T_k$? В этом случае $\mu \rightarrow -0$ и число частиц с нулевой энергией N_0 формально оказывается бесконечным:

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\mu/T} - 1} \approx \frac{T}{-\mu}.$$

Значит, выбирая химический потенциал достаточно близким к нулю, мы можем придать величине N_0 любое значение — все частицы, которым “не хватило мест” попадают в одно и то же квантовое состояние с $\varepsilon = 0$. (Говорят, что эти частицы составляют *конденсат*). Уравнение (*) следует переписать:

$$N = AVT^{3/2}b_{1/2}(y) + N_0.$$

При $T > T_k$ в этом уравнении следует принять $N_0 = 0$, и тогда оно, как уже говорилось, определяет химический потенциал. При $T < T_k$ в этом уравнении следует положить $y = 0$. Тогда оно определяет N_0 .

Отсюда получаем число частиц с нулевой энергией:

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^{3/2} \right]$$

Функция $b'_{1/2}(y)$ при $y \rightarrow 0$ обращается в бесконечность. Это приводит к плавному росту $|\mu(T)|$ вблизи $T = T_k$, $\mu'(T_k) = 0$.³²

Энергия также легко выражается через функцию $b_a(y)$:

$$E = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} - 1} = AVT^{5/2}b_{3/2}(y) = N \frac{T^{5/2}b_{3/2}(y)}{T_k^{3/2}b_{1/2}(0)}.$$

³²Рассуждения относительно скачков справедливы для предела

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = \text{const},$$

обычно называемого термодинамическим пределом.

Кривая $C_V(T)$ в критической точке имеет излом. Если же бозе-газ находится во внешнем поле, скажем, в поле тяжести, то будет и скачок теплоемкости.

При температуре ниже критической давление $P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = P(T)$ - перестает зависеть от объема.

Все это напоминает свойства насыщенного пара, находящегося в контакте с жидкостью. При нагревании происходит испарение жидкости, что влияет на теплоемкость системы, если же жидкость полностью испарится, теплоемкость сразу же изменяется. Во внешнем поле частицы конденсата и пространственно выделены (их слой — “на полу”), но в рассмотренном случае они распределены по всему объему, говорят, что происходит конденсация в импульсном пространстве.

Рассмотренное явление называется конденсацией Бозе-Эйнштейна.

Задачи.

1) Бозе-газ находится в поле

$$U(z) = \begin{cases} fz & \text{при } z > 0, \\ \infty & \text{при } z < 0. \end{cases}$$

Найти температуру T_k конденсации Бозе-Эйнштейна, теплоемкость при $T < T_k$, скачок теплоемкости в точке конденсации, высоту центра тяжести газа $\langle z \rangle$ и скачок величины $\frac{\partial \langle z \rangle}{\partial T}$.

2) Бозе-газ находится в поле $U = m\omega^2 r^2/2$. Найти температуру T_k конденсации Бозе-Эйнштейна, теплоемкость при $T < T_k$ и скачок теплоемкости в точке конденсации.

7.8 Газ фотонов

Число фотонов не является фиксированным, так как фотоны могут появляться и исчезать в любых количествах. Их количество определяется условием, что свободная энергия имеет минимум:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0.$$

(Другое обоснование этого условия — ссылка на условие равновесия в реакции излучения и поглощения фотона атомом $A + \gamma \rightleftharpoons A$: $\mu_A + \mu_\gamma = \mu_A$.)

Для фотонов $p = \hbar k = \hbar\omega/c$; $\varepsilon = \hbar\omega$. Число фотонов :

$$dN = \frac{2Vd^3k}{(2\pi)^3(e^{\hbar\omega/T} - 1)} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3 \cdot (e^{\hbar\omega/T} - 1)};$$

множитель 2 возник за счет разных поляризаций. Спектральное распределение получается умножением dN на $\hbar\omega$:

$$dE = \frac{V \hbar \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/T} - 1)}$$

— это известное распределение Планка.

Число фотонов в заданном объеме при данной температуре

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3p}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

Удобно перейти от p к ω и проинтегрировать по углам

$$N = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1};$$

(Грубая оценка: $N \sim V/\lambda^3$, где $\lambda = 2\pi c/\omega$, $\hbar\omega \sim T$)

Энергия фотонного газа ³³

$$E = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{\hbar\omega d^3p}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{VT^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 VT^4}{15(\hbar c)^3}.$$

Найдем давление фотонного газа. Для оценки можно написать, как и для любого газа $P \sim nvp \sim n\hbar\omega \sim$ плотности энергии. Точный расчет даст: $PV = \frac{1}{3}E$.

Чтобы показать это, проинтегрируем по углам выражение для импульса, переданного единице площади стенки в единицу времени фотонами с определенной энергией $\varepsilon = \hbar\omega$. Каждый фотон передает импульс $\Delta p = 2p_z$. (Ось z перпендикулярна стенке). Число фотонов, прилетающих с определенного направления $n(\varepsilon)v_z d\Omega$, переданный ими стенке импульс $n(\varepsilon)v_z 2p_z d\Omega$. Учитывать нужно только фотоны, летящие к стенке (т.е. с $v_z > 0$). При суммировании по всем фотонам это условие не мешает замене $\langle v_z p_z \rangle \rightarrow \varepsilon/3$, так что в итоге

$$P = \frac{2}{3} \int_{v_z > 0} n(\varepsilon) \varepsilon d\Omega d\varepsilon = E/3V.$$

(А для газа с энергиями частиц $\varepsilon = p^2/2m$ и изотропной функцией распределения подобным же образом появляется “ $2/3$ ”).

³³Интеграл вычисляется таким же образом, как похожий интеграл в задаче о Ферми-газе. См. также задачу 2.

Внутри Солнца давление фотонного газа сопоставимо с давлением газа ионов и электронов.

Напомним, что в качестве модели поверхности *абсолютно черного тела* (тела, поглощающего любой упавший на него фотон) может быть принята дырка, ведущая в замкнутую полость с хорошо поглощающими стенками. Состояние газа фотонов в такой полости определяется температурой ее стенок. Сосчитаем энергию улетающих через дырку фотонов с энергией ε :

$$2\pi n(\varepsilon)c\varepsilon \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = n(\varepsilon)\varepsilon c\pi.$$

Значит, число фотонов, улетающих с единицы поверхности черного тела:

$$I = \frac{c}{4} \cdot \frac{E}{V}.$$

Это закон Стефана-Больцмана излучения черного тела. Обычно его представляют в виде

$$I = \sigma T^4, \quad \text{где} \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Вт/м}^2 \text{К}^4$$

(температура — в градусах Кельвина).

Если абсолютно черное тело находится в равновесии с газом фотонов, то падающая на единицу его поверхности за единицу времени энергия равна излучаемой, т.е. I . Тело, поглощающее падающее на него излучение лишь частично, можно характеризовать его *поглощательной способностью* A — долей поглощаемой энергии. Если тело находится в равновесии с газом фотонов, то поглощаемая телом энергия AI компенсируется излучаемой, так что излучение тела пропорционально его поглощательной способности $I' = AI$ (закон Кирхгофа).

Теплоемкость:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^3.$$

Давление зависит только от температуры, поэтому теплоемкость C_P можно считать бесконечной.

ЗАДАЧИ

1) Оценить давление фотонного газа при температуре $T \sim 10^7 \text{К}$ (в глубине Солнца).

2) Введем функцию

$$f_a(y) = \int_0^{\infty} \frac{x^a dx}{e^{x+y} + 1}.$$

Доказать равенство $f_a(y) = b_a(y) - b_a(2y)/2^a$. Найти соотношение между концентрациями электронов, позитронов и фотонов при температуре $T \gg m_e c^2$ (такая высокая температура была в малые доли секунды после *большого взрыва*).

7.9 Теплоемкость твердого тела

Имеется в виду кристаллическая решетка, о теплоемкости электронного газа речь уже шла.

Движение атомов друг относительно друга можно рассматривать как малые колебания. Вспомним, что для цепочки атомов, была зависимость частот от номера нормального колебания. В кристалле ситуация аналогична.

Атомы в кристалле можно представлять набором осцилляторов с разными частотами. При температурах, высоких по сравнению с наибольшей из этих частот, на каждый осциллятор приходится теплоемкость $c = 1$, на N атомов — $C = 3N$ — это закон Дюлонга и Пти.

При низких температурах теплоемкость падает. Эйнштейн, впервые применивший квантовый подход к вычислению теплоёмкости кристаллической решётки, принял, что все частоты этих осцилляторов одинаковы. Тогда при малых T теплоемкость $\propto e^{-\hbar\omega_0/T}$. Эксперимент дает $\propto T^3$.

Дебай предположил, что спектр примерно такой же, как для колебаний упругого тела, $\omega = uk$, где k — волновой вектор, u — скорость звука, некоторым образом усредненная (см. ниже). Полное же число нормальных колебаний было выбрано равным числу степеней свободы, что обеспечивает выполнение в модели закона Дюлонга и Пти.

При низких температурах осцилляторы с высокими частотами не возбуждаются, поэтому ограничение спектра не сказывается и получается такая же зависимость теплоемкости от температуры, как для фотонного газа $C \propto T^3$.

В промежуточной области температур модель Дебая можно считать интерполяционной.

Удобно ввести циклические граничные условия и рассматривать в качестве нормальных колебаний бегущие волны. Нужно учитывать, что

возможны разные поляризации звуковых волн, в изотропном теле — продольные (l) и поперечные (t).

Число колебаний

$$d\Gamma = \sum_i \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} = \sum_{i=l,t_1,t_2} \frac{V 4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3 u_i^3} = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3},$$

где u — средняя скорость звука в решетке, которая определяется так:

$$\frac{3}{u^3} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3};$$

Максимальная частота в дебаевской модели принимается одной и той же для продольных и поперечных волн и определяется из условия:

$$\frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 u^3} = 3N$$

Обычно вводят дебаевскую температуру

$$T_D = \hbar\omega_m = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar u.$$

Теперь легко записать энергию

$$\begin{aligned} E &= \frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \right) \omega^2 d\omega = \\ &= \frac{3VT^4}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \int_0^{T_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x^3 dx = 3N \left[\frac{3}{8} T_D + T \cdot D \left(\frac{T_D}{T} \right) \right], \end{aligned}$$

где

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1} = \begin{cases} 1 & \text{при } x \ll 1 \\ \pi^4/5x^3 & \text{при } x \gg 1 \end{cases}$$

— функция Дебая (ее значения имеются в таблицах, что имело смысл до распространения компьютеров).

При $T \ll T_D$, $E = (9/8)NT_D + (3\pi^4/5)N(T^4/T_D^3)$, $C = (12\pi^4/5)N(T^3/T_D^3)$

При $T \gg T_D$, $E = 3NT$, $C = 3N$.

Теория Дебая оказалась очень удачной.

Примеры значений дебаевской температуры: очень высокая — для алмаза ($T_D=1860\text{K}$) и низкая — для свинца ($T_D=88\text{K}$).

Тепловое движение можно считать газом фононов, каждое нормальное колебание — сорт фононов, $N_{\mathbf{k}}$ — число фононов с волновым вектором \mathbf{k} . Отвлекаясь от возможных явлений, связанных поверхностью, удобно принять циклические граничные условия для колебаний решетки. Тогда каждый фонон можно представлять себе как бегущую плоскую волну с определенными поляризацией и волновым вектором.

Истинный спектр колебаний известен из опытов по рассеянию нейтронов. При неупругом рассеянии проявляются отдельные фононы, и законы сохранения позволяют по потере импульса и энергии нейтроном узнать зависимость энергии фонона от его квазиимпульса. Спектр оказался не очень похож на дебаевский.

В выражении энергии есть слагаемое $9NT_D/8$ — вклад нулевых колебаний. Оно не проявляется в теплоемкости. Однако в других явлениях (рассеяние рентгеновских лучей, эффект Моссбауера и др.) эти колебания полностью проявляются.

ЗАДАЧИ

1. В модели Дебая найти средний квадрат амплитуды колебаний атома.
- 2.

7.10 Тепловое расширение твердых тел

Газ, находящийся в сосуде, оказывает давление на его стенку за счет передачи импульса стенке отражающимися от нее молекулами. Таким же представляем мы себе механизм возникновения давления фотонного газа. Для газа фононов такое представление не годится: в гармоническом приближении импульс, переносимый фононом, равен нулю³⁴. Тем не менее колебания кристаллической решетки, которые мы можем представлять себе как газ фононов, оказывают на кристалл давление изнутри. Это эффект, целиком обусловленный отклонением колебаний атомов от гармонического приближения. Зависимость этого давления от температуры приводит к тепловому расширению кристалла.

³⁴Если кристалл закреплен, то каждый атом колеблется около своего положения равновесия, среднее за период значение скорости атома $\langle \mathbf{v}_i \rangle$ равно нулю. Импульс, связанный с фононом, $\langle \sum m_i \mathbf{v}_i \rangle = 0$. В “закон сохранения” для рассеяния, например, нейтрона входит квазиимпульс фонона.

Механизм возникновения давления, обусловленного колебаниями кристаллической решетки, можно понять с помощью простой модели.

Рассмотрим сначала линейную цепочку частиц, связанных пружинками. Обозначим отклонение i -й и $(i-1)$ -й частиц от своих положений равновесия x_i и x_{i-1} ; пусть потенциальная энергия соединяющей их пружинки $u(x_i, x_{i-1}) = kx^2/2 - bx^3/3$, где $x = x_i - x_{i-1}$. Сила, действующая на i -ю частицу со стороны $(i-1)$ -й, равна $f = -\frac{\partial u}{\partial x_i} = -kx + bx^2$. Пусть цепочка колеблется. Среднее по времени значение силы $\langle f \rangle = b\langle x^2 \rangle$ и представляет собой “давление”, обусловленное колебаниями. Считая ангармоническое слагаемое в потенциальной энергии малой поправкой, можно выразить $\langle x^2 \rangle$ через энергию колебаний цепочки E : $Nk\langle x^2 \rangle/2 \approx E/2$, где N — число звеньев (среднее значение потенциальной энергии равно половине полной)³⁵. Если края цепочки не закреплены, ее длина увеличится на $N\langle f \rangle/k = bE/k^2$.

Аналогично можно оценить давление фононного газа в трехмерном кристалле, приняв в качестве модели объемную кубическую структуру, построенную из таких же частиц и пружинки. Пусть равновесное расстояние между частицами равно a . Давление фононного газа $P_{phon} = \langle f \rangle/a^2$. Величину $\langle f \rangle$ оцениваем так же, как для линейной цепочки, $\langle f \rangle \sim b\langle x^2 \rangle \sim bE/kN$, с тем только отличием, что E — энергия колебаний всего кристалла, а $N = V/a^3$ — число пружинки одного направления (совпадающее с числом частиц), V — объем кристалла. Таким образом, $P_{phon} \sim (ba/k)(E/V)$.

Коэффициенты жесткости выражаются через потенциальную энергию взаимодействия соседних частиц $k = u''(a)$, $b = -u'''(a)/2$, и при этом³⁶ $b \sim k/a$. В итоге $P_{phon} \sim E/V$. Таким образом самая грубая оценка давления газа фононов приводит к такой же формуле, как для обычного газа и газа фотонов.

С ростом температуры растет и P_{phon} , это и приводит к тепловому расширению кристалла. Линейный коэффициент теплового расширения (равный $1/3$ объемного)

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3VK} \left(\frac{\partial P_{phon}}{\partial T} \right)_V,$$

³⁵В гармоническом приближении равенство можно считать точным для цепочки с циклическими граничными условиями: в этом случае роль нормальных колебаний играют бегущие волны и для каждого из таких колебаний смещения разных частиц отличаются друг от друга лишь сдвигом по фазе.

³⁶Так для популярного потенциала Леннарда-Джонса $u(r) = u_0 [(a/r)^{12} - 2(a/r)^6]$ получаем $b = 3k/a$.

где K — модуль всестороннего сжатия,

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

(в последнем равенстве P — внешнее давление в законе Гука)³⁷ Таким образом, получаем оценку

$$\alpha \sim \frac{bC_{phon}}{3VKka^2N}, \text{ где } C_{phon} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

теплоемкость кристаллической решетки. Величину

$$\gamma = \frac{3KV\alpha}{C}$$

называют *параметром Грюнайзена*. Согласно нашей оценке параметр Грюнайзена $\gamma \sim P_{phon}V/E$ не зависит от температуры. В атомных единицах грубая оценка $a \sim k \sim b \sim K \sim 1$ дает $\gamma \sim 1$. При температуре выше дебаевской $C/V \sim 1$, так что $\alpha \sim 1$. Поскольку 1 ат.ед.энергии $\approx 27,2$ эВ $\approx 3 \cdot 10^5$ К, в обычных единицах $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. В качестве самой грубой оценки это правильный ответ. (Для многих веществ величина α несколько больше).

Отметим, что в рассмотренной модели нет поперечного звука.

Можно выразить давление газа фононов и без использования этой несколько примитивной модели. Свободная энергия фононного газа совпадает с его Ω -потенциалом (т.к. химический потенциал равен нулю) и может быть выражена через большую статистическую сумму:

$$Q = \prod_a \sum_{N_a=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_a(N_a+\frac{1}{2})/T} = \prod_a \frac{e^{-\hbar\omega_a/2}}{1 - e^{-\hbar\omega_a/T}},$$

где a номер моды колебания, задаваемой волновым вектором и поляризацией (Q вычисляется подобно тому, как это сделано для ферми-газа в конце раздела 7.4).

$$F = -T \ln Q = \sum_a \left(\frac{\hbar\omega_a}{2} + T \ln (1 - e^{-\hbar\omega_a/T}) \right),$$

³⁷Использовано соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

$$P_{phon} = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\hbar \sum_a n_a \frac{\partial \omega_a}{\partial V}, \quad n_a = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_a/T} - 1},$$

$$\alpha = -\frac{\hbar}{3K} \sum_a \frac{\partial n_a}{\partial T} \frac{\partial \omega_a}{\partial V}.$$

Заметим также, что

$$E = -\hbar \sum_a n_a \omega_a, \quad C = -\hbar \sum_a \frac{\partial n_a}{\partial T} \omega_a.$$

При $T \ll T_D$ возбуждены только низкочастотные, акустические колебания, для которых $\frac{\partial \omega_a}{\partial V} = \gamma \frac{\omega_a}{V}$, где $\gamma = const$,³⁸ так что

$$\alpha = \frac{\gamma}{3KV} \sum_a \frac{\partial n_a}{\partial T} (\hbar \omega_a) = \frac{\gamma C(T)}{3KV}.$$

При $T \gg T_D$ имеем $(\hbar \omega_a) \frac{\partial n_a}{\partial T} = 1$,

$$\alpha = \frac{1}{3K} \sum_a \frac{\partial \omega_a}{\partial V}$$

и α , как и теплоемкость, не зависит от температуры. В обоих предельных случаях параметр Грюнайзена оказывается константой, но разной при высоких и при низких температурах. Например, для кристалла NaCl при низких температурах $\gamma \approx 0,5$, а при комнатной $\gamma \approx 1,6$.

В металлах есть еще электронный газ, давление которого очень велико, но очень слабо зависит от температуры. Влияние давления электронного газа на коэффициент теплового расширения (как и на теплоемкость) можно обнаружить только при низких температурах.

ЗАДАЧА.

Найти вклад давления электронного газа в коэффициент теплового расширения металла.

7.11 Силы притяжения между нейтральными проводниками (силы Казимира)

Свободная энергия газа фотонов и его давление вычисляются так же, как для газа фононов, только зависимость собственных частот от объема оказывается иной.

³⁸Точнее говоря, величина γ определяется усреднением по продольным и поперечным звуковым колебаниям.

Для линейной цепочки при циклических граничных условиях $\omega_s = \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{\pi s}{2N}$, вместо $\frac{\partial \omega_a}{\partial V}$ следует подставить $\frac{\partial \omega_s}{N \partial a}$; т.к. $\frac{\delta \omega_a}{\omega_a} = \frac{\delta k}{2k} = -\frac{b \delta a}{k a}$, получаем $\langle f \rangle = \frac{b}{kN} \sum \hbar \omega_a n_a$, что совпадает, естественно, с результатом, полученным в начале раздела.

В частности, в объеме $V = L^3$, ограниченном идеально проводящими стенками, для каждой моды собственных колебаний, определяемой волновым вектором и поляризацией, частота $\omega_a \propto V^{-1/3}$, так что $\left(\frac{\partial \omega_a}{\partial V}\right) = -\frac{\omega_a}{3V}$. (В отличие от газа фононов, нелинейные поправки к делу отношения не имеют.)

$$P = -\hbar \sum_a n_a \left(\frac{\partial \omega_a}{\partial V} \right),$$

где среднее число фотонов моды a

$$n_a = \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(-\hbar\omega_a/T) - 1},$$

энергия

$$E = \sum_a n_a \hbar \omega_a. \quad (10)$$

В результате мы вновь получаем соотношение $P = E/3V$, но на этот раз энергия включает в себя и энергию нулевых колебаний электромагнитного поля. Набор частот ω_a включает в себя сколь угодно высокие частоты, поэтому выражение (1) представляет собой расходящуюся сумму. Вклад нулевых колебаний в энергию оказывается бесконечным. Этот факт можно было бы рассматривать либо как проявление незавершенности современной теории, либо как следствие некорректной постановки вопроса. В частности, следует отказаться от представления об идеально проводящих стенках. Для электромагнитных волн высоких частот стенки становятся прозрачными и величина $\left(\frac{\partial \omega_a}{\partial V}\right)$ обращается в нуль. Таким образом, для давления вопрос о расходимости снимается.

Однако вопрос о бесконечной энергии в данном объеме остается. Одна из возможностей “спасти” теорию — признать, что в этом случае речь идет о величине, которая не могла бы быть измерена (в отличие от давления)³⁹.

Возможным казалось и такое спасение от появления в теории неприятной расходимости: сместим начало отсчета энергии электромагнитных

³⁹Можно было бы смотреть на энергию нулевых колебаний как на источник добавочного гравитационного поля, которое все-таки может наблюдаться. Так ли это, до сих пор не ясно. Попытки избавиться от бесконечного гравитационного поля стали одной из причин, приведших к представлению о так называемой *суперсимметрии*. Есть и другие варианты развития теории, связанные, например, с представлением о квантовании пространства на предельно малых расстояниях.

Во избежание недоразумений отметим, что в современных теориях существуют общепринятые способы исключать бесконечные величины. Однако в промежуточных построениях “бесконечности” остаются.

колебаний и примем, что нулевых колебаний вообще не существует. Такой подход оказался ошибочным. Нулевые колебания электромагнитного поля были обнаружены экспериментально. Первоначально это был эксперимент, связанный с наблюдением влияния нулевых колебаний на спектры атомов (“лембовский сдвиг”). Немного позже для проверки реальности нулевых колебаний электромагнитного поля было предложено наблюдать силы, действующие на проводник (Казимир, 1948).

Если электромагнитное излучение находится в области пространства, включающей проводящие и диэлектрические тела, то частоты собственных колебаний электромагнитного поля зависят от формы и расположения этих тел. Пусть форма и положение тел задаются параметрами λ , так что $\omega_a = \omega_a(\lambda)$. Соответствующая параметру λ обобщенная сила, действующая на среду со стороны фотонного газа, равна $\Lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_T$.

Будем рассматривать электромагнитное поле в щели между полупространством, заполненным проводником, и плоским слоем проводника, находящимся от него на расстоянии l .

Для низких частот колебаний можно считать проводник идеальным, а для очень высоких — прозрачным. Для низких частот

$$\omega(k_{\perp}, s) = c\sqrt{k_{\perp}^2 + k_z^2}, \quad k_z = \frac{\pi s}{l}, \quad s = 1, 2, 3, \dots, \quad (11)$$

где k_{\perp} — двумерный вектор (в плоскости, параллельной границе слоя). Давление электромагнитного поля на поверхность проводника

$$P = -\hbar \int \frac{2d^2k_{\perp}}{(2\pi)^2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\partial \omega(k_{\perp}, s)}{\partial l} n(\omega) R(\omega), \quad (12)$$

где множитель $R(\omega)$ отражает указанные выше свойства проводника:

$$R(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{при } \omega \rightarrow 0, \\ 0 & \text{при } \omega \rightarrow \infty, \end{cases}$$

т.е. зависит от частоты примерно так же, как коэффициент отражения света. Наличие этого множителя гарантирует отсутствие расходимости при высоких частотах.

В интеграле (3) подставим $\frac{\partial \omega}{\partial l} = -\frac{k_z^2}{\omega l}$ (согласно (2)):

$$P = \frac{\hbar}{l} \sum_s \int \frac{2d^2k_{\perp}}{(2\pi)^2 \omega} n(\omega) k_z^2 R(\omega). \quad (13)$$

Переходя от суммирования по s к интегрированию по $dk_z = (\pi/l)ds$, ($ds = 1$) и учитывая, что $\hbar k_z = p_z$, $ck_z/\omega = v_z$, получим, разумеется

$$P_0 = \int_{v_z > 0} \frac{2d^2k_\perp dk_z}{(2\pi)^3} n(\omega) v_z 2p_z R(\omega), \quad (14)$$

т.е. уже известное нам давление фотонного газа. Такое давление действует на слой со стороны свободного полупространства. Разность $\Delta P = P_0 - P$ определяет силу притяжения слоя к полупространству, заполненному проводником. Для дальнейших расчетов удобно в интеграле (4) после интегрирования по углу ($d^2k_\perp \rightarrow 2\pi k_\perp dk_\perp$) перейти от переменной k_\perp к переменной $\omega = \omega(k_\perp, s)$

$$P = \frac{\hbar\pi}{c^2 l^2} \sum_s s^2 \int_{c\pi s/l}^{\infty} n(\omega) R(\omega) d\omega. \quad (15)$$

Рассмотрим сначала случай низких температур, когда для существенных в задаче частот можно рассматривать только нулевые колебания: $n = 1/2$. Уловить отличие интеграла

$$P_0 = \frac{\hbar\pi}{2c^2 l^2} \int_0^{\infty} ds s^2 \int_{c\pi s/l}^{\infty} R(\omega) d\omega, \quad (16)$$

от суммы ряда позволяет формула формулу Эйлера - Маклорена:

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = \frac{1}{2}f(0) + \sum_{s=1}^{\infty} f(s) + \frac{1}{12}f'(0) - \frac{1}{720}f^{(3)}(0) + \frac{1}{5040}f^{(5)}(0) - \dots$$

Отлично от нуля только слагаемое с третьей производной, так что

$$\Delta P = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{l^4}. \quad (17)$$

Именно эту величину и измеряли экспериментально. Условие применимости приведенного расчета ($T \ll \hbar\omega_s$) сводится к соотношению $T \ll \hbar c/l$.

В одном из недавних экспериментов была достигнута точность около 5%. Измерения проводились при $l \sim 1$ мкм. Одним из главных источников ошибок была трудность параллельной установки поверхностей проводников. Эту трудность обошли, придав одной из поверхностей сферическую форму. Учитывая, что радиус кривизны велик, $R \gg l$, можем

принять, что измеряемая сила вблизи каждой точки поверхности пропорциональна $(l + z)^{-4}$, где $z = \rho^2/2R$, ρ — расстояние вдоль плоскости от точки наибольшего сближения со сферой. Сила притяжения получится заменой в (8) величины l^{-4} на

$$\int_0^\infty \frac{2\pi\rho d\rho}{(l + \rho^2/2R)^4} = \frac{2\pi R}{l^3}.$$

В противоположном предельном случае — случае высоких температур подставим $n = T/\hbar\omega$.

$$P = \frac{T\pi}{l^2} \sum_{s=1}^\infty s^2 \int_{c\pi s/l}^\infty \frac{d\omega}{\omega} R(\omega). \quad (18)$$

В этом случае отличие интеграла от суммы дает формула Абеля–Плана:

$$\int_0^\infty f(x)dx = \frac{1}{2}f(0) + \sum_{s=1}^\infty f(s) + 2 \int_0^\infty \frac{\text{Im}\{f(iy)\} dy}{\exp(2\pi y) - 1}.$$

Предполагается, что $f(z)$ не имеет полюсов, достаточно быстро убывает при $z \rightarrow \infty$ и принимает действительные значения на действительной оси⁴⁰.

Существенен только вклад низких частот в ΔP , поэтому роль множителя $R(\omega)$ сведется к замене верхнего предела интеграла на некоторую большую величину ω_{max} . Тогда

$$\text{Im} \left[\left(s^2 \int_{c\pi s/l}^{\omega_{max}} d\omega \right)_{s=iy} \right] = \text{Im} \left(-y^2 \log \frac{\omega_{max} l}{i c \pi y} \right) = \frac{\pi}{2} y.$$

В итоге

$$\Delta P = \frac{2\pi T}{l^3} \int_0^\infty \frac{y^2 dy}{e^{2\pi y} - 1} = \frac{\pi T}{4l^3} \zeta(3). \quad (19)$$

⁴⁰ Для вывода этой формулы рассмотрим $\int_C \text{ctg}(\pi z) f(z) dz$, где C — контур с вершинами $(X, iY), (0, iY), (0, -iY), (-X, -iY)$, причем $X \rightarrow \infty, Y \rightarrow \infty$; (точка $z = 0$ обходится по полуокружности радиуса ϵ , $\epsilon \rightarrow 0$). Следует выразить интеграл через вычеты в полюсах $\text{ctg} \pi z$, а также преобразовать его, представив $\text{ctg} \pi z$ в верхней и нижней полуплоскостях z в виде $\text{ctg} \pi z = \mp i \left(\frac{2}{e^{\mp 2\pi i z} - 1} + 1 \right)$.

Заметим также, что представив $f(z)$ в виде ряда по z , можно отсюда получить формулу Эйлера–Маклорена.

Расчет силы притяжения между полупространствами, заполненными диэлектриками с заданными значениями диэлектрической проницаемости, $\varepsilon(\omega)$, при известной температуре можно найти в книгах [4, 13]. Естественно, это расчет заметно более сложный.

8 Неидеальные газы

8.1 Вириальный коэффициент

Учет взаимодействия молекул существенно различен для случая короткодействующих сил (для нейтральных молекул потенциал взаимодействия очень быстро падает с расстоянием между ними) и для далекодействующих (для заряженных частиц). Мы начинаем с короткодействующих.

Взаимодействие молекул удобно представлять в виде потенциала $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. (Тем самым мы не учитываем взаимодействия одновременно трех молекул, химическое насыщение...). Будем вычислять статистическую сумму, а затем — свободную энергию: $F = -T \ln Z$, $Z = \sum e^{-\frac{E}{T}}$. Для идеального газа $Z_{ид} = \frac{z^N}{N!}$, где

$$z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3p$$

Взаимодействие приводит к тому, что интегрирование по объему, не будет тривиальным. Мы можем представлять потенциал взаимодействия в виде

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Общее число слагаемых: $C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2}$. Запишем статсумму

$$Z = Z_{ид} \cdot \frac{1}{V^N} \int dV_1 dV_2 \dots dV_N e^{-\frac{U}{T}}.$$

Такой $3N$ -мерный интеграл не удастся вычислить точно для сколь угодно реалистических потенциалов u .

Для того, чтобы представить наглядную картину, удобно для начала представлять себе молекулы шариками. Пусть v - объем одной молекулы. (А вообще-то, это объем, на который распространяются силы взаимодействия с данной молекулой). Потребуем выполнения следующего условия: $Nv \ll V$. Это предположение дает нам возможность не учитывать тройные столкновения — при вычислении нашего $3N$ -мерного интеграла мы

выбрасываем тот относительно малый вклад, когда сближаются сразу три молекулы. Кроме того, мы не учитываем, что молекула не может вплотную подойти к стенке сосуда. Итак, вычисляем:

$$Z = Z_{\text{ид}} \cdot \frac{1}{V^N} \int dV_N \dots \int dV_2 e^{-\frac{1}{T} \sum_{j=3}^N u(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j)} \cdot \int dV_1 e^{-\frac{1}{T} \sum_{j=2}^N u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)}.$$

Преобразуем последний интеграл

$$\int dV_1 e^{-\frac{1}{T} \sum_{j=2}^N u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)} = \int dV_1 [1 + (e^{-\frac{1}{T} \sum_{j=2}^N u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)} - 1)]$$

Если первая частица не сблизилась ни с одной из остальных, то слагаемое типа $e^{-\sum_j u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)/T} - 1$ обратится в ноль и вклад даст только 1 в квадратных скобках; в тех же случаях, когда первая частица попала в область действия сил со стороны какой-то из остальных, в сумме по j отлично от нуля одно из слагаемых, причем вклады от сближения с любой из частиц одинаковы, а всего их $N - 1$.

$$\int dV_1 [1 + (N - 1)(e^{-u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)/T} - 1)] = V[1 - (N - 1)2B],$$

где обозначено

$$B = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/T}) dV_1 \sim \frac{8v}{2}.$$

При вычислении интеграла по dV_2 не нужно учитывать более конфигурации, в которых вторая частица сближалась с первой — такие конфигурации были уже учтены при вычислении первого интеграла (сумма в показателе начинается с $j = 3$). При вычислении последующих интегралов количество учитываемых сближений частиц все уменьшается. Таким образом получим ⁴¹.

$$Z = Z_{\text{ид}} \left(1 - \frac{2B}{V}\right) \left(1 - \frac{2B}{V}2\right) \left(1 - \frac{2B}{V}3\right) \dots \cdot \left(1 - \frac{2B}{V}(N - 1)\right).$$

⁴¹Подчеркнем во избежание недоразумений, что при вычислении интегралов по dV_2 , dV_3 и т.д. мы не учитывали конфигураций, при которых сближается одновременно три или более молекул; тем самым в каждом из сомножителей, близких к единице, мы не учитывали поправок порядка $(B/V)^2$.

Если бы мы в рамках дальнейших вычислений открыли скобки, то могли бы быть уверены только в линейных по B/V слагаемых, а их было бы заведомо недостаточно для вычисления произведения. Принятый же способ расчета, сводящийся к сложению логарифмов сомножителей, позволяет обойти эту трудность.

Свободная энергия

$$F = F_{\text{ид}} - T \sum_{j=1}^{N-1} \ln \left(1 - \frac{2B}{V} j \right) \approx F_{\text{ид}} + T \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{2B}{V} j \right) =$$

$$= F_{\text{ид}} + TN(N-1) \frac{B}{V} \approx F_{\text{ид}} + \frac{TN^2 B}{V}.$$

Мы нашли первую поправку к статистической сумме и остановимся на этом. Существует способ последовательно получать и следующие поправки по малому параметру Nv/V , учитывая тем самым тройные, четверные и другие многочастичные столкновения.

Давление

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{\text{ид}} + \frac{BTN^2}{V^2} = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{BN}{V} \right).$$

Найти зависимость $B(T)$, зная $u(r)$, не очень сложно, но мы рассмотрим совсем простой вариант расчета.

Введем характерный размер $2r_0$, расстояние между атомами, при котором $u(r) = 0$. Тогда B можно записать в виде

$$B = \frac{1}{2} \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{T}}) 4\pi r^2 dr = \int_0^{2r_0} + \int_{2r_0}^\infty.$$

Введем обозначение

$$b = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi (2r_0)^3 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3,$$

которое используем для оценки первого интеграла (при $r < r_0$ потенциал $u(r)$ очень быстро возрастает и экспонентой можно пренебречь). Для расчета второго интеграла будем считать, что при $r > 2r_0$, $u \ll T$. Разлагая экспоненту, получаем:

$$\frac{4\pi}{2T} \int_{2r_0}^\infty ur^2 dr \stackrel{df}{=} -\frac{a}{T}.$$

Таким образом, $B(T) = b - \frac{a}{T}$. При других видах потенциала отличие зависимости $B(T)$ не является драматическим.

Подставляем $B(T)$ в выражение для свободной энергии:

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2 BT}{V} = F_{\text{ид}} + \frac{N^2 T b}{V} - \frac{N^2 a}{V}.$$

Давление

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{\text{ид}} + \frac{N^2 T b}{V^2} - \frac{N^2 a}{V^2} = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{bN}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (*)$$

здесь $\frac{N^2 T b}{V^2}$ - увеличение давления за счет эффективного уменьшения объема, $\frac{N^2 a}{V^2}$ - уменьшение давления за счет притяжения.

Часто уравнение состояния плотного газа находят удобным представлять в виде

$$P = T \sum_l B_l(T) \left(\frac{N}{V}\right)^l, \quad (l = 1, 2, \dots), \quad B_1 = 1; \quad B_2 = B(T); \dots$$

Функции $B_l(T)$ называют *вириальными коэффициентами*. Мы вычисляли второй вириальный коэффициент.

8.2 Газ Ван-дер-Ваальса. Фазовый переход.

Взаимодействие молекул газа ведет с ростом его концентрации и уменьшением температуры к качественно новому явлению — фазовому переходу. Было предпринято много попыток получить этот результат с помощью более точного учета взаимодействия, есть много частичных успехов, несомненного результата нет. Однако сейчас едва ли можно сомневаться, что дело здесь в вычислительных трудностях, а не в принципиальных. Иначе говоря, “научная общественность” верит, что если бы удалось сосчитать статистическую сумму точно, то переход к жидкому состоянию был бы обнаружен. Для такой уверенности есть основания, касаться которых мы не будем.

Гораздо более “дешевый” (зато успешный) способ получить описание неидеального газа, включающее и сжижение, был предложен Ван-дер-Ваальсом. Если сделать в уравнении (*) замену $(1 + \frac{bN}{V}) \rightarrow 1/(1 - \frac{bN}{V})$, то получим уравнение Ван-дер-Ваальса. Такую замену можно сделать, если $\frac{bN}{V} \ll 1$. Однако уравнение Ван-дер-Ваальса можно распространить и на большие плотности — на том основании, что оно дает очень резкий рост давления при $V \rightarrow bN$, получается вещество, вообще не сжимаемое более, чем до объема bN . Это справедливо для жидкости (в сравнении с газом, разумеется).

Подправим выражение для свободной энергии, заменив в ней второе слагаемое $\frac{N^2 b T}{V}$ на $-NT \ln(1 - \frac{bN}{V})$, после чего автоматически появля-

ется уравнение Ван-дер-Ваальса

$$F = F_{\text{ид}} - NT \ln \left(1 - b \frac{N}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V};$$

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}.$$

Запишем выражение для энтропии

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_{\text{ид}} + N \ln \left(1 - b \frac{N}{V} \right).$$

Энергия

$$E = F + TS = \frac{3}{2}NT - \frac{N^2 a}{V},$$

теплоемкость

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_{V_{\text{ид}}}.$$

Рассмотрим изотерму газа Ван-дер-Ваальса. Есть участок изотермы, где $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, чего реально быть не может. Если в таком веществе появляется флуктуация — вещество в какой-то части объема расширилось,— то давление в этой части объема при таком условии должно возрасти. А другая часть объема, наоборот, уменьшается, и давление в ней падает. В итоге флуктуация не убывает, а неограниченно растет — происходит расслоение на фазы. А для каждой из фаз будет в итоге выполняться условие $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$.

Если уменьшать объем, занимаемый веществом, то при определенной величине объема происходит фазовый переход — расслоение на две фазы (пар и жидкость). При этом условия равновесия таковы: $P_{\text{п}} = P_{\text{ж}}, \quad \mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$.

Равенство $\mu_{\text{п}}(P, T) = \mu_{\text{ж}}(P, T)$ позволяет найти зависимость температуры фазового перехода⁴² от давления. На PT -диаграмме получается кривая равновесия фаз $P(T)$. На PV -диаграмме получается участок изотермы $P = \text{const}$, при перемещении по которому изменяются количества частиц в фазах. Эти количества определяются уравнениями

$$N_{\text{п}} + N_{\text{ж}} = N,$$

$$N_{\text{п}} v_{\text{п}} + N_{\text{ж}} v_{\text{ж}} = N,$$

⁴²То есть зависимость температуры кипения от давления. Мы уверены, что процесс кипения нам знаком.

где $v_{\text{п}}(P, T)$ и $v_{\text{ж}}(P, T)$ — объемы пара и жидкости в расчете на одну частицу; изменяя объем, мы движемся вдоль прямой, пока не “кончатся” пар или жидкость.

Равенство химических потенциалов наглядно представляется правилом Максвелла, состоящем в том, что площади между истинной изотермой и кривой Ван-дер-Ваальса на PV – диаграмме должны быть одинаковы. Для доказательства надо подсчитать $\oint VdP$ по замкнутому пути, образованному истинной изотермой (прямой) и кривой. Этот интеграл как раз равен интересующей нас разности площадей. С другой стороны, фактически только и будет вклад от интегрирования вдоль кривой Ван-дер-Ваальса; согласно равенству $d\Phi = -SdT + VdP$ получается $\Phi_{\text{п}} - \Phi_{\text{ж}}$, что равно нулю, так как на границах участка интегрирования $\Phi_{\text{п}} = N\mu_{\text{п}}$, $\Phi_{\text{ж}} = N\mu_{\text{ж}}$, $\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$.

Подчеркнем, что до сих пор шла речь о короткодействующих силах. Именно поэтому справедлив учет только парных взаимодействий. Добавочная энергия этого взаимодействия в расчете на одну частицу

$$\frac{E - E_{\text{ид}}}{N} = -\frac{Na}{V}$$

пропорциональна числу столкновений частицы, а потому — концентрации.

8.3 Учет взаимодействия в плазме

Картина получается иной, если рассматривать дальнодействующее взаимодействие (кулоновское). Итак, рассмотрим больцмановскую плазму. Чтобы избежать лишних осложнений, будем рассматривать полностью ионизированную водородную плазму. (Задача была решена первоначально Дебаем и Хюккелем для раствора электролита.) Потенциальная энергия взаимодействия пары частиц $u = \mp e^2/r$. Нужно учитывать взаимодействие каждой частицы со многими другими.

Распределение частиц в пространстве и при учете взаимодействия остается однородным, поэтому электрическое поле в любой точке в среднем равно нулю. Взаимодействие частиц влияет на их взаимное расположение: частицы с зарядами разных знаков оказываются чаще всего ближе друг к другу, а частицы с зарядами одного знака — дальше. Мы будем рассматривать функцию распределения *относительно положения одной из частиц*. Можно представлять себе, что сделанные в разные моменты времени “снимки” мы смещаем таким образом, чтобы избранная

нами частица каждый раз оказывалась в начале координат. Тогда вокруг начала координат будет отличное от нуля электрическое поле. Прежде всего, это кулоновское поле самой избранной частицы. Но к тому же распределение частиц относительно выбранной за “центр” оказывается в среднем неоднородно, поэтому возникает некоторое среднее (в указанном смысле) электрическое поле, создаваемое всеми частицами.

Будем считать, что каждая частица находится в этом среднем поле всех других, чем и определяется для нее вероятность находиться на том или ином расстоянии от центра. Такой подход, когда функция распределения частиц и поле, созданное этим распределением, находятся совместно, называется самосогласованным.

Сначала проведем оценку энергии взаимодействия. Рассмотрим случай, когда энергия взаимодействия невелика $T \gg e^2/a$, a — характерное расстояние между ближайшими частицами, $Na^3 = V$. Выберем за центр для определенности протон. Выберем сферу вокруг протона, внутри которой суммарный заряд всех прочих частиц равен -1 , т.е. как раз компенсирует заряд центрального протона. Радиус такой сферы r называется радиусом экранирования. Оценим его:

$$r^3(n_0 e^{e^2/rT} - n_0 e^{-e^2/rT}) \sim 1;$$

здесь r^3 — оценка объема сферы, n_0 — средняя концентрация частиц (протонов или электронов). Учитывая малость взаимодействия, разлагаем экспоненты $2n_0 r^3(e^2/rT) \sim 1$, откуда

$$r \sim \sqrt{\frac{T}{n_0 e^2}}$$

— оценка радиуса экранирования. Для сравнения радиуса экранирования с расстоянием между частицами найдем

$$\frac{a^2}{r^2} \sim \frac{1}{n^{2/3}} \cdot \frac{n e^2}{T} \sim \frac{e^2}{aT} \ll 1,$$

так что в экранировании каждого заряда участвует много частиц.

Величина радиуса экранирования в растворе электролита порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$ см, а в ионосфере она достигает нескольких километров.

Имея такую качественную картину экранирования, можем легко найти добавочную энергию, приходящуюся на один протон:

$$\delta U \sim \frac{1}{2} \cdot \underbrace{r^3(n_{\text{протонов}} - n_{\text{электронов}})}_{-1} \frac{e^2}{r} \sim -\frac{e^2}{r} \sim -\frac{N^{3/2}|e|^3}{V^{1/2}T^{1/2}}.$$

Оценка энергии N частиц

$$U \sim -N \frac{e^2}{r} \sim -\frac{N^{3/2}|e|^3}{V^{1/2}T^{1/2}} = -\frac{A}{\sqrt{VT}}.$$

Найдем добавку к теплоемкости (заранее ясно, что добавка положительна):

$$C_V = C_{V_{ид}} + \delta C_V, \quad \delta C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{A}{2V^{1/2}T^{3/2}}.$$

Найдем добавку к давлению. Очевидно, преобладающее притяжение частиц друг к другу приводит к уменьшению давления. Путь расчета такой: $\delta C_V \rightarrow \delta S \rightarrow \delta F \rightarrow \delta P$. Расчет энтропии:

$$S = S_{ид} + \delta S, \quad \delta S = \int_{\infty}^T \frac{C_V}{T} dT = -\frac{A}{3V^{1/2}T^{3/2}},$$

пределы определяются тем соображением, что при высокой температуре эффект экранировки пропадает. Энтропия уменьшилась, т.к. возник некоторый “порядок” — корреляция в расположении частиц.

$$F = F_{ид} + \delta F, \quad \delta F = U - T\delta S = -\frac{2}{3} \cdot \frac{A}{V^{1/2}T^{1/2}}.$$

$$P = P_{ид} + \delta P, \quad \delta P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -\frac{A}{3V^{3/2}T^{1/2}}.$$

Теперь проведем расчет более аккуратно⁴³. Запишем уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi e \sum_i z_i n_i.$$

(Здесь заряд частицы j -го сорта обозначен $z_j e$). Это уравнение определяет поле вокруг одной частицы. Концентрация:

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{z_i e \varphi}{T}} \approx n_{i0} \left(1 - \frac{z_i e \varphi}{T} \right). \quad (*)$$

Условие электронейтральности:

$$\sum_i n_{i0} z_i = 0.$$

⁴³Мы получим множитель A . Без формального вывода принят тот факт, что в расчете участвует функция распределения по координатам относительно одной из частиц. Такой вывод (предложенный Н.Н.Боголюбовым) можно найти в [1, §79].

Подставляем в уравнение

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_i z_i^2 n_{i0} \varphi = \kappa^2 \varphi.$$

Решение, убывающее при $r \rightarrow \infty$,

$$\varphi = \frac{C}{r} e^{-\kappa r}.$$

При малых r коэффициент C определяется самой центральной частицей: $C = z_j e$.

Разложим потенциал

$$\varphi = \frac{z_j e}{r} - z_j e \kappa + \dots$$

Тогда добавочная энергия взаимодействия

$$U = \frac{1}{2} \sum_j z_j e \left(\varphi - \frac{z_j e}{r} \right)_{r \rightarrow 0} \cdot n_{j0} = -\frac{\kappa}{2} \sum_j z_j^2 e^2 n_{j0}$$

$$U = -\frac{\kappa}{2} \sum_j z_j^2 e^2 n_{j0},$$

а так как $\kappa \propto (VT)^{-1/2}$, то можно получить точное выражение для введенного выше коэффициента A , а следовательно, и для остальных термодинамических функций. Величина $r_D = \kappa^{-1}$ называется в физике плазмы дебаевским радиусом. (Это и есть радиус экранирования).

Рассмотрим добавку к давлению на PV -диаграмме. Загиб вниз кривой при $V \rightarrow 0$ дает намек на возможность расслоение плазмы на фазы (образование капель, что и было найдено в экспериментах с электронно-дырочной плазмой полупроводников), хотя сам расчет в этой области концентраций неверен (так как поправка не мала).

Подобный же подход к определению корреляций в расположениях частиц, вызванных их взаимодействием, применим и к вырожденному электронному газу. Нужно лишь вместо δn (*) подставить $\delta n = -(\partial n / \partial \mu) z_i e \varphi$. Однако для полностью вырожденного слабо неидеального электронного газа гораздо больший эффект дает корреляция, обусловленная тождественностью частиц. В случае, когда направления спинов электронов совпадают, принцип Паули не позволяет им находиться в одной и той же точке пространства. Такая (отрицательная) корреляция распространяется на расстояния порядка характерной длины волны.

Поясним это несколько подробнее. Если два электрона с одинаковыми проекциями спина на одну ось находятся в состояниях с определенными значениями импульсов $\hbar\mathbf{k}_1$ и $\hbar\mathbf{k}_2$, то волновая функция их при замене $\mathbf{r}_1 \rightleftharpoons \mathbf{r}_2$ должна изменять знак: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} - e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_2}$. Вероятность того, что один электрон находится в малом объеме dV_1 вблизи точки \mathbf{r}_1 , а другой — в малом объеме dV_2 вблизи точки \mathbf{r}_2 , равна $dW = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 \propto [1 - \cos((\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))] dV_1 dV_2$. Она обращается в нуль при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ и осциллирует в пространстве с периодом $2\pi/|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| \sim \lambda_{\text{хар}}$ в направлении $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$. Речь должна идти о корреляциях в расположении каждого электрона и всех остальных. Поэтому необходимо провести усреднение по различным значениям и направлениям \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , и это приводит к сглаживанию осцилляций при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gtrsim \lambda_{\text{хар}}$, в результате чего корреляция координат электронов при таких расстояниях между ними исчезает. Но минимум dW при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \lesssim \lambda_{\text{хар}}$ при таком усреднении сохраняется. Если же направления спинов противоположны, то эффект от принципа Паули отсутствует.

Для электрона $\lambda_{\text{хар}} \sim n^{-1/3}$. В итоге энергия каждого электрона убывает на величину порядка $e^2/\lambda_{\text{хар}}$. Поправка к энергии газа⁴⁴ $\delta E_{\text{обм}} \sim -Ne^2 n^{1/3}$.

Есть весьма важная задача, где используется расчет с самосогласованным полем для вырожденного ферми-газа (при $T=0$) во внешнем поле. Это задача о состоянии электронов в тяжелых атомах — теория Томаса–Ферми. Она рассматривается в курсе квантовой механики. (По методу расчета ее место — в курсе статфизики, но во главу угла правильно ставить не методы, а объекты исследования).

Задача.

1. Оценить поправку к энергии, обусловленную корреляцией, вызванной кулоновским взаимодействием, для полностью вырожденной электронной плазмы.

8.4 Пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости плазмы (в электростатических задачах)

Если в плазму поместить заряд, то частицы плазмы экранируют его. Это явление рассмотрим, применяя метод самосогласованного поля. Пусть

⁴⁴Поправка к энергии, обусловленная корреляцией координат частиц вследствие их тождественности, называется обменной.

плотность внесенного заряда равна $\rho(r)$. Электрический потенциал определяется уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi(e \sum_i z_i n_i + \rho),$$

которое преобразуется, как это было сделано в предыдущем разделе, к виду

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = -4\pi\rho.$$

Удобно перейти к компонентам Фурье

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3k / (2\pi)^3, \quad \rho(\mathbf{r}) = \int \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3k / (2\pi)^3$$

$$-k^2\varphi_{\mathbf{k}} - \varkappa^2\varphi_{\mathbf{k}} = -4\pi\rho_{\mathbf{k}}$$

и ввести диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{k}) = 1 + \varkappa^2/k^2$, так что уравнение принимает вид

$$k^2\varepsilon(\mathbf{k})\varphi_{\mathbf{k}} = 4\pi\rho_{\mathbf{k}}.$$

В компонентах Фурье связь напряженности электрического поля $\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = i\mathbf{k}\varphi_{\mathbf{k}}$ и электрического смещения $\mathbf{D}_{\mathbf{k}}$ сводится к соотношению $\mathbf{D}_{\mathbf{k}} = \varepsilon(\mathbf{k})\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$. Для $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ связь оказывается нелокальной:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \int f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')dV'.$$

Напомним, что в плазме, выведенной из равновесия⁴⁵, могут происходить колебания электронов с частотой ω_{0e} , где $\omega_{0e}^2 = 4\pi ne^2/m_e$. Находя диэлектрическую проницаемость плазмы в области таких частот, в грубом приближении можно не учитывать теплового разброса скоростей частиц плазмы. Как известно, $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{0e}^2/\omega^2$, а частота колебаний определяется условием $\varepsilon(\omega) = 0$. Можно учесть, что в колебаниях участвуют и ионы (правда, с гораздо меньшими амплитудами). Для этого следует учесть в диэлектрической проницаемости вклад в поляризацию вследствие смещения ионов: $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{0e}^2/\omega^2 - \omega_{0i}^2/\omega^2$, $\omega_{0i}^2 = 4\pi ne^2/m_i$. В итоге изменение частоты плазменных колебаний сводится к замене в выражении ω_{0e} массы электрона на приведенную массу электрона и иона. Отметим сходство таких колебаний с оптическими (борновскими) колебаниями кристаллической решетки.

⁴⁵ Вопрос о колебаниях плазмы не относится к статистической физике и будет подробнее рассмотрен при изучении кинетического уравнения.

При определенных условиях в плазме возможны также и колебания, сходные с акустическими колебаниями кристаллической решетки. Это колебания, в которых электроны и ионы движутся с почти одинаковыми амплитудами. При этом электрическое поле, возникающее при смещении ионов, в очень большой мере экранируется электронами. Поэтому частота этих колебаний мала. Закон дисперсии таких колебаний также можно найти из уравнения $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$. Вклад ионов в диэлектрическую проницаемость можно принять таким же, как выше⁴⁶, вклад же электронов — можно считать статическим. Такие колебания называют ионным звуком.

Задачи

- 1) Найти ядро интегральной связи \mathbf{D} и \mathbf{E} в плазме.
- 2) Получить закон дисперсии ионного звука.
- 3) Найти емкость плоского конденсатора, заполненного электролитом в качестве диэлектрика

9 Фазовые переходы

9.1 Фазовые переходы первого рода

На рис.14 изображена изотерма газа Ван-дер-Ваальса.

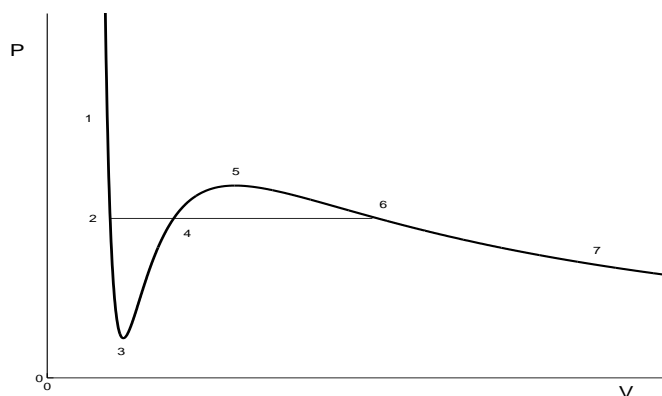


Рис. 14: Изотерма газа Ван-дер-Ваальса. Температура ниже критической.

Участок 1 ÷ 2 - жидкость, 2 ÷ 3 - перегретая жидкость, 6 ÷ 7 - пар, 5 ÷ 6 - переохлажденный пар, 3 ÷ 4 ÷ 5 - неустойчивое состояние, 2 ÷ 4 ÷ 6 - жидкость + пар.

⁴⁶ Это можно сделать, если можно пренебречь тепловым разбросом скоростей ионов в сравнении со скоростью волны. Такие условия реализуются, например, в плазме, нагреваемой протекающим по ней током: передача энергии от легких частиц к тяжелым происходит очень медленно, поэтому газ электронов имеет температуру много большую, чем газ ионов.

Пар на дуге 5÷6 является метастабильным, образование жидкой фазы затруднено, так как для образования капли необходима поверхностная энергия (сейчас мы ее не учитываем).

Подобным же образом затруднено образование пара в перегретой жидкости.

Условия равновесия: $P = P_{\text{ж}} = P_{\text{п}}$;

$$\mu_{\text{п}}(P, T) = \mu_{\text{ж}}(P, T) \quad (1)$$

Уравнение (1), определяющее связь температуры фазового перехода с давлением, как мы увидим, удобнее использовать, представив его в дифференциальной форме. Продифференцируем равенство $\Delta\mu \equiv \mu_{\text{п}}(P, T) - \mu_{\text{ж}}(P, T) = 0$ вдоль кривой равновесия⁴⁷

$$\frac{d\Delta\mu}{dT} = \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} + \frac{\partial\Delta\mu}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dT} = -\Delta s + \Delta v \frac{dP}{dT} = 0,$$

откуда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}.$$

Теплота, подводимая при переходе жидкость \rightarrow пар, в расчете на одну частицу

$$q = T\Delta s = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}).$$

называется скрытой теплотой парообразования⁴⁸. Она равна изменению энтальпии при фазовом переходе при постоянном давлении (не энергии!):

$$q_P = \Delta w = w_{\text{п}} - w_{\text{ж}}.$$

Подставив в $\frac{dP}{dT}$, получим уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}.$$

Кривая $P(T)$ заканчивается в точке, где жидкость перестает отличаться от пара (Д.И. Менделеев, 1860), называемой критической точкой.

Обходя эту точку (на PT диаграмме), можно перейти от воды к пару и обратно без расслоения вещества на фазы. Поведение вещества в районе критической точки эквивалентно фазовому переходу второго рода. (В этой точке обращаются в ноль скачки удельных объема и энтропии).

⁴⁷Использовано соотношение $d\mu = -sdT + vdP$, где s и v — энтропия и объем, приходящиеся на одну частицу.

⁴⁸В таблицах чаще приводят теплоту в расчете на единицу массы (*удельную*) или — в расчете на моль (*молярную*).

При наличии нескольких фаз на PT диаграмме получается иная картина и существует тройная точка, характеризующаяся равенством химических потенциалов:

$$\mu_{\text{п}}(P, T) = \mu_{\text{ж}}(P, T) = \mu_{\text{т}}(P, T).$$

Это два уравнения, определяющие давление и температуру.

Количества частиц в каждой из фаз определяются уравнениями

$$N_{\text{п}} + N_{\text{ж}} + N_{\text{т}} = N,$$

$$N_{\text{п}}v_{\text{п}} + N_{\text{ж}}v_{\text{ж}} + N_{\text{т}}v_{\text{т}} = V,$$

$$N_{\text{п}}\varepsilon_{\text{п}} + N_{\text{ж}}\varepsilon_{\text{ж}} + N_{\text{т}}\varepsilon_{\text{т}} = E,$$

где $v_{\text{п}}(P, T)$, $v_{\text{ж}}(P, T)$, $v_{\text{т}}(P, T)$ — объемы пара, жидкости и твердого вещества в расчете на одну частицу, а $\varepsilon_{\text{п}}(P, T)$, $\varepsilon_{\text{ж}}(P, T)$ и $\varepsilon_{\text{т}}(P, T)$ — энергии частицы в каждой из фаз. Изменение полного объема V и энергии E приводит к изменению чисел частиц в каждой из фаз, но пока выписанная система уравнений имеет решение с положительными $N_{\text{п}}$, $N_{\text{ж}}$ и $N_{\text{т}}$, температура и давление остаются неизменными. От тройной точки непросто отойти при подводе тепла, поэтому тройные точки используются как эталоны температуры.

9.2 Фазовые переходы второго рода

Фазовые переходы второго рода связаны с изменением свойств внутренней симметрии вещества. Примеры — переход в ферромагнитное состояние, в антиферромагнитное, в сверхпроводящее состояние, для гелия — в сверхтекучее; многие переходы между кристаллическими модификациями. При фазовом переходе второго рода нет теплоты перехода, нет скачка объема, но есть скачки теплоемкости, коэффициента сжимаемости и т.п.

9.3 Теория Вейсса

Вейсс построил феноменологическую теорию ферромагнетизма, основанную на простом и естественном предположении. Она хорошо согласовалась с экспериментальными данными, но кое-что в ее основании оказалось поначалу совершенно непонятным.

Магнит состоит из каких-то элементарных магнетиков, которые заставляют друг друга ориентироваться одинаково. Энергия в постоянном

магнитном поле $-\mu\mathcal{H}$. Намагниченность без учета взаимодействия элементарных магнетиков была найдена ранее (1.4.2):

$$M = \frac{N\mu}{V} \text{th} \frac{\mu\mathcal{H}}{T}$$

(Мы полагаем, что элементарные моменты — это спины и они ориентированы либо по полю либо против поля; это справедливо для спина электронов. Вейсс не мог знать этого и предполагал, что моменты могут ориентироваться в пространстве произвольно, поэтому в его работе вместо известного нам выражения намагниченности (1.4.2) входило другое, называемое функцией Ланжевена: $\text{th } y \rightarrow \text{cth } y - 1/y$).

Вейсс предположил, что в веществе возникает *молекулярное поле*, пропорциональное намагниченности, которое следует добавить к полю \mathcal{H} , — имеющаяся уже намагниченность оказывает влияние на себя:

$$M = \frac{N}{V} \mu \text{th} \frac{\mu(\mathcal{H} + \beta M)}{T}. \quad (1)$$

Можно ожидать, что величина $\beta \sim 4\pi$, если вспомнить, что намагниченность дает вклад в среднее действующее на элементарный момент поле.

А теперь положим $\mathcal{H} = 0$. Получаем уравнение

$$M = \frac{N\mu}{V} \text{th} \frac{\beta M \mu}{T}, \quad (2)$$

из которого можно найти M . Замечательно, что в итоге может получиться и не равное нулю M .

Для анализа уравнения удобно ввести переменную

$$y = \frac{\beta M \mu}{T}. \quad (3)$$

Обозначим также

$$T_k = \beta \mu^2 \frac{N}{V}. \quad (4)$$

Тогда (2) перепишется в виде

$$\frac{T}{T_k} y = \text{th}(y). \quad (5)$$

Его удобно анализировать графически. При $T > T_k$ есть только один корень $y = 0$, при $T < T_k$ появляются еще два, что и означает появление

спонтанной намагниченности. При $T \sim T_k$ будет $y \ll 1$, так что можно заменить в (5) $\text{th } y \rightarrow y - y^3/3$ и получить

$$y_0 = 0, \quad y_{1,2} = \pm \sqrt{3 \frac{T_k - T}{T_k}}.$$

Величина T_k оказалась температурой фазового перехода (температурой Кюри). Уравнения (3),(5) задают зависимость $M(T)$ в параметрическом виде, позволяющем сразу же изображать соответствующие графики. Несложно проанализировать решение и при $\mathcal{H} \neq 0$.

Результаты хорошо соответствуют экспериментальным⁴⁹. Однако величина β , которую можно получить из равенства (4), оказалась неожиданно большой $\beta \sim 10^3 \div 10^4$.

Между тем, уравнение (4) допускает простое истолкование. Величина $\varepsilon = \mu^2 N/V \sim \mu^2/a^3 \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$ ат.ед. определяет взаимодействие соседних магнитных диполей ($a = (V/N)^{1/3}$ — расстояние между ними). Естественно ожидать, что упорядочение разрушается при температурах сравнимых с энергией взаимодействия. Большая величина β означает, что механизм взаимодействия моментов какой-то иной.

Разгадка была найдена Гайзенбергом и состоит в том, что за упорядочение спинов в ферромагнетике ответственна не энергия взаимодействия магнитных диполей, а электростатическая энергия: электроны, имеющие параллельные спины, в согласии с принципом Паули движутся так, чтобы вероятность их сближения друг с другом была мала, поэтому мало их электростатическое взаимодействие. Возникает поправка к энергии их электростатического взаимодействия, называемая обменной, гораздо большая, чем магнитное взаимодействие. (Механизм знакомый, такой же, какой приводит к правилам Хунда в физике атомов. Он уже упоминался в связи с обменной энергией в вырожденной плазме.)⁵⁰

Мы совершенно не касаемся вопроса о существовании доменов, которые возникают потому, что в крупном, макроскопическом масштабе магнитное взаимодействие становится значительным. Энергетически выгодно, чтобы поля разных областей — доменов замыкались. Поэтому разные

⁴⁹Исключая область температур, очень близкую к T_k

⁵⁰Впрочем, главную роль здесь играет *косвенный обмен*. Электроны, ответственные за намагничение, находятся в d-состояниях, расположенных в глубине атомов, и потому для разных атомов их волновые функции слабо перекрываются друг с другом. Однако обменная корреляция возникает между внутренними электронами и наружными, например, ответственными за проводимость (обобществленными), и уже как следствие — между внутренними в соседних атомах. В итоге этих непростых взаимоотношений корреляционная энергия может в каких-то случаях иметь другой знак, в таком случае вещество оказывается *антиферромагнетиком*.

куски намагничиваются в разных направлениях. Мы рассматривали намагничивание отдельного домена.

9.4 Модель Изинга

Рассмотрим микроскопическую модель, пригодную для исследования ферромагнетика. Эта модель, называемая моделью Изинга ⁵¹, очень просто формулируется. В каждом узле некоторой кристаллической решетки находится частица со спином $1/2$. Рассматривается поляризационное состояние всех частиц. Состояние одной частицы задается удвоенной проекцией ее спина на выбранную ось, $\sigma_i = \pm 1$. В модели может быть задано однородное магнитное поле, направленное вдоль той же оси \mathcal{H} .

Энергия спина i в магнитном поле равна $-\mu\mathcal{H}\sigma_i$.

Кроме того, спины взаимодействуют между собой. Примем, что если соседние спины направлены одинаково ($\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow$), то энергия взаимодействия равна нулю, а если направлены противоположно, то ⁵² J .

Это до некоторой степени искусственная, рафинированная модель, тем не менее качественно соответствующая не только ферромагнетику, но и некоторым другим физическим объектам. (Существуют гораздо более детализированные модели и расчеты).

Задача состоит в том, чтобы найти термодинамические свойства такого магнетика. Вполне достаточно найти свободную энергию. А интереснейший вопрос — будет ли у такого магнетика происходить фазовый переход. Подразумевается, что число спинов N очень велико, скачок может быть только при $N \rightarrow \infty$.

То приближенное решение, которое мы приведем, не содержит доказательства существования фазового перехода, а наоборот, построено на предположении о его существовании. Оно оказывается не справедливо при температурах, очень близких к температуре перехода (а также и при очень низких).

Обозначим N_\uparrow число частиц со спинами, направленными вверх, N_\downarrow — вниз. Мы будем учитывать взаимодействие только с ближайшими соседями, чтобы избежать излишней громоздкости. Пусть q - число ближай-

⁵¹Изинг первым решил соответствующую одномерную задачу.

⁵²Гамильтониан системы можно записать в виде:

$$\mathcal{H} = -\mu\mathcal{H} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \frac{1}{4}J \sum_{i,i'} (1 - \sigma_i \sigma_{i'}),$$

где суммирование по i' распространяется на всех ближайших соседей i -го узла.

ших соседей, $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ — полное число частиц. $\mathcal{M} = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu$ — магнитный момент, $M = \mathcal{M}/V$ — намагниченность. Принимая, что состояние частично равновесное характеризуется одним параметром — N_{\uparrow} , выразим свободную энергию $F = E - TS$, а затем найдем N_{\uparrow} из условия ее минимальности.

Статистический вес состояния с фиксированным N_{\uparrow} :

$$\Gamma = C_N^{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}$$

— это точное выражение. Энергию же придется считать приближенно.

Учтем, что вклад в энергию взаимодействия дают только соседи со спинами, направленными в разные стороны. Рассмотрим спин, направленный вверх. У него q соседей, из них qN_{\downarrow}/N имеют спин, направленный вниз. Здесь мы взяли среднее число таких соседей и расчет стал приближенным. Энергия

$$U = qN_{\uparrow}\frac{N_{\downarrow}}{N}J - \mu\mathcal{H}N_{\uparrow} + \mu\mathcal{H}N_{\downarrow}$$

Запишем свободную энергию, имея в виду, что она определяется одним параметром N_{\uparrow} :

$$F = \frac{qJ}{N}N_{\uparrow}(N - N_{\uparrow}) + \mu\mathcal{H}(N - 2N_{\uparrow}) - T \ln \frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!}.$$

Условие минимума свободной энергии $\frac{\partial F}{\partial N_{\uparrow}} = 0$ дает

$$\frac{qJ}{N}(N - 2N_{\uparrow}) - 2\mu\mathcal{H}N_{\uparrow} - T \ln \frac{N - N_{\uparrow}}{N_{\uparrow}} = 0,$$

откуда

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = \exp \left(-\frac{2\mu\mathcal{H}}{T} - \frac{qJ(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})}{NT} \right) = \exp \left(-\frac{2\mu(\mathcal{H} + \beta M)}{T} \right), \quad \beta = \frac{qJV}{2\mu^2 N}.$$

Это уравнение отличается от (1.4.1) лишь заменой \mathcal{H} на $\mathcal{H} + \beta M$, и поэтому приводится к виду

$$M = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th} \frac{\mu(\mathcal{H} + \beta M)}{T},$$

т.е. совпадает с уравнением теории Вейсса (9.4.1), приводящим к фазовому переходу “парамагнетик — ферромагнетик”. Постоянная β оказалась выражена через энергию взаимодействия соседних спинов J .

Приближение, которое мы использовали, называют приближением молекулярного поля (оно же — приближение Брэгга – Вильямса).

Кстати, имея выражение для свободной энергии, легко убедиться, что при $T < T_k$ именно не равные нулю корни $y_{1,2}$ отвечают минимуму свободной энергии, а нулевой — максимуму. Имея в виду дальнейшее обобщение, введем для магнетика параметр

$$\eta = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N},$$

называемый *параметром порядка*. $\eta = \pm 1$ соответствует порядку, $\eta = 0$ — беспорядку.

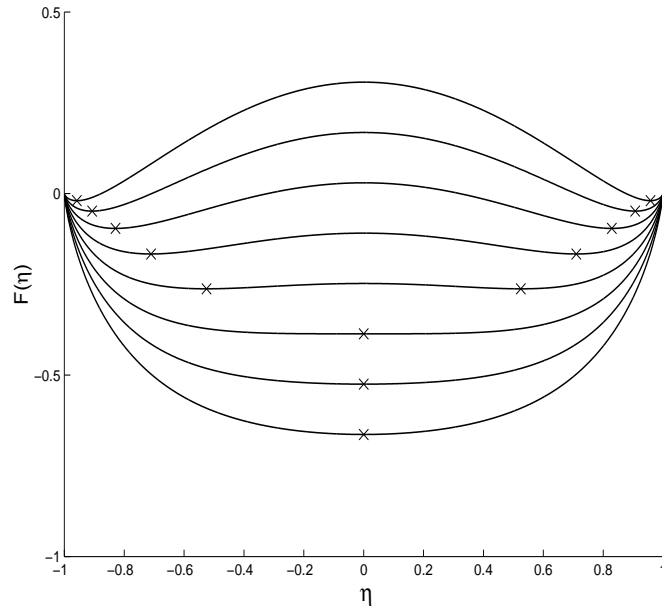


Рис. 15: Зависимость свободной энергии (в условных единицах) η от параметра порядка $\eta = M/(N\mu)$ при разных температурах. $T/T_k = 0,8; 0,85; 0,9; \dots 1,15$. Крестиками отмечены точки, отвечающие равновесным значениям η .

Разные возможные знаки y отвечают разным одинаково вероятным возможностям спонтанной намагниченности — “вверх” или “вниз”.

Сосчитаем скачок теплоемкости

$$U = \frac{qJ}{N} N_{\uparrow} N_{\downarrow}; \quad N_{\uparrow, \downarrow} = \frac{N \pm \frac{M}{\mu}}{2}.$$

Тогда

$$U = \frac{qJ}{4N} \left(N^2 - \frac{M^2}{\mu^2} \right) = \frac{qJN}{4} \left(1 - \frac{T}{T_k} y^2 \right).$$

Вспомнив, что при $T > T_k$ $y = 0$, а при $T < T_k$ $y^2 = 3\frac{T_k - T}{T_k}$, получаем⁵³.

$$\Delta C = -\frac{3}{T_k} \cdot \frac{qJ}{4} N = -\frac{3}{2} N.$$

Наше приближенное решение ни в коем случае не означает доказательства, что модель Изинга приводит к фазовому переходу. Мы подразумевали, что спины расположены в кристаллической решетке. В этом случае переход есть.

Но все рассуждения годились бы и для цепочки спинов, просто в этом случае $q = 2$. Вариант задачи, когда спины выстроены в цепочку — одномерную задачу Изинга⁵⁴ — мы решим точно и убедимся, что фазового перехода не возникает.

Начнем со случая $\mathcal{H} = 0$. Сосредоточим свое внимание не на узлах цепочки, а на связях между узлами. Стартував от первого звена, состояния всех остальных можно задавать, указывая, направлен спин туда же, куда предыдущий, или нет. Тогда каждой связи можно сопоставить энергию 0 или J . Статистическая сумма:

$$Z = 2(1 + e^{-\frac{J}{T}})^{N-1},$$

и все результаты нам известны по двухуровневой системе⁵⁵. Разумеется, никаких скачков нет.

В случае $\mathcal{H} \neq 0$ также можем решить задачу до конца. Для некоторого упрощения расчета чуть изменим условие задачи. Будем считать, что цепочка замкнута в кольцо, т.е. включим также взаимодействие последнего спина с первым. (Без этого решение было бы немного более громоздким, но фактически дало бы тот же результат). Будем попрежнему брать за основу энергию, соотнесенную со связью. Но теперь связь нужно характеризовать двумя параметрами — ориентациями спинов на обоих ее краях: σ_i и σ_{i+1} . Энергию $\pm \mu \mathcal{H}$ спина, находящегося на границе двух звеньев, будем относить наполовину к одному звену, наполовину — к другому.

Рассмотрим вклад одного звена в статсумму — это множитель, который мы обозначим $\Lambda_{\sigma_i, \sigma_{i+1}}$.

В зависимости от ориентаций спинов на краях звена получается таблица (матрица) Λ ,

⁵³Чтобы рассчитать зависимость $C(T)$ при $T < T_k$ нужно иметь более точное выражение $y(T)$

⁵⁴Одномерная задача Изинга имеет отношение к расчетам, связанным с переходами “спираль — клубок” длинных молекул (белки, ДНК).

⁵⁵Множитель 2 отвечает двум возможным ориентациям первого спина и не играет заметной роли

$\sigma_i \backslash \sigma_{i+1}$	1	-1
1	$e^{\mu\mathcal{H}/T}$	$e^{-J/T}$
-1	$e^{-J/T}$	$e^{-\mu\mathcal{H}/T}$

При вычислении статсуммы нужно учесть все возможности ориентации спинов:

$$Z = \sum_{\sigma_i=\pm 1, \dots, \sigma_N=\pm 1} \Lambda_{\sigma_1\sigma_2} \Lambda_{\sigma_2\sigma_3} \Lambda_{\sigma_3\sigma_4} \dots \Lambda_{\sigma_{N-1}\sigma_N} \Lambda_{\sigma_N\sigma_1} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} (\Lambda)_{\sigma_1, \sigma_1}^N = \text{Sp}(\Lambda^N),$$

(это след произведения матриц). Чтобы возвести матрицу Λ в N -ю степень приведем ее к диагональному виду: $\Lambda = U^{-1} \tilde{\Lambda} U$, где $\tilde{\Lambda}$ - диагональна. Тогда $\Lambda^N = U^{-1} \tilde{\Lambda}^N U$.

Матрица $\tilde{\Lambda}$ имеет на диагонали собственные значения матрицы Λ . Поскольку $\text{Sp}(\Lambda^N) = \text{Sp}(\tilde{\Lambda}^N)$, искать матрицу U не нужно.

Находим собственные значения матрицы Λ :

$$\begin{vmatrix} e^{\mu\mathcal{H}/T} - \lambda & e^{-J/T} \\ e^{-J/T} & e^{-\mu\mathcal{H}/T} - \lambda \end{vmatrix} = 0;$$

$$\lambda^2 - 2\text{ch}\frac{\mu\mathcal{H}}{T} \cdot \lambda + 1 - \exp\left(-\frac{2J}{T}\right) = 0;$$

$$\lambda_{1,2} = \text{ch}\frac{\mu\mathcal{H}}{T} \pm \sqrt{\text{sh}^2\frac{\mu\mathcal{H}}{T} + \exp\left(-\frac{2J}{T}\right)}.$$

Статистическая сумма

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \approx \lambda_1^N,$$

(при $N \rightarrow \infty$).

Свободная энергия

$$F = -NT \ln \lambda_1(T, \mathcal{H}, J)$$

позволяет выразить энергию, теплоемкость, намагниченность цепочки. Ни одна из этих величин, очевидно, не испытывает скачков.

Причину отсутствия перехода в отсутствие поля легко понять. Ведь стоит одному спину перевернуться, как следующие вдоль цепочки полностью потеряют информацию, какой была преимущественная ориентация.

Однако можно ожидать, что в трехмерном случае, когда есть много путей передачи такой информации вдоль кристалла, она не потеряется. Так оказывается даже в двумерном случае.

Перейдем к рассмотрению двумерной задачи. Здесь при определенной температуре фазовый переход возможен. Эта задача была решена строго Онсагером и представила первый пример, когда фазовый переход был получен теоретически (естественно, особенности в зависимостях от температуры появляются в пределе $N \rightarrow \infty$ и определяются для $C(T)/N$). Решение Онсагера неоднократно упрощали, в “Статистической физике” Ландау и Лифшица есть уже вполне доступная версия. Мы дадим лишь намек на путь решения.

Итак, “решаем” двумерную задачу. Будем рассматривать только случай $\mathcal{H} = 0$. Выделим области с одинаково направленными спинами. В качестве параметра L примем длину границ этих областей, точнее, число связей, лежащих на границе. Определим L из условия минимума свободной энергии $F = U - TS$. Энергия определяется, очевидно, как $U = JL$. Чтобы найти энтропию, попробуем сосчитать, сколько есть способов провести ломаную длины L . Этот расчет сделаем очень грубо, с явным завышением: забудем, что граница должна быть замкнутой и что она не может проходить по уже пройденному пути. Тогда на каждом шаге есть три привычные возможности — пойти прямо, налево или направо. Таким образом, всего на L шагах получаем 3^L вариантов, откуда статистический вес при данной длине границы $\Gamma \approx 3^L$, энтропия $S = L \ln 3$, а свободная энергия $F = JL - TL \ln 3$.

Если $J > T \ln 3$, то есть $T < T_c \equiv J / \ln 3$, то для минимума F выгодно, чтобы длина границы была маленькой, $L \rightarrow 0$, что соответствует порядку.

Если $T > T_c$, то $L \rightarrow \infty$ - беспорядок. Это и есть фазовый переход. Критическая температура, при которой он происходит $T_c \sim J / \ln 3$.

Точное значение температуры перехода $T_c = J / \ln(1 + \sqrt{2})$

Трехмерная задача была решена так: сначала удалось решить четырехмерную, затем построить теорию возмущений по отклонению размерности от 4, $\dim = 4 - \epsilon$, построить разложение по ϵ и получить ответ, положив $\epsilon = 1$. (Работа Вильсона).

Но это были последние штрихи. Задача считалась одной из самых загадочных. Сложность задачи была обусловлена тем, что при приближении к точке фазового перехода очень быстро возрастают флуктуации. Главный прорыв в ее решении сделали новосибирские (тогда) физики

А.З. Паташинский и В.Л. Покровский (позже и, вероятно, независимо — то же сделал американец Л. Каданов). Была выдвинута гипотеза подобия (говорят также *масштабной инвариантности, скейлинга*), состоящая примерно в следующем. Разобьем решетку на одинаковые “блоки”, каждый из которых содержит по много спинов. Тогда задача в каком-то смысле сводится к предыдущей, только роль спинов играют эти блоки. Укрупнение блоков снова приводит к той же задаче и т.д. Именно такое “устройство” вещества в точке фазового перехода II рода было угадано, а затем — доказано.

Разумеется, средние значения спинов в блоках не равны $\pm 1/2$ (назовем эти значения параметром порядка и обозначим η), а взаимодействие блоков задается не той же величиной J , а как-то иначе. Гипотеза содержит утверждение, что зависимость разных физических величин от масштаба является степенной, а взаимосвязь измеряемых величин от выбора масштаба не должна зависеть. Представим себе некоторое определенное распределение в пространстве параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$. Если укрупнить масштаб длин в λ раз (т.е. выбрать блоки в λ^3 раз более крупные) и рассматривать соответственно более крупный участок вещества, то значения η в этих более крупных блоках изменятся на λ^{Δ_η} , где Δ_η — так называемая *аномальная размерность* величины η . Распределение же параметра η в пространстве в статистическом смысле останется прежним. Зависимость этого распределения от температуры изменится, но так, что величина $\tau = (T - T_k)/T_k$ заменится на $\lambda^{\Delta_\tau} \tau$. Сходным образом изменятся и другие величины, каждая — со своей аномальной размерностью.

Фактически решение этой задачи повлекло разрешение загадки фазовых переходов второго рода. Мы еще коснемся этого вопроса далее.

Задачи

1. Определить энергию, теплоемкость, намагниченность одномерной цепочки.
2. Для приближения молекулярного поля представить в параметрическом виде зависимость теплоёмкости от температуры при $T < T_k$, приняв в качестве параметра магнитный момент. (При $\mathcal{H} \neq 0$ это несложно сделать для всех значений температуры).
3. Для сплава CuZn (латунь) найти скачок теплоемкости в точке упорядочения сплава. Кристаллическая решетка латуни кубическая объемноцентрированная. Воспользоваться приближением молекулярного поля.

9.5 Теория Ландау фазовых переходов второго рода

Задолго до того Ландау предложил свою теорию фазового перехода второго рода. Рассматривается процесс не при $V = \text{const}$, а при $P = \text{const}$ и не F , а термодинамический потенциал Φ .

Ландау понял, что при фазовом переходе второго рода происходит изменение симметрии вещества. Скажем, в какой-то кристаллической решетке атомы находятся в центрах образованных некоторыми другими атомами кубов, а при нагревании и тепловом расширении начиная с некоторой температуры энергетически наиболее низкие положения начинают смещаться от центров этих кубов. Отклонение от симметрии также можно характеризовать параметром порядка. Определенные параметры симметрии можно указать и для других фазовых переходов второго рода.

Сделаем предположение, что потенциал Гиббса в состоянии частичного равновесия, определенном значением параметра порядка η (вообще говоря, неравновесным), имеет вид

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0 + A(T, P)\eta^2 + B(T, P)\eta^4 + \dots$$

Забегая вперед заметим, что наличие линейного слагаемого отвечало бы наличию внешнего поля.⁵⁶ Главное допущение, которое впоследствии оказалось неправильным, состоит в возможности разложения в ряд, т.е. что точка $\eta = 0$ не является особой для функции $\Phi(\eta)$. (Кстати, Ландау предвидел такую возможность). Однако во многих случаях результаты расчетов неправильны только в очень близкой к фазовому переходу области.

Тем не менее теория Ландау, безусловно, заслуживает изучения, как некоторое базовое относительно простое приближение. Есть много задач гораздо более запутанных, скажем, с несколькими взаимосвязанными параметрами порядка, в которых без такого подхода было бы неудобно разбираться⁵⁷. К тому же для многих случаев область применимости этой теории весьма широка.

Сделаем еще один шаг. Положим

$$A(T, P) = a(T - T_k).$$

⁵⁶Наличие слагаемого, содержащего η^3 , отвечало бы не кривой фазовых переходов на PT -плоскости, а изолированной точке. Подробнее не будем на этом останавливаться.

⁵⁷Например, теория сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау, в которой параметр порядка — функция координат, является весьма нетривиальным обобщением этой теории.

Условие равновесия $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$ дает нам

$$2a(T - T_k)\eta + 4B\eta^3 = 0,$$

откуда $\eta = 0$ или $\eta^2 = \frac{a(T_k - T)}{2B}$. Два последних корня существуют лишь при $T < T_k$.

Включим внешнее поле h , что приведет к появлению добавки в потенциале Гиббса:

$$\tilde{\Phi}(T, P, \eta, h) = \Phi_0 + A(T, P)\eta^2 + B(T, P)\eta^4 - h\eta.$$

Условие равновесия

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \eta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} - h = 0 \quad (20)$$

определяет зависимость $\eta(h)$:

$$2a(T - T_k)\eta + 4B\eta^3 = h.$$

При $T > T_k$ зависимость $h(\eta)$ монотонна и $\eta(h)$ определяется однозначно. При $T < T_k$ возможны три состояния — устойчивое равновесное состояние, метастабильное и неустойчивое состояние. (Сходство с изотермой Ван-дер-Ваальса не случайно.)

Определим восприимчивость:

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_{|h=0}.$$

Дифференцируя уравнение (8) по h , получаем

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \chi - 1 = 0, \quad (21)$$

откуда

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)_{|h=0}^{-1} = \frac{1}{2a(T - T_k) + 12B\eta^2}.$$

При $T < T_k$ имеем $\eta^2 = \frac{a(T_k - T)}{2B}$, так что

$$\chi = \frac{1}{4a(T_k - T)}$$

— закон Кюри.

При $T > T_k$ имеем $\eta = 0$ и

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_k)}.$$

Зависимость $\chi(T)$ согласуется с экспериментом (вблизи самой температуры T_k наблюдаются отклонения).

Уже в рамках этой теории видно, что в точке перехода обращаются в нуль вторая и третья производные $\Phi(\eta)$. Возникают большие флуктуации. В реальных системах становится существенным, что эти флуктуации разные в разных точках. Поэтому необходимо вводить в термодинамический потенциал производные параметра порядка по координатам и в то же время учитывать флуктуации. С учетом этого область применимости теории Ландау определяется “изнутри” нее. Об этом речь пойдет далее, при изучении флуктуаций.

9.6 Критические индексы

Вблизи точки фазового перехода второго рода некоторые величины (подобно $\chi(T)$ в теории Ландау) имеют особенности при $T \rightarrow T_k$. Эти особенности принято представлять в виде степенных зависимостей от $\tau = (T - T_k)/T_k$, например,

$$C \propto |\tau|^{-\alpha}, \quad \eta \propto (-\tau)^\beta, \quad \chi \propto |\tau|^{-\gamma}. \quad (22)$$

Показатели α, β, γ называют *критическими индексами*. (Определены ещё несколько критических индексов, но мы ограничимся тремя). Критические индексы определяются по экспериментальным данным.

Основываясь на представлении о масштабной инвариантности (описанном в конце раздела 9.4), можно установить определенные соотношения между критическими индексами.

Аномальные размерности левых и правых частей равенств

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)_{|h=0}^{-1}, \quad C = T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right) \quad (23)$$

должны быть одинаковы:

$$\Delta_\chi = 2\Delta_\eta - 2\Delta_\Phi, \quad \Delta_C = 2\Delta_\Phi - 2\Delta_\tau \quad (24)$$

(Аномальную размерность множителя $T \approx T_k$ следует считать равной нулю). Учитывая, что согласно (22)

$$\Delta_C = -\alpha\Delta_\tau, \quad \Delta_\eta = \beta\Delta_\tau, \quad \Delta_\chi = -\gamma\Delta_\tau, \quad (25)$$

получаем

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (26)$$

Используя термодинамические соотношения (без соображений о масштабной инвариантности) удастся получить только неравенство: $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$.

10 Флуктуации

10.1 Квазистационарные флуктуации

Пусть тело находится в термостате – баростате и может обмениваться с ним энергией как путем теплообмена, так и совершая работу. Введем в рассмотрение два масштаба времени: Δt_1 — обмен энергии тело — термостат, Δt_2 — релаксация в теле. Мы будем рассматривать случай, когда время релаксации мало по сравнению со временем обмена между телом и термостатом: $\Delta t_2 \ll \Delta t_1$. В этом случае имеет смысл говорить о состояниях тела, когда оно не находится в равновесии с термостатом, но само по себе может иметь определенные значения термодинамических величин. При этом говорят о квазистационарных флуктуациях (иногда их называют термодинамическими).

Вероятность состояния тела с определенными значениями E и V уже была выписана раньше:

$$W \propto e^{S(E,V) - (E + P_0 V)/T_0}.$$

Эта формула принципиально решает задачу, и далее мы будем просто подробнее исследовать флуктуации, учитывая, что они оказываются малыми.

Представим E, V, S и другие термодинамические переменные тела в виде $E = \langle E \rangle + \Delta E$; $V = \langle V \rangle + \Delta V$ и т.п., где $\langle E \rangle, \langle V \rangle, \dots$ — равновесные значения. В показателе экспоненты в выражении для W имеем

$$T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V.$$

(слагаемые, не зависящие от $\Delta E, \Delta S, \Delta V$, отнесены к коэффициенту пропорциональности). Это выражение разложим по малым отклонениям от равновесных значений.

Из числа $\Delta S, \Delta E$ и ΔV выберем в качестве независимых ΔS и ΔV , так что разлагать нужно только $\Delta E(\langle S \rangle + \Delta S, \langle V \rangle + \Delta V)$. Член первого

порядка

$$\left(\Delta S \frac{\partial}{\partial S} + \Delta V \frac{\partial}{\partial V} \right) E = T \Delta S - P \Delta V,$$

вследствие условий $T = T_0$, $P = P_0$ сокращается с линейными по ΔS и ΔV слагаемыми, так что остается только член второго порядка:

$$\frac{1}{2} \left(\Delta S \frac{\partial}{\partial S} + \Delta V \frac{\partial}{\partial V} \right)^2 E = \frac{1}{2} \left(\Delta S \frac{\partial}{\partial S} + \Delta V \frac{\partial}{\partial V} \right) (T \Delta S - P \Delta V).$$

Поскольку

$$\left(\Delta S \frac{\partial}{\partial S} + \Delta V \frac{\partial}{\partial V} \right) T = \Delta T$$

и

$$\left(\Delta S \frac{\partial}{\partial S} + \Delta V \frac{\partial}{\partial V} \right) P = \Delta P,$$

получаем

$$W \propto \exp \left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T_0} \right). \quad (1)$$

Эта формула — удобная заготовка. Независимыми являются только два параметра. Выберем в качестве них ΔT и ΔV и выразим через них ΔS и ΔP :

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V; \quad \Delta P = \frac{\partial P}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V.$$

Домножим первое уравнение на ΔT , второе — на $(-\Delta V)$ и сложим, замечая, что $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_V}{T}$, а также $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}$ (что видно из равенства $dF = -SdT - PdV$):

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V = \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2.$$

$$W \propto \exp \left(-\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right).$$

(Напомним, что для устойчивости системы по отношению к расслоению на разные фазы величина $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ должна быть отрицательна.) Это позволяет нам написать⁵⁸

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \langle \Delta T \Delta V \rangle = 0. \quad (2)$$

⁵⁸Нормированное выражение

$$W = \frac{1}{2\pi ab} e^{-x^2/2a^2 - y^2/2b^2},$$

при этом $\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W dx dy = a^2$, $\langle y^2 \rangle = b^2$, $\langle xy \rangle = 0$.

Отметим, что речь идет о флуктуациях, усредненных за время, большое по сравнению с Δt_2 , величина же средних квадратичных отклонений усредняется за время, много большее Δt_1 .

Для расчета флуктуации какой-либо величины можно воспользоваться полученным результатом и разложением:

$$\Delta f(T, V) = \frac{\partial f}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial f}{\partial V} \Delta V.$$

После возведения в квадрат, усреднения и подстановки (2) получаем результат. В частности, таким путем можно получить

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = C_P, \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad \langle \Delta S \Delta P \rangle = 0.$$

(а проще получить эти же результаты из формулы (1)).

Каковы флуктуации по порядку величины? Для температуры: $\Delta T/T \sim 1/\sqrt{N}$, для объема: $\Delta V/V \sim 1/\sqrt{N}$. С увеличением числа частиц абсолютная величина флуктуаций объема растет, а температуры — уменьшается.

Вспомним, что $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = v_s^2$ — квадрат скорости звука. Учитывая, что $\rho \propto V^{-1}$, получим $\Delta \rho/\rho = -\Delta V/V$, $\langle (\Delta P)^2 \rangle = T \rho v_s^2/V$.

10.2 Флуктуации числа частиц

Изменим исходную постановку задачи.

Пусть объем фиксирован, а число частиц в нем может изменяться. Тогда вероятность состояния вещества в этом объеме выражается как

$$W \propto e^{S(E, N) - (E - N\mu_0)/T_0}.$$

Флуктуации различных величин, включая число частиц в данном объеме, можно получить, проделав для новых переменных выкладки, подобные проделанным в предыдущем разделе. А можно и иначе, установив связь между двумя постановками задачи (при $V = \text{const}$ и при $N = \text{const}$). Учтем, что в обеих задачах речь идет не о физическом вмешательстве в устройство и движение системы, а только о разных способах подсчета. Поэтому в обеих постановках флуктуации концентрации должны быть просто одни и те же. Рассмотрим флуктуации концентрации:

при $V = \text{const}$ и флуктуациях N имеем $\Delta\left(\frac{N}{V}\right) = \frac{\Delta N}{V}$;

при $N = \text{const}$ и флуктуациях V имеем $N\Delta\frac{1}{V} = -\frac{N\Delta V}{V^2}$. Значит,

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{V^2} = \frac{N^2}{V^4}\langle(\Delta V)^2\rangle,$$

откуда

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = -\frac{N^2}{V^2} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \langle\Delta N \Delta T\rangle = 0.$$

Преобразуем это выражение, перейдя к переменным μ, V, T .

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\partial(V, T, N)}{\partial(P, T, N)} = \frac{\partial(V, T, N)}{\partial(V, T, \mu)} \frac{\partial(V, T, \mu)}{\partial(P, T, N)};$$

первый якобиан равен $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$.

Для вычисления второго вспомним равенство

$$d\mu = \frac{V}{N}dP - \frac{S}{N}dT,$$

из которого следует

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,T} = \frac{V}{N}.$$

В итоге $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{V^2}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$ и

$$(\Delta N)^2 = T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}.$$

К этому результату можно просто придти и непосредственно от большого канонического распределения, причем уже без ограничения квазистатистическими флуктуациями.

Найдем флуктуации числа частиц в k -том квантовом состоянии Ферми-газа; среднее число частиц:

$$\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} + 1}$$

Легко получаем

$$\langle(\Delta N_k)^2\rangle = T \frac{\partial N}{\partial \mu} = \langle N_k \rangle (1 - \langle N_k \rangle),$$

то есть произведение числа частиц на число дырок. В окрестности граничной энергии (при низких температурах) это произведение может достигать величины $\frac{1}{4}$.

Если рассмотреть Бозе-газ, то получим

$$\langle (\Delta N_k)^2 \rangle = \langle N_k \rangle (1 + \langle N_k \rangle),$$

где

$$\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1}.$$

Для света первое слагаемое соответствует корпускулярной картине, а второе — волновой.

$$\langle (\Delta N_k)^2 \rangle = \langle N_k \rangle + \langle N_k \rangle^2.$$

Задача.

Выразить относительную величину флуктуаций интенсивности дневного света, рассматривая электромагнитное поле как классическое.

Решение.

Мгновенное значение электрического поля световой волны складывается из полей, излученных множеством атомов:

$$\mathbf{E} = \sum_a \mathbf{E}_a.$$

Каждое из слагаемых \mathbf{E}_a изменяется с частотой $\sim 10^{15}$ с, а за время, не большее 10^{-7} с полностью изменяет направление и фазу, причем независимо от других (мы рассматриваем неполяризованный свет). Интенсивность света определяется величиной \mathbf{E}^2 , усредненной за период. Для мгновенного значения поля

$$\mathbf{E}^2 = \sum_a E_a^2 + \sum_{a \neq b} E_a E_b \cos \theta_{ab} = L \langle E_a^2 \rangle,$$

где L — число слагаемых, $\langle E_a^2 \rangle$ — средний (по разным атомам) квадрат поля излучения одного атома, а направления поляризаций излучений разных атомов независимы: $\langle \cos \theta_{ab} \rangle = 0$. Для определения флуктуаций интенсивности нам понадобится величина

$$\begin{aligned} (\mathbf{E}^2)^2 &= \left(\sum_a E_a^2 + \sum_{a \neq b} E_a E_b \cos \theta_{ab} \right) \left(\sum_c E_c^2 + \sum_{c \neq d} E_c E_d \cos \theta_{cd} \right) = \\ &= \sum_a E_a^4 + \sum_{a \neq c} E_a^2 E_c^2 + \sum_{a \neq b \neq c} E_a E_b E_c^2 \cos \theta_{ab} + \sum_{c \neq d \neq a} E_c E_d E_a^2 \cos \theta_{cd} + \\ &\quad + \sum_{a \neq b \neq c \neq d} E_a E_b E_c E_d \cos \theta_{ab} \cos \theta_{cd} + 2 \sum_{a \neq b} E_a^2 E_b^2 \cos^2 \theta_{ab}. \end{aligned}$$

Первая сумма в правой части содержит L слагаемых, вторая — много больше: $L(L-1) \approx L^2$. Третья, четвертая и пятая суммы обращаются в нуль из-за сомножителей вида $\cos\theta_{ab}$. Последняя, в которую выделены слагаемые с $c = a$, $d = b$ и $c = b$, $d = a$, оказывается равна второй (т.к. $\langle \cos^2 \theta_{ab} \rangle = 1/2$). В итоге $\langle (\mathbf{E}^2)^2 \rangle = 2L^2 \langle E_a^2 \rangle^2$, и

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sqrt{\langle (\mathbf{E}^2)^2 \rangle - \langle \mathbf{E}^2 \rangle^2}}{\langle \mathbf{E}^2 \rangle} = 1.$$

10.3 Рассеяние света

Пример явления, где флуктуации играют главную роль,— рассеяние света.

На объем, заполненный газом или жидкостью, падает свет. Выделим область, размеры которой много меньше длины волны света, ее объем $V \ll \lambda^3$. В переменном электрическом поле волны \mathbf{E} у этого элементарного объемчика возникает переменный дипольный момент:

$$\mathbf{d} = V \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad \ddot{\mathbf{d}} = -\omega^2 \mathbf{d}. \quad (1)$$

Излучение диполя

$$I = \frac{2}{3c^3} \ddot{\mathbf{d}}^2.$$

Однако происходит интерференция полей, излучаемых из разных объемчиков. При этом почти для каждого объемчика найдется такой, вклад которого окажется в противофазе.

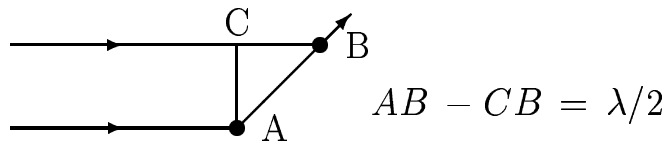


Рис. 16: Если бы не флуктуации, то волны, излученные из объемов A и B в направлении AB , гасили бы друг друга.

Поэтому рассеяния вообще не должно бы быть. (Точнее, мог бы быть лишь поверхностный эффект). На самом деле рассеяние есть, и происходит оно за счет флуктуаций диэлектрической проницаемости (а следовательно, и дипольных моментов, индуцируемых в разных объемчиках):

$$\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle + \delta\varepsilon,$$

Итак, средняя величина $\langle \varepsilon \rangle$ вклада в рассеяние не даст.

Поэтому в (1) следует сделать замену

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \rightarrow \frac{\delta\varepsilon}{4\pi}.$$

Полная интенсивность излучения, идущего из данного объема:

$$I = \frac{2}{3} \frac{V^2 (\delta\varepsilon)^2 \omega^4}{c^3 \cdot 16\pi^2} E^2.$$

Пусть диэлектрическая проницаемость является функцией плотности $\rho = \frac{N}{V}$ и температуры. Примем, что зависимость ε от температуры несущественна.

$$\delta\varepsilon(\rho, T) = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \frac{N}{V^2} \Delta V;$$

$$V(\delta\varepsilon)^2 = -V \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)^2 \frac{\rho^2}{V^2} \cdot T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Вводим коэффициент сжимаемости: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ⁵⁹. Тогда интенсивность излучения из данного объема:

$$I = \frac{V\omega^4}{6\pi c^4} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \rho \right)_T^2 \beta T S = h S V. \quad (2)$$

Это верно для объема $V \ll \lambda^3$. Флуктуации в разных объемах таких размеров происходят независимо, для разных точек $\langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \delta\varepsilon(\mathbf{r}_2) \rangle = 0$, поэтому складываются интенсивности излучений из разных малых объемов. Это означает, что формула (2) справедлива не только для малых объемов, а для любых. При прохождении слоя толщины dx плотность потока энергии $S = \frac{c}{4\pi} E^2$ изменяется на $dS = -h S dx$. Отсюда $S \propto e^{-hx}$. Величину h называют коэффициентом экстинкции. Этот вывод (для общего случая, когда диэлектрическая проницаемость зависит и от температуры) был сделан Эйнштейном.

Ранее рассеяние света воздухом изучал Рэлей. Чтобы придти к полученной им формуле, учтем, что для неплотного газа

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\rho\alpha,$$

где α — поляризуемость молекулы. Поэтому

⁵⁹ Для твердого тела $K = 1/\beta$ — модуль всестороннего сжатия.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \frac{\varepsilon - 1}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{\rho},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \rho \right)^2 = 4(n - 1)^2,$$

так как $n^2 - 1 \approx 2(n - 1)$. Тогда

$$h = \frac{2\omega^4(n - 1)^2}{3\pi(N/V)c^4}.$$

Для воздуха величина h^{-1} имеет порядок нескольких километров, этим определяется синий цвет неба и красный — зари.

10.4 Дублет Мандельштама – Бриллюена

Флуктуации диэлектрической проницаемости в разных точках, независимые друг от друга, могут быть представлены как наложение волн разной длины и частоты со случайными фазами. Эти волны — фононы, распространяющиеся со скоростью звука v_s . Они представляют собой флуктуации давления, (которые, напомним, могут происходить независимо от флуктуаций энтропии). Флуктуации энтропии — это тепловые волны, которые, как известно, не бегут по веществу, а затухают на расстоянии порядка длины волны.

При рассеянии света можно выделять взаимодействие световой волны с определенной волной флуктуаций. Оказывается, для этого достаточно выбрать определенный угол отклонения рассеянной волны θ . При этом прежде всего выделится направление фронта рассеивающей волны (подобно тому, как при наблюдении лунной дорожки на воде мы выделяем фактически лишь определенные направления волн на воде); в обоих случаях должен выполняться закон зеркального отражения. Кроме того, разность хода волн, рассеянных соседними максимумами плотности, должна быть равна длине волны света. Это требование определяет и длину волны участвующего в рассеянии звука. Все это вполне аналогично рассеянию рентгеновских лучей кристаллами, только в нашем случае речь идет не об образующих кристаллическую решетку атомах, а о хаотически возникающих и исчезающих уплотнениях. Поскольку они еще и бегут, возникает сдвиг частоты рассеянного света.

Полагая $\mathbf{E} \propto \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)$, а $\delta\varepsilon \propto \cos(\mathbf{q}\mathbf{r} - \Omega t)$, получим, что

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon\mathbf{E} &\propto \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) \cos(\mathbf{q}\mathbf{r} - \Omega t) \\ &\propto \cos((\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega + \Omega)t) + \cos((\mathbf{k} - \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega - \Omega)t).\end{aligned}$$

Отсюда видно, что частота ω' и волновой вектор \mathbf{k}' рассеянного света удовлетворяют уравнениям

$$\omega' = \omega \pm \Omega, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q},$$

которые можно интерпретировать как законы сохранения энергии и импульса при поглощении или испускании фотоном фонона.

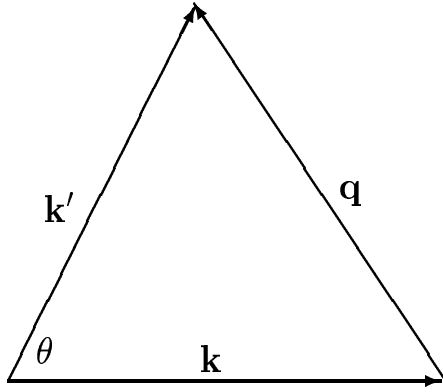


Рис. 17: Изменение импульса фотона равно квазиимпульсу поглощенного фонона.

Волновой вектор фонона по порядку величины не превышает k , а частота его $\Omega = v_s q$ много меньше частоты света $\omega = ck/n$ (n — показатель преломления). Поэтому $k' \approx k$ и $q = 2k \sin(\theta/2)$, так что сдвиг частоты рассеянного на таких флуктуациях света $\Omega = 2n\omega(v_s/c) \sin(\theta/2)$ определяется углом рассеяния.

Рассеяние света на тепловых волнах, которые не обладают заметной скоростью, происходит без изменения частоты.

Таким образом, при рассеянии света помимо несмещенной по частоте линии появляется еще пара линий со слегка измененными частотами, называемая дублетом Мандельштама — Бриллюена. Соотношение их интенсивностей определяется соотношением флуктуаций давления и энтропии. Амплитуда и фаза звуковой волны с данными значениями q и Ω в веществе флуктуируют. Время убывания (и нарастания) амплитуды характеризуется коэффициентом затухания звука. Соотношение $\Omega = v_s q$ выполняется лишь с точностью до этого коэффициента. Он и определяет ширину линий дублета.

В твердом теле, где возможны звуковые и световые волны с разными поляризациями и скоростями, количество смещенных линий может быть гораздо больше.

Все это хорошо наблюдается на опыте.

Задача.

Предположим, что диэлектрическая проницаемость жидкости или газа зависит от плотности вещества и не зависит от температуры. Найти отношение интенсивности дублета Мандельштама – Бриллюена к полной интенсивности рассеянной волны.

Ответ.

$(I_{\omega+\Omega} + I_{\omega-\Omega})/I = c_V/c_P$. (Формула Ландау и Плачека).

10.5 Флуктуации параметра порядка

Мы будем рассматривать состояние вещества вблизи фазового перехода второго рода. Будем рассматривать вещество, которое находится в некотором объеме V и может обмениваться частицами с термостатом – баростатом. Состояние тела описывается параметром порядка η , а распределение вероятностей различных значений η —

$$W(\eta) \propto e^{-\Omega(V,T,\mu,\eta)/T}.$$

Согласно теории Ландау вблизи точки фазового перехода второго рода Ω потенциал тела, как и термодинамический потенциал, представляется в виде

$$\Omega = V\phi(T, \mu, \eta), \quad \text{где } \phi = at\eta^2 + B\eta^4, \quad t = T - T_k. \quad (27)$$

Равновесное значение параметра порядка определяется условием $\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = 0$, что дает

$$\eta_0^2 = \begin{cases} 0 & \text{при } t > 0, \\ a|t|/2B & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (28)$$

Распределение вероятностей флуктуаций определяется согласно (3.1.a):

$$W \propto \exp\left(-\frac{\Omega}{T}\right) \propto \exp\left[-\frac{1}{2T} \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta^2}\right)_{\eta_0} (\delta\eta)^2\right]. \quad (29)$$

Здесь

$$\delta\eta = \eta - \eta_0, \quad \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta^2}\right)_{\eta_0} = V \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} = V(2at + 12B\eta_0^2) \sim Va|t|. \quad (30)$$

По мере приближения температуры к точке фазового перехода второго рода минимум Ω потенциала как функции параметра порядка становится всё более пологим. Это должно было бы привести к росту величины флуктуаций:

$$(\delta\eta)^2 \sim \frac{T_k}{Va|t|}. \quad (31)$$

Согласно (1) рост флуктуаций должен бы был ограничиваться слагаемым, содержащим η^4 . В действительности ограничение обусловлено тем, что вещество становится существенно неоднородным. Параметр порядка можно считать функцией координат, а в Ω потенциал должно быть включено слагаемое, зависящее от степени неоднородности вещества:

$$\Omega(T, P, \eta) = \int [\phi(T, \mu, \eta) + g(\nabla\eta)^2] dV. \quad (32)$$

Характерные размеры R областей неоднородности⁶⁰ определяют величину добавочного слагаемого: $g(\nabla\delta\eta)^2 \sim g(\delta\eta/R)^2$. Существенное влияние на распределение вероятностей это слагаемое будет оказывать при условии, что по порядку величины оно сравнивается с отклонением других слагаемых в (6) от минимального значения

$\phi(T, \mu, \eta_0 + \delta\eta) - \phi(T, \mu, \eta_0) \sim a|t|(\delta\eta)^2$, что приводит к оценке

$$R \sim \left(\frac{g}{a|t|} \right)^{1/2}. \quad (33)$$

Ниже точки перехода ($t < 0$) неоднородность вещества может быть связана с переходом от области, где $\eta = \eta_0$, к области, где $\eta = -\eta_0$. В этом случае R дает оценку толщины области перехода, а величина $\sigma \sim g(\eta_0/R)^2 R$ характеризует добавочную энергию, связанную с наличием границы между этими областями (в расчете на единицу площади границы). Иначе говоря, σ — это коэффициент поверхностного натяжения. Оценка его

$$\sigma \sim \frac{g^{1/2}(a|t|)^{3/2}}{B}. \quad (34)$$

(Эксперименты в различных жидкостях дают близкую, но все-таки другую зависимость: $\sigma \propto |t|^{1,3}$).

Возвращаясь к флуктуациям, мы должны представлять себе, что тело в любой момент разбивается на области размера $\sim R$, в пределах каждой из которых значения флуктуации параметра порядка $\delta\eta$ приблизительно

⁶⁰Размер R называют также радиусом корреляции флуктуаций.

постоянны, в различных же областях значения $\delta\eta$ независимы друг от друга. Оценку флуктуаций параметра порядка получим, приняв в (5) в качестве объема такой области $V \sim R^3$:

$$(\delta\eta)^2 \sim \frac{T_k(a|t|)^{1/2}}{g^{3/2}}. \quad (35)$$

Таким образом, флуктуации все-таки убывают по мере приближения к точке фазового перехода (кстати, подобная оценка величины флуктуаций справедлива как выше температуры перехода, так и ниже нее). Естественно принять в качестве условия применимости теории Ландау соотношение $(\delta\eta)^2 \ll \eta_0^2$, что дает

$$\frac{|t|}{T_k} \gg \frac{T_k g^2}{a B^3}. \quad (36)$$

Это условие (называемое критерием Гинзбурга – Леванюка) означает, что теория Ландау применима лишь в некотором отдалении от точки перехода. Согласно этому условию оказывается, что теория не имеет области применимости для перехода к сверхтекучему состоянию ${}^4\text{He}$, применима практически в любой близости от точки перехода в сверхпроводящее состояние; для ферро- и антиферромагнетиков, как правило, есть вполне доступная для эксперимента область неприменимости теории Ландау $|t| \gg 0.1T_k$.

ЗАДАЧИ

1. Оценить связанную с флуктуациями добавку к теплоемкости вблизи точки перехода.

Решение.

Добавку к Ω , обусловленную флуктуациями η ,

$$\delta\Omega = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta^2} \right) (\delta\eta)^2$$

согласно (4),(9) оцениваем как

$$\delta\Omega \sim V a |t| \frac{T_k(a|t|)^{1/2}}{g^{3/2}}.$$

Получая далее добавки к энтропии и теплоемкости, дифференцируем только t , сохраняя тем самым лишь наибольшие слагаемые.

$$\delta S = -\frac{\partial}{\partial T} \delta\Omega \sim V T_k a^{3/2} |t|^{1/2} / g^{3/2},$$

$$\delta C = T \frac{\partial}{\partial T} \delta S \sim VT_k^2 a^{3/2} / g^{3/2} |t|^{1/2}.$$

При более тщательном расчете получается еще коэффициент $1/16\pi$.

2. Полагая, что в области границы между областями с $\eta = \pm\eta_0$ параметр η зависит лишь от одной координаты x , и используя аналогию с задачами аналитической механики, найти $\eta(x)$ и σ .

Решение.

Зависимость $\eta(x)$ определяется условием минимума функционала

$$\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} \left[g \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 + \phi(\eta) \right] dx,$$

что подобно принципу наименьшего действия с заменами $2S \rightarrow \Omega$, $t \rightarrow x$, $m \rightarrow g$, $-U \rightarrow \phi$. Не выписывая “уравнений движения”, сразу же запишем “интеграл энергии”: $g(\eta'(x))^2 - \phi = E$. Интересующему нас случаю, когда $\eta \rightarrow \pm\eta_0$ при $x \rightarrow \pm\infty$, отвечает $E = -\phi(\eta_0)$. Таким образом,

$$g(\eta'(x))^2 = \phi(\eta) - \phi(\eta_0). \quad (*)$$

Подставляя (1),(2), получаем

$$\frac{d\eta}{dx} = \left(\frac{B}{g} \right)^{1/2} (\eta_0^2 - \eta^2).$$

Из этого уравнения легко найти

$$\eta = \eta_0 \operatorname{th} \frac{x}{R}, \quad R = \left(\frac{2g}{a|t|} \right)^{1/2}.$$

Коэффициент поверхностного натяжения совпадает с “поверхностной” добавкой к потенциалу Ω :

$$\sigma = \Delta\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} [g(\eta'(x))^2 + \phi(\eta) - \phi(\eta_0)] dx.$$

С учетом (*)

$$\sigma = 2 \int_{-\infty}^{\infty} [\phi(\eta) - \phi(\eta_0)] dx = 2(B/g)^{1/2} \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (\eta_0^2 - \eta^2) d\eta = \frac{g^{1/2}(2a|t|)^{3/2}}{3B}.$$

11 Броуновское движение

Будем рассматривать броуновское движение, временно забыв о флуктуациях. Затем построенную теорию перенесем и на развитие флуктуаций со временем.

11.1 Корреляционная функция скоростей и диффузия

Для броуновской частицы (радиуса a) уравнение движения содержит силу трения, определяемую формулой Стокса ⁶¹ $\mathbf{f} = -\alpha\mathbf{v}$, $\alpha = 6\pi\eta a$ и добавку \mathbf{f} , представляющую собой случайную силу, которая возникает за счет флуктуаций давления внутри жидкости; для проекции на ось x ,

$$m\dot{v}_x = -\alpha v_x + f_x.$$

(Далее индекс x для краткости опускается.)

Легко видеть, что величина $\tau = \frac{m}{\alpha}$ — характерное время торможения частицы. ⁶² Далее мы будем считать, что случайные составляющие силы, взятые в разные моменты времени, статистически независимы,

$$\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = 0.$$

Это означает, между прочим, что мы признаем “разными” моменты, отличающиеся друг от друга не менее, чем на некоторый интервал Δt . О выборе Δt для разных условий будет речь впоследствии, во всяком случае $\Delta t \ll \tau$.

Скорости броуновских частиц удовлетворяют распределению Максвелла, поэтому

$$\frac{m}{2}\langle v^2 \rangle = \frac{T}{2}.$$

⁶¹Если частица движется в разреженном газе, то коэффициент $\alpha \sim nm_0a^2V_T$, где n — концентрация молекул, m_0 — масса молекулы, V_T — ее тепловая скорость, a — радиус броуновской частицы. Флуктуации давления связаны в этом случае с флуктуациями числа молекул, налетающих на частицу в единицу времени с разных сторон.

Включение в уравнения движения броуновской частицы случайных сил связано с именем Ланжевена.

⁶²Если скорость настолько велика, что случайной составляющей силы можно пренебречь, то получаем

$$\dot{v} = -\frac{v}{\tau}, \text{ откуда } v(t) = v(0)e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

В стационарных условиях в среднем $\langle v \rangle = 0$. (Подразумевается усреднение по множеству броуновских частиц⁶³.) Введем корреляционную функцию скоростей $\langle v(t_1)v(t_2) \rangle$. В стационарных условиях эта функция зависит лишь от разности $t_1 - t_2$. Обозначим ее

$$\varphi(t_1 - t_2) = \langle v(t_1)v(t_2) \rangle.$$

Если $t_1 = t_2$, то получим просто средний квадрат скорости частицы

$$\varphi(0) = \frac{T}{m}, \quad (1)$$

если разность $|t_1 - t_2|$ велика (по сравнению с τ), то функция должна стремиться к нулю. Очевидно также, что

$$\varphi(-t) = \varphi(t). \quad (2)$$

Чтобы найти эту функцию, домножим на $v(t_2)$ уравнение движения, записанное для момента t_1

$$\frac{dv(t_1)}{dt_1} = -\frac{1}{\tau}v(t_1) + \frac{f(t_1)}{m},$$

и произведем усреднение

$$\frac{d}{dt_1}\varphi(t_1 - t_2) + \frac{\varphi(t_1 - t_2)}{\tau} = \frac{\langle f(t_1)v(t_2) \rangle}{m}.$$

Далее рассмотрим случай, когда $t_1 > t_2$, то есть скорость рассматривается в момент до действия силы. Очевидно, на величину скорости в момент t_2 могут повлиять лишь значения силы до этого момента; поскольку значения силы в разные моменты не скоррелированы, корреляции скорости со значениями силы после момента t_2 быть не должно:

$$\langle f(t_1)v(t_2) \rangle = 0 \quad \text{при} \quad t_1 > t_2.$$

Мы приходим к уравнению

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} + \frac{\varphi(t)}{\tau} = 0.$$

⁶³То есть перемножаем значения скорости одной и той же частицы, взятые в разные моменты времени, и находим среднее арифметическое таких произведений по многим частицам. Можно следить и за одной лишь частицей, усредняя по многим интервалам времени, достаточно далеким друг от друга.

Более строго говоря, мы проводим усреднение, пользуясь *априорными вероятностями*: при игре в “орла” и “решку” мы приняли бы, что вероятности их выпадения одинаковы, хотя ни один эксперимент этого непосредственно не покажет.

Его решение

$$\varphi(t) = \varphi(0)e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

С учетом (1) и (2)

$$\varphi(t) = \frac{T}{m}e^{-\frac{|t|}{\tau}}.$$

Таким образом, время корреляции скоростей имеет порядок времени торможения частицы τ , что вполне естественно.

Ясно, что среднее значение смещения частицы за какое-то время равно нулю. Найдем средний квадрат смещения $\langle x^2(t) \rangle$. Будем считать, что $x(0) = 0$, так что

$$x(t) = \int_0^t v(t_1) dt_1.$$

Тогда

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \varphi(t_1 - t_2)$$

Несложно вычислить этот интеграл, не делая никаких приближений, но более поучительным и полезным для дальнейшего будет другой путь. Область интегрирования — квадрат $0 < t_1 < t$, $0 < t_2 < t$, но фактически подынтегральная функция отлична от нуля лишь в узкой полосе, прилегающей к диагонали $t_1 = t_2$ и имеющей ширину порядка τ . Перейдя от интегрирования по t_2 к интегрированию по $t' = t_1 - t_2$, можем с хорошей точностью принять, что интегрирование по t' проводится в пределах $-\infty < t' < \infty$. (Это приближение будет слишком грубым лишь для $t \lesssim \tau$). Получаем

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \varphi(t') = t \cdot 2 \frac{T}{m} \tau.$$

Итак, при $t \gg \tau$ получаем $\langle x^2(t) \rangle = 2 \frac{T}{m} \tau t = 2T\alpha t = 2Dt$, где D - коэффициент диффузии.

Получим еще корреляционные функции скорости и ускорения

$$\begin{aligned} \langle \dot{v}(t_1)v(t_2) \rangle &= \frac{\partial}{\partial t_1} \varphi(t_1 - t_2) = -\langle \dot{v}(t_2)v(t_1) \rangle = \\ &= \text{sign}(t_1 - t_2) \frac{T\alpha}{m^2} e^{-\frac{|t_1 - t_2|}{\tau}}. \end{aligned}$$

Корреляционная функция $\langle \dot{v}(t_1)v(t_2) \rangle$ — нечетная функция $t_1 - t_2$.

Приведем еще иллюстрации, относящиеся к броуновскому движению осциллятора. Чтобы подчеркнуть случайный характер движения, показаны графики для пары осцилляторов, движущихся независимо друг от друга.

При малом трении в процессе движения медленно изменяются амплитуда и фаза колебаний (левый график). При большом — движение мало похоже на колебания (правый график). В обоих случаях средняя энергия осциллятора одна и та же, она определяется температурой.

Сопоставляя рисунки 7 и 8, можно видеть, что корреляционная функция определенным образом отвечает этим особенностям броуновского движения.



Рис. 18: Броуновское движение осциллятора. (Компьютерное моделирование).

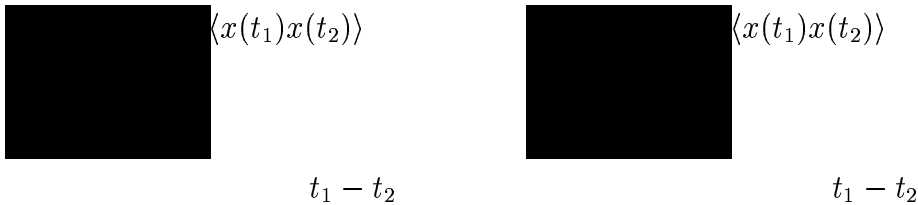


Рис. 19: Корреляционные функции координаты осциллятора, рассчитанные для тех же условий.

11.2 Корреляционная функция случайных сил

Движение в пространстве импульсов точки, изображающей импульс броуновской частицы, можно рассматривать как случайные блуждания, обусловленные как случайными изменениями импульса, вызванными флуктуациями, так и регулярными, которые являются результатом действия

силы трения. В стационарном режиме рост энергии за счет флуктуаций компенсируется потерями на трение.

Будем представлять себе, что ось времени разбита на такие интервалы Δt , что случайные воздействия на броуновскую частицу в течение разных интервалов можно считать независимыми, и не будем рассматривать более мелкие промежутки времени. При этом мы считаем, что $\Delta t \ll \tau$, (то есть за время Δt скорость броуновской частицы изменяется мало). Изменение импульса броуновской частицы за время Δt складывается из двух частей

$$p \rightarrow p + \langle \Delta p \rangle + \Delta p_{\text{сл}},$$

где

$$\langle \Delta p \rangle = -\alpha v \Delta t, \quad \langle \Delta p_{\text{сл}} \rangle = 0.$$

Учтем теперь, что в стационарном режиме среднее значение квадрата импульса не изменяется:

$$\langle p^2 \rangle \rightarrow \langle p^2 \rangle + 2\langle p \rangle \langle \Delta p \rangle + \langle (\Delta p_{\text{сл}})^2 \rangle.$$

(Слагаемым $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ мы пренебрегаем в сравнении с $\langle p \rangle \langle \Delta p \rangle$, линейные по $\Delta p_{\text{сл}}$ слагаемые обращаются в ноль при усреднении). Отсюда получаем

$$\langle (\Delta p_{\text{сл}})^2 \rangle = -2\langle p \rangle \langle \Delta p \rangle = 2\alpha \langle vp \rangle \Delta t = 2\alpha T \Delta t.$$

Тот факт, что квадрат переданного за время Δt импульса оказался пропорционален Δt , легко понять, когда речь идет о броуновской частице, движущейся в разреженном газе. В этом случае мы должны выбрать интервал времени Δt настолько большим, чтобы число N молекул, налетевших за это время на частицу, было велико: $N \sim na^2 V \Delta t \gg 1$. Тогда флуктуация N , равная по порядку величины \sqrt{N} , как раз и оказывается $\propto \sqrt{\Delta t}$.⁶⁴

Случайный прирост импульса частицы можно интерпретировать, как результат действия случайной силы, $f_{\text{сл}} = \Delta p_{\text{сл}} / \Delta t$. Величина этой силы оказывается $\propto (1/\sqrt{\Delta t})$, т.е. формально ее следовало бы считать бесконечной при $\Delta t \rightarrow 0$. С одной стороны, как мы договорились, такой переход не предусмотрен, так что эта бесконечность нас не должна смущать. С другой стороны, равенство

$$\langle f_{\text{сл}}^2 \rangle = \frac{2\alpha T}{\Delta t}$$

⁶⁴Условия $N \gg 1$ и $\Delta t \ll \tau$ определяют интервал, в котором может лежать величина Δt : $(1/a^2 n V) \ll \Delta t \ll (m/m_0)(1/a^2 n V)$.

вместе с условием $\langle f_{\text{сл}}(t_1)f_{\text{сл}}(t_2) \rangle = 0$ при $t_1 \neq t_2$ можно записать как

$$\langle f_{\text{сл}}(t_i) \cdot f_{\text{сл}}(t_j) \rangle = 2\alpha T \cdot \frac{\delta_{i,j}}{\Delta t}.$$

и, рассматривая Δt как бесконечно малую величину, представить это равенство в форме

$$\langle f_{\text{сл}}(t_1)f_{\text{сл}}(t_2) \rangle = 2\alpha T \delta(t_1 - t_2).$$

Действительно,

$$\sum_{j=j_1}^{j_2} \frac{\delta_{i,j}}{\Delta t} \Delta t = \int_{t_{j_1}}^{t_{j_2}} \delta(t) dt = 1,$$

если $0 \in (t_{j_1}t_{j_2})$.

Теперь обсудим вопрос о случайных силах в жидкости или не слишком разреженном газе. Наши оценки будут подчеркнута грубыми. Флуктуации давления, как мы знаем, являются результатом наложения множества нескоррелированных волн. На броуновскую частицу можно смотреть как на “пробник”, выделяющий из их числа такие, длина волны которых близка к размеру частицы a . Только такие волны способны вызвать разность давлений на разных сторонах частицы, приводящую к изменению ее импульса. (Разумеется, это “пробник” гораздо менее избирательный, чем рассеиваемый свет.) Тем не менее оценка числа волн в объеме $V \sim a^3$ и с длиной волны $\sim a$, т.е. $k \sim 1/a$ дает $V d^3k / (2\pi)^3 \sim 1$. Флуктуации давления происходят с частотой $\omega \sim v_s/a$ (v_s — скорость звука) и передают импульс попеременно “вперед” и “назад”, пока волна не затухнет. В итоге частица получает импульс, $\Delta p_{\text{сл}} \sim \Delta P a^2/\omega$, отвечающий одному периоду волны, за такое время, когда волна “забудет” о своем направлении, $\tau_{\text{затухания}}$. За время $\delta t \gtrsim \tau_{\text{затухания}}$ в процессе случайных блужданий в пространстве импульсов происходит $\sim \delta t/\tau_{\text{затухания}}$ “шагов” и квадрат импульса получает приращение $(\Delta p_{\text{сл}})^2 \sim (\Delta P a^2/\omega)^2 \delta t/\tau_{\text{затухания}}$. Флуктуация давления оценивается как $(\Delta P)^2 = T \rho v_s^2/a^3$, а время затухания звуковой волны⁶⁵ $\tau_{\text{затухания}} \sim \rho a^2/\eta$, откуда и получаем

$$\langle (\Delta p_{\text{сл}})^2 \rangle / \delta t \sim \eta \alpha T$$

— оценка, соответствующая силе трения Стокса.

⁶⁵Время затухания звуковой волны можно оценить как отношение ее энергии в единице объема ρu^2 к потере энергии на трение в том же объеме $\eta(\nabla \mathbf{u})^2$; $\nabla \mathbf{u} \sim u/\lambda$ и в итоге $\tau_{\text{затухания}} \sim \rho \lambda^2/\eta$. Для частицы размера ~ 10 мкм в воде ($\eta \approx 10^{-2}$ Г/с·см) получаем оценку $\tau_{\text{затухания}} \sim 0,1$ мс.

Впрочем, этот же подход к оценке времени торможения броуновской частицы τ приводит к условию $\delta t \sim \tau$, что не совсем согласуется с предпологавшимся в начале раздела условием $\Delta t \ll \tau$, так что здесь остается место для исследования, выходящего однако за пределы этого курса.

Покажем еще, как можно весьма кратко получить формальный результат этого раздела, не касаясь “анатомии” входящей в него δ - функции. Корреляционную функцию случайных сил легко выразить, используя уравнения движения, через корреляционную функцию скоростей:

$$\begin{aligned}\langle f_{\text{сл}}(t_1)f_{\text{сл}}(t_2)\rangle &= \left(m\frac{\partial}{\partial t_1} + \alpha\right) \left(m\frac{\partial}{\partial t_2} + \alpha\right) \varphi(t_1 - t_2) = \\ &= \alpha\tau T \left(\frac{\partial^2}{\partial t_1\partial t_2} + \frac{1}{\tau}\frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{1}{\tau}\frac{\partial}{\partial t_2} + \frac{1}{\tau^2}\right) \exp(-|t_1 - t_2|/\tau) = \\ &= \alpha T \frac{\partial}{\partial t_1} \text{sign}(t_1 - t_2) = 2\alpha T \delta(t_1 - t_2).\end{aligned}$$

Заметим, наконец, что в математике термин “теория броуновского движения” относится к случайному движению, для которого нижняя граница возможных значений Δt принята равной нулю. Функции $v(t)$, $f_{\text{сл}}(t)$ и т.п. оказываются в этой теории ни в одной точке не дифференцируемыми (в определенном в этой теории смысле), а корреляционные функции совпадают с находимыми нами.

12 Зависимость флуктуаций от времени

12.1 Флуктуации в электрических цепях

В качестве примера величин, флуктуации которых обычно наблюдаются, возьмем токи в электрических цепях. За счет случайного движения зарядов, происходящего вследствие взаимодействия электронов с атомами резистора, совершающими тепловое движение, в цепи возникает ток, имеющий случайные направления и величину, i . Чаще всего о том же самом говорят, что в контуре возникает случайная эдс, \mathcal{E} . Тепловые шумы в цепях необходимо учитывать при точных измерениях. Начнем с контура, содержащего только катушку индуктивности и резистор.

Уравнение движения для тока имеет вид, полностью подобный уравнению движения броуновской частицы.

$$L\frac{di}{dt} = -Ri + \mathcal{E}.$$

Это система с одной степенью свободы, а средняя энергия теплового движения в индуктивности $Li^2/2 = T/2$. Очевидные замены позволяют сразу же выписать корреляционные функции случайного тока ⁶⁶

$$\varphi(t_1 - t_2) = \langle i(t_1)i(t_2) \rangle = LT \exp(-|t_1 - t_2|/\tau) \quad \tau = L/R,$$

и случайной эдс

$$\langle \mathcal{E}(t_1)\mathcal{E}(t_2) \rangle = 2RT\delta(t_1 - t_2).$$

В более сложных цепях следовало бы ввести для каждого сопротивления свою случайную эдс, которую следует считать независимой от остальных. Однако для решения подобных более или менее сложных задач удобнее метод, связанный с разложением Фурье (о нем — позже).

Такой же, как для цепей, подход оказывается справедливым и в очень общем случае. Пусть отклонение от равновесного значения какой-то величины, равное x , приводит к изменению энтропии на $\delta S = \frac{1}{2}\beta x^2$. Тогда средний квадрат флуктуации $\langle x^2 \rangle = 1/\beta$. Будем считать флуктуацию x малой. Скорость изменения ее со временем в процессе релаксации зависит от x и обращается в нуль при $x = 0$. Сохраняя в разложении этой скорости по x лишь линейный член, и вводя “случайную силу”, получаем для релаксации x уравнение:

$$\dot{x} = -\lambda x + f_{\text{сл}}.$$

Тогда можно утверждать, что

$$\langle f_{\text{сл}}(t_1)f_{\text{сл}}(t_2) \rangle = 2(T/\beta)\delta(t_1 - t_2).$$

Можно обобщить этот вывод и на случай, когда флуктуирующая величина не является независимой от других. Мы не будем этим заниматься.

12.2 Спектральное разложение флуктуаций

Нередко в физических задачах, связанных с флуктуациями, фактически играют особую роль отдельные компоненты Фурье флуктуаций (вспомним хотя бы о рассеянии света). Существенно знание компонент Фурье для понимания явлений в средах с дисперсией, в электрических цепях. Посмотрим сначала, как можно было бы выделить определенную спектральную составляющую флуктуирующей величины. Обычный способ — организовать воздействие флуктуаций на прибор, восприимчивый

⁶⁶Разумеется, реально усреднение проводится по времени.

к узкой области спектра. Будем представлять прибор гармоническим осциллятором с частотой ω , а исследуемую флуктуирующую величину x будем считать силой, действующей на этот осциллятор:

$$\ddot{X} + \omega^2 X = x(t). \quad (1)$$

Отсюда можно выразить $X(t)$, а затем энергию осциллятора. Как известно, решение уравнения (1) удобно представить в виде ⁶⁷

$$\xi(t) = \dot{X} + i\omega X = e^{i\omega t} \int_0^t e^{-i\omega t_1} x(t_1) dt_1,$$

откуда энергия, полученная осциллятором,

$$\epsilon(t) = \frac{1}{2} |\xi(t)|^2 = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-i\omega(t_1-t_2)} x(t_1) x(t_2).$$

Средняя полученная энергия $\langle \epsilon(t) \rangle$ выражается через корреляционную функцию $\phi(t_1 - t_2) = \langle x(t_1) x(t_2) \rangle$:

$$\langle \epsilon(t) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-i\omega(t_1-t_2)} \phi(t_1 - t_2).$$

Вычисляя интеграл, введем переменную $t' = t_1 - t_2$ и заметим, что фактически в интеграл дает вклад лишь узкая полоса вблизи линии $t_1 = t_2$ (вспомним, как был вычислен средний квадрат смещения броуновской частицы).

$$\langle \epsilon(t) \rangle = \frac{1}{2} t \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\omega t'} \phi(t').$$

(Результат действительный, так как $\phi(t)$ — функция четная). Таким образом переданная в единицу времени на частоте ω энергия оказывается пропорциональна компоненте Фурье корреляционной функции. Разложение Фурье корреляционной функции определяет спектральный состав флуктуаций. Несложно было бы видоизменить этот расчет для осциллятора с трением,

$$\ddot{X} + 2\gamma \dot{X} + \omega^2 X = x(t) \quad (2)$$

⁶⁷Мы полагаем начальную энергию осциллятора равной нулю.

и убедиться, что он возбуждается до уровня $\sim \epsilon/\gamma$.

Чтобы провести разложение Фурье флуктуирующей переменной $x(t)$, ограничим время наблюдения интервалом $-t_m < t < t_m$ (имея в виду, что t_m можно брать сколь угодно большим)⁶⁸.

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_{\omega} e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}; \quad x_{\omega} = \int_{-t_m}^{t_m} x(t) e^{i\omega t} dt.$$

Рассмотрим теперь среднее значение произведения компонент Фурье

$$\langle x_{\omega_1} x_{\omega_2} \rangle = \int_{-t_m}^{t_m} dt_1 \int_{-t_m}^{t_m} dt_2 \cdot \langle x(t_2) x(t_1) \rangle e^{i\omega_1 t_1 + i\omega_2 t_2}$$

Воспользуемся, как мы это уже неоднократно делали, тем фактом, что реально вклад в интеграл дает не весь квадрат, на который распространяется интегрирование, а лишь неширокая полоса вблизи его диагонали $t_1 = t_2$, и введем вместо t_2 переменную $t' = t_1 - t_2$:

$$\langle x_{\omega_1} x_{\omega_2} \rangle = \int_{-t_m}^{t_m} dt_1 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t_1} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \phi(t') e^{-i\omega_2 t'}$$

Теперь можно перейти формально к пределу $t_m \rightarrow \infty$

$$\langle x_{\omega_1} x_{\omega_2} \rangle = 2\pi \delta(\omega_1 + \omega_2) (x^2)_{\omega_2},$$

где для компоненты Фурье корреляционной функции введено обозначение

$$(x^2)_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \phi(t) e^{i\omega t}.$$

Из вывода видно, что появление δ -функции связано просто с переходом к интегрированию по бесконечному интервалу времени, средний квадрат компоненты Фурье должен быть пропорционален этому интервалу. Величина же $(x^2)_{\omega}$ определяет спектральный состав флуктуаций.

⁶⁸Можно дать грубую оценку x_{ω} . При этом надо иметь в виду, что вклад в интеграл от интервала порядка времени корреляции τ имеет порядок $x(t)/\omega$ (или $x(t)\tau$ — для частоты, близкой к частоте $x(t)$), а вклады от разных интервалов такой длины взаимно некогерентны (фаза колебания за время τ полностью сбивается). Поэтому вклады от многих ($\sim 2t_m/\tau$) интервалов складываются, как при случайных блужданиях: $|x_{\omega}|^2 \sim (x(t)/\omega)^2 2t_m/\tau$.

Обратное преобразование Фурье:

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_{\omega} e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} (x^2)_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega.$$

Связь спектра “шума” с корреляционной функцией называется теоремой Винера-Хинчина.⁶⁹

Для рассматривавшихся ранее случайной силы и случайной эдс (их иногда называют дельта-коррелированными) получаем

$$(f^2)_{\omega} = 2\alpha T; \quad (\mathcal{E}^2)_{\omega} = 2RT.$$

Такой спектр (постоянный для всех частот), называют белым шумом. Последнее равенство называется формулой Найквиста.

Задача

Выразить энергию осциллятора с трением, возбуждаемого внешней случайной силой $x(t)$ (см. уравнение (2)), спустя время $t \gg 1/\gamma$ после включения силы через корреляционную функцию силы. При каком условии можно пренебречь собственным тепловым шумом осциллятора?

12.3 Пример применения формулы Найквиста

Покажем, как можно находить тепловые шумы в сложных цепях, выбрав однако простой пример. Найдём корреляцию флуктуаций заряда конденсатора, замкнутого на сопротивление (RC -контур).

В контур следует включить шумовую эдс \mathcal{E}_{ω} , после чего можно найти ток $I_{\omega} = \mathcal{E}_{\omega}/Z(\omega)$, где импеданс цепи $Z(\omega) = R + 1/(i\omega C)$. Заряд конденсатора связан с током условием $I = \dot{q}$, $q_{\omega} = I_{\omega}/(-i\omega)$, так что

$$q_{\omega} = -\frac{C\mathcal{E}_{\omega}}{1 + i\omega RC}.$$

В равенстве

$$\langle q_{\omega} q'_{\omega'} \rangle = -\frac{\langle \mathcal{E}_{\omega} \mathcal{E}'_{\omega'} \rangle \omega \omega' C^2}{(1 + i\omega RC)(1 + i\omega' RC)},$$

заменим

$$\begin{aligned} \langle q_{\omega} q'_{\omega'} \rangle &\rightarrow 2\pi \delta(\omega + \omega') (q^2)_{\omega} \\ \langle \mathcal{E}_{\omega} \mathcal{E}'_{\omega'} \rangle &\rightarrow 2\pi \delta(\omega + \omega') (\mathcal{E}^2)_{\omega} = 2\pi \delta(\omega + \omega') 2RT \end{aligned}$$

⁶⁹ Не следует удивляться довольно громкому названию. В математической теории броуновского движения, о которой шла речь в конце раздела 11.2, корректное определение рассматриваемых величин и доказательство этих соотношений требует некоторых усилий.

и отбросим общий множитель $2\pi\delta(\omega + \omega')$, положив $\omega' = -\omega$. После этого корреляционная функция находится с помощью обратного преобразования Фурье.

$$\langle q(t')q(t' + t) \rangle = 2RTC^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega t} d\omega}{2\pi(1 + i\omega RC)(1 - i\omega RC)}$$

При $t > 0$ интеграл удобно вычислить, замыкая контур в комплексной плоскости ω полуокружностью бесконечно большого радиуса, лежащей в верхней полуплоскости. Интеграл по этой полуокружности обращается в нуль, так что корреляционная функция определяется вычетом в точке $\omega = i/RC$:

$$\langle q(t')q(t' + t) \rangle = 2RTC^2 2\pi i e^{-t/RC} / (2\pi 2i/RC) = CT e^{-t/RC}.$$

При $t < 0$ контур следовало бы замыкать в нижней полуплоскости. Итак,

$$\langle q(t')q(t' + t) \rangle = CT e^{-|t|/RC},$$

— ответ почти очевидный (учитывая, что $\langle q^2 \rangle / (2C) = T/2$).

Реально спектр шума резистора не является бесконечным, как получалось в расчете. Ограничения могут возникать либо вследствие квантования колебаний, либо — что более реально, — из-за паразитных емкостей и т.п.

Несложно также разобраться с корреляцией нескольких разных величин.

Задачи

1) Паразитную емкость резистора можно представлять себе как включенный параллельно ему конденсатор. Показать, что с учетом этого спектральную плотность случайной эдс можно представить в виде $(\mathcal{E}^2)_\omega = 2T\Re\{Z(\omega)\}$, где $Z(\omega)$ — импеданс такого “усложненного” резистора.

2) Представим себе электрическую цепь, составленную из последовательно включенных сопротивлений R_1 , R_2 и R и индуктивности L . Сопротивления R_1 и R_2 находятся в термостатах с температурами T_1 и T_2 , а сопротивление R теплоизолировано. Найти установившуюся температуру сопротивления R , предполагая, что обмен энергией осуществляется только за счет протекающих по цепи токов. (Конечно, это предположение далеко от реальности, задача подчеркнута методическая).

Часть II

Физическая кинетика

Мы уже занимались изредка задачами, включающими зависимость средних величин от времени. Физическая кинетика посвящена преимущественно таким задачам. Впрочем, определение границ между статистической физикой и физической кинетикой, скорее всего, — дело вкуса.

13 Уравнение диффузии

Можно описывать движение броуновских частиц не с помощью уравнений движения типичной частицы, а с помощью функции распределения. Такой подход удобен и во многих других задачах. Мы продемонстрируем его на простом примере случайных блужданий.

Будем рассматривать только движение вдоль оси x . Выбираем интервал времени Δt малым, но все-таки гораздо большим, чем при изучении корреляционных функций, в частности, будем считать, что $\Delta t \gg \tau$, так что $\langle (\Delta x)^2 \rangle \propto \Delta t$. Кроме того возможно и регулярное смещение частицы (скажем, в поле тяжести). Выбранная величина Δt достаточно велика, чтобы скорость успела установиться, поэтому $\langle \Delta x \rangle \propto \Delta t$.⁷⁰

Пусть вероятность смещения частицы за время Δt из точки x на расстояние Δx задается функцией $w(\Delta x, x)$. Это функция, не малая лишь в узком интервале значений Δx и плавно изменяющаяся с изменением x .⁷¹ Функция распределения по координатам в момент времени $t + \Delta t$ может быть выражена через $f(x, t)$:

$$f(x, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x - \Delta x, t) w(\Delta x, x - \Delta x) d\Delta x. \quad (1)$$

Считая, что зависимость функции распределения от координат и времени достаточно плавная, проведем разложение по Δt и Δx (там, где это можно):

$$f(x, t + \Delta t) = f(x, t) + \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \Delta t; \quad (2)$$

⁷⁰Из уравнения $m\dot{v} = -\alpha v + f_{\text{случ}} + mg$ получаем для установившейся скорости $v_{\text{дрейф}} \sim mg/\alpha = g\tau$, так что $\langle \Delta x \rangle \sim g\tau\Delta t$.

⁷¹В практикуме “Моделирование” мы задавали $\Delta x = (2 * \text{random} - 1) * h$, т.е. принимали $w = 1/2h$ при $\Delta x \in (-h, h)$. Функция же распределения (после нескольких первых шагов Δt) распространялась на область $(-x_m, x_m)$ с $x_m \sim 10h$.

$$f(x - \Delta x, t)w(\Delta x, x - \Delta x) = f(x, t)w(\Delta x, x) - \Delta x \frac{\partial}{\partial x}(f(x, t)w(\Delta x, x)) + \frac{1}{2}(\Delta x)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}(f(x, t)w(\Delta x, x)). \quad (3)$$

После подстановки (2),(3) в (1) получаем, что интегрирование по Δx можно проводить независимо от вида функции распределения:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(Af(x, t)) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}(Bf(x, t)), \quad (4)$$

где

$$A = \frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t}, \quad B = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2\Delta t},$$

$$\langle \Delta x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x) w(\Delta x, x) d\Delta x, \quad \langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 w(\Delta x, x) d\Delta x,$$

Величина B представляет собой коэффициент диффузии и для броуновского движения совпадает с найденной ранее величиной D . Уравнение (4) можно представить также в виде уравнения непрерывности

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0,$$

где

$$j = (A - \frac{\partial B}{\partial x})f - B \frac{\partial f}{\partial x}$$

— плотность потока частиц. Полученное уравнение — это уравнение диффузии. Очевидным образом вывод обобщается на трехмерный случай.

Нередко встречаются случаи, когда подобное же уравнение можно получить для распределения в импульсном пространстве. В частности, это относится и к движению броуновских частиц. Относится это и к рассеянию заряженных частиц, происходящему преимущественно на малые углы. Применительно к движению в импульсном пространстве такое уравнение называют обычно уравнением Фоккера – Планка.

Задачи.

Выразить коэффициенты A и B для случайных блужданий, изучавшихся в практикуме "Моделирование" (описанных в этом разделе в сноске), (полагая $\Delta t = 1$ и $\langle \Delta x \rangle = -b$).

Пусть при $x = 0$ установлена непроницаемая стенка, а величины A и B постоянные. Найти установившееся распределение $f(x)$ (для $x > 0$).

14 Физическая кинетика с кинетическим уравнением

Мы будем заниматься только отдельными вопросами физики газов и физики твердого тела, стремясь скорее проиллюстрировать используемый математический аппарат, чем выяснять все существенные особенности явлений. Физическая кинетика — область физики более обширная и разнообразная, чем статистическая физика, как по задачам, так и по методам их решения.

14.1 Кинетическое уравнение

Далее будем рассматривать классические объекты, т.е. описывать частицы координатой и импульсом (для электрона в металле — координатой и квазиимпульсом).

Удобно использовать канонические переменные. Если частицы не взаимодействуют друг с другом, то в процессе движения некоторой группы частиц с близкими значениями координат и импульсов согласно теореме Лиувилля сохраняется занимаемый этой группой частиц объем в фазовом пространстве. Следовательно, сохраняется концентрация частиц при движении вдоль траектории в фазовом пространстве $f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t)$. Для этой функции (далее — *функции распределения*) выполняется уравнение $\frac{df}{dt} = 0$. Подробнее

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0,$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0,$$

где \mathbf{v} — скорость частицы, а \mathbf{F} — действующая на нее сила. Через функцию распределения можно выразить концентрацию частиц, плотность их потока и другие величины ⁷².

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p, \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p. \quad (37)$$

(Наша функция распределения нормирована так, что $\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p d^3r = N$.)

⁷²Нам понадобятся далее, в частности, плотность газа $\rho(\mathbf{r}, t) = mn$, его средняя скорость в данной точке $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}/n$, (здесь m — масса частицы).

Подчеркнем, что вводя функцию распределения, мы подразумевали, что элемент объема в фазовом пространстве d^3pdV , достаточно велик, чтобы в нем находилось много частиц, так что функция распределения оказывается относительно гладкой функцией своих переменных. (Напомним, что понятие “физически бесконечно малого” объема знакомо нам, например, по задачам электродинамики сплошных сред; правда, там это был объем в обычном пространстве.) Подобным же образом, элемент времени dt в определенном смысле тоже достаточно велик.

Рассмотрим вопрос о взаимодействии частиц друг с другом. При этом важно, каковы силы взаимодействия между ними — короткодействующие (молекулярные) или длиннодействующие (кулоновские).

Для первого случая надо рассматривать соударения, которые происходят обычно на малых расстояниях, т.е. для рассматриваемых объемов dV и интервалов времени dt — просто в точке и мгновенно. Поэтому частица может мгновенно попадать в элемент фазового объема или покидать его. Кинетическое уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I,$$

где I — так называемый *интеграл столкновений*, обязанный существованием близким парным столкновениям.

Кинетическое уравнение было получено и исследовано Л. Больцманом.

Для длиннодействующих сил нужно учитывать одновременное взаимодействие со многими частицами.

В любом случае учет взаимодействия будет приближенным.

В том случае, когда взаимодействие частиц друг с другом можно не учитывать, $I = 0$, решение кинетического уравнения имеет вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t), \mathbf{v} - \mathbf{v}_0(t)), \text{ где } f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)|_{t=0},$$

а $\mathbf{r}_0(t)$ — закон движения частицы в поле сил \mathbf{F} , $\mathbf{v}_0(t) = \dot{\mathbf{r}}_0(t)$.

Задача

На ускорителях со встречными пучками сгустки частиц фокусируются в *точке встречи* (см. рис.20). Примем, что при $z = 0$ распределения частиц каждого из пучков по поперечным координатам x, y и по углам отклонения θ_x, θ_y скорости от оси z гауссовы:

$$f(x, y, \theta_x, \theta_y) = \frac{N}{\pi^2 \sigma_x \sigma_y \Delta_x \Delta_y} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{\theta_x^2}{2\Delta_x^2} - \frac{\theta_y^2}{2\Delta_y^2} \right),$$

где N — число
неограниченно
также, что ско-
малы, так что

дем считать пучки
 z . Можно принять
задаче углы θ_x, θ_y

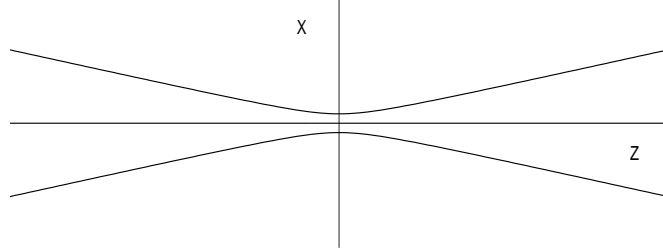


Рис. 20: Форма пучков частиц вблизи области столкновения.

Найти функцию распределения при $z \neq 0$, концентрацию частиц пучка $n(x, y, z)$. Найти число соударений частиц встречных пучков на участке dz , если сечение соударения равно σ_{int} . (Это сечение достаточно мало, чтобы не влиять на концентрацию частиц в пучках.)

Взаимодействием частиц в пучках друг с другом можно пренебречь.

Решение

Зависимость от времени функции распределения при свободном движении частиц: $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = F(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}) = F_1(x - c\theta_x t, y - c\theta_y t, z - ct, \theta_x, \theta_y)$. В нашем случае зависимости от времени нет. Это возможно, если функция F_1 зависит от своих аргументов через линейные комбинации

$$x - c\theta_x t - \theta_x(z - ct) = x - \theta_x z, \quad y - c\theta_y t - \theta_y(z - ct) = y - \theta_y z.$$

Учитывая вид функции распределения при $z = 0$, получаем

$$\begin{aligned} f(x, y, z, \theta_x, \theta_y) &= \\ &= \frac{N}{\pi^2 \sigma_x \sigma_y \Delta_x \Delta_y} \exp \left(-\frac{(x - \theta_x z)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y - \theta_y z)^2}{2\sigma_y^2} - \frac{\theta_x^2}{2\Delta_x^2} - \frac{\theta_y^2}{2\Delta_y^2} \right). \end{aligned}$$

Концентрация частиц в пучке

$$n(x, y, z) = \int f d\theta_x d\theta_y = \frac{N}{\pi^2 \tilde{\sigma}_x \tilde{\sigma}_y} \exp \left(-\frac{x^2}{2\tilde{\sigma}_x^2} - \frac{y^2}{2\tilde{\sigma}_y^2} \right),$$

где

$$\tilde{\sigma}_x^2 = \sigma_x^2(1 + z^2/\beta_x^2), \quad \tilde{\sigma}_y^2 = \sigma_y^2(1 + z^2/\beta_y^2), \quad \beta_x = \sigma_x/\Delta_x, \quad \beta_y = \sigma_y/\Delta_y.$$

Число соударений в секунду на участке dz

$$d\nu = \sigma_{int} \cdot 2c \cdot dz \int n^2(x, y, z) dx dy = \frac{cN^2}{\pi\tilde{\sigma}_x\tilde{\sigma}_y} dz.$$

Разумеется, найденные распределения справедливы только на участке между фокусирующими пучки линзами, а сгустки частиц не бесконечны⁷³.

14.2 Ленгмюровские колебания плазмы

Движение частиц в плазме очень подробно изучено. Это важный объект исследований, было и проводится множество экспериментальных работ. Более всего интересна горячая плазма, в которой парные взаимодействия частиц играют малую роль. Определяющую роль играют коллективные взаимодействия. Мы будем считать плазму полностью ионизированной.

Другой объект, к которому относится излагаемая теория, — электронная плазма в металлах (и, с минимальными изменениями, в полупроводниках).

Мы рассмотрим лишь один вид колебаний частиц в плазме (плазменные, они же — ленгмюровские). Это колебания, которые возникают, если в какой-то момент нарушена взаимная компенсация зарядов в пространстве. В этом случае в плазме появляются электрические поля, вызывающие движение частиц, в первую очередь — электронов.

Такие колебания знакомы из курсов электродинамики и физики сплошных сред. Мы учтем тепловой разброс скоростей электронов и увидим, что это приводит к некоторым качественно новым результатам.

Движением ионов, массы которых много больше массы электронов, пренебрегаем. Ионы образуют только неподвижный положительный “фон”, компенсирующий плотность заряда электронов в состоянии равновесия.

Пренебрегаем парными соударениями ($I = 0$) и получаем уравнение, называемое в теории плазмы уравнением Власова:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{eE} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

Электрическое поле определяется уравнением Максвелла

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho.$$

⁷³ Для ускорителя ВЭПП-4М, например, $\sigma_x = 1\text{мм}$, $\sigma_y = 0,03\text{мм}$, $\beta_x = 75\text{см}$, $\beta_y = 5\text{см}$, длина сгустков частиц $\sigma_z = 5\text{ см}$, фокусные расстояния линз порядка нескольких метров. $N = (N_0/\sqrt{\pi}\sigma_z) \exp(-(z \pm ct)^2/2\sigma_z^2)$.

Функцию распределения электронов можно представить в виде

$$f = f_0 + \delta f,$$

где f_0 — равновесная функция распределения. Если в выражение для ρ подставить равновесную функцию f_0 , то с учетом заряда ионов, естественно, получим ноль. Значит, $\rho = e \int \delta f d^3p$. Разумеется, это среднее значение плотности. Подставляя его в уравнение Максвелла, мы фактически отказываемся от исследования явлений в очень мелком масштабе, подразумевается, что в “физически бесконечно малом” объеме фазового пространства содержится много частиц.

Подобный способ учета взаимодействия частиц, называемый методом самосогласованного поля, уже встречался нам при определении поправок к термодинамическим величинам плазмы.

Мы рассматриваем малое отклонение от равновесия: δf и \mathbf{E} должны считаться малыми величинами, притом одного порядка малости. Произведем линеаризацию уравнения:

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} + e \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

В последнем слагаемом стоит f_0 , так как множитель \mathbf{E} — уже малая величина. Будем решать уравнение, полагая, что δf и \mathbf{E} разложены в интеграл Фурье по \mathbf{r} и t . Для отдельных компонент Фурье (значки ω и \mathbf{k} мы опускаем)

$$\mathbf{E}, \delta f \propto e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}.$$

Выберем ось \mathbf{x} параллельную вектору \mathbf{k} . Тогда

$$-i(\omega - kv_x)\delta f + eE \frac{\partial f_0}{\partial p_x} = 0.$$

Запишем еще уравнение Максвелла

$$ikE = 4\pi e \int \delta f d^3p.$$

Находим

$$\delta f = -ieE \cdot \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \cdot \frac{1}{\omega - kv_x},$$

подставляем в уравнение Максвелла и сокращаем на E :

$$1 = -\frac{4\pi e^2}{k} \cdot \int \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \cdot \frac{d^3p}{\omega - kv_x} \quad (1)$$

Это уравнение называют дисперсионным. Оно определяет зависимость $\omega(k)$.

Можно сделать предположение, которое в дальнейшем оправдается, что частота и длина волны колебания велики, так что его фазовая скорость превышает тепловые скорости электронов: $\omega/k \gg v_T$. Тогда можно сделать разложение

$$\frac{1}{\omega - kv_x} = \frac{1}{\omega} \left(1 + \frac{kv_x}{\omega} + \left(\frac{kv_x}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{kv_x}{\omega} \right)^3 + \dots \right)$$

Первое и третье слагаемое при подстановке в (1) дадут ноль. Второе слагаемое даст интеграл

$$\int p_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} dp_x dp_y dp_z = \int p_x f_0 \Big|_{p_x=-\infty}^{\infty} dp_y dp_z - \int f_0 d^3p = -n.$$

Четвертое — аналогично второму

$$\int p_x^3 \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d^3p = -3 \int f_0 p_x^2 d^3p = -3n \langle p_x^2 \rangle = -n \langle p^2 \rangle.$$

В итоге:

$$1 = \frac{4\pi n e^2}{m \omega^2} \left(1 + \frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{\omega^2} \right).$$

Введем плазменную частоту

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}.$$

Тогда

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2} k^2 \langle v^2 \rangle \approx \omega_0^2 + k^2 \langle v^2 \rangle,$$

где $k^2 \langle v^2 \rangle$ — малая поправка.

$$\omega = \omega_0 + \frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{2\omega_0}.$$

Начальное возмущение в виде неоднородного распределения заряда колеблется с частотой ω_0 . Учет разброса скоростей частиц плазмы приводит к тому, что область возмущения смещается и расплывается (подобно волновому пакету частицы в нерелятивистской квантовой механике).

В плазме есть еще много других видов колебаний.

14.3 Затухание Ландау

Вернемся к дисперсионному соотношению. Под интегралом знаменатель обращается в ноль при $v_x = \omega/k$. Это равенство совпадает с условием черенковского излучения плазменных волн электроном. Но в данном случае могут происходить процессы, обратные черенковскому излучению, в результате которых энергия волны передается электронам.

Ландау действовал аккуратнее Власова, поставив задачу с начальными условиями. Сделав преобразование Лапласа по времени, он понял, как обращаться с полюсом. Мы приведем соображения, лишь поясняющие более строгий вывод Ландау. Будем считать, что поле (возмущение) возникло и постепенно нарастало со временем, т.е. $\delta f, E \rightarrow 0$ при $t \rightarrow -\infty$. Для этого заменим $\omega \rightarrow \omega + i\epsilon$ $\epsilon \rightarrow 0$. Вычисляя интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \cdot \frac{dp_x}{\omega - \frac{k}{m}p_x + i\epsilon}$$

выделим лишь добавку, дающую качественно новый результат. Полюс лежит чуть выше оси p_x . Можно сместить его на ось, но при интегрировании нужно будет обходить полюс снизу. Это значит, что надо взять полвычета в точке $v_x = \omega/k$:

$$-\pi i \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \Big|_{p_x=m\omega/k} \cdot \frac{m}{k}.$$

Дисперсионное соотношение принимает вид

$$1 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \left(1 + \frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{\omega^2} \right) - \pi i \frac{4\pi e^2}{k} \cdot \frac{m}{k} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \Big|_{p_x=m\omega/k}.$$

Вплоть до этого места можно было не делать различий между ионизированным газом и плазмой в металле. Для максвелловского распределения $\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{f_0 p_x}{mT}$. В этом случае получим

$$-\frac{m}{k} \pi i \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \Big|_{p_x=m\omega/k} = \frac{\pi i p_x}{kT} f_0 \Big|_{p_x=m\omega/k}.$$

$$1 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \left(1 + \frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{\omega^2} \right) - \pi i \frac{4\pi e^2}{k} \cdot \frac{m\omega n}{\sqrt{2\pi mT} k T k} \exp \left(-\frac{p_x^2}{2mT} \right) \Big|_{p_x=m\omega/k}.$$

Здесь проинтегрировали по p_y и p_z и в силу нормировки получили единицу, остается вычислить интеграл по p_x . Преобразуем все вместе

$$1 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + \frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{\omega_0^2} - \frac{\pi i}{Tk^3} \cdot \frac{4\pi n e^2}{\sqrt{2m\pi T}} m\omega \exp\left(-\frac{m^2 \omega^2}{2mTk^2}\right).$$

Преобразуем показатель экспоненты:

$$\frac{m^2 \omega^2}{2mTk^2} = \frac{m}{2Tk^2} \left(\omega_0^2 + 3k^2 \frac{T}{m} \right) = \frac{1}{2k^2 r_D^2} + \frac{3}{2};$$

$$\frac{\omega_0^2 m}{T} = \frac{4\pi n e^2}{T} = \frac{1}{r_D^2},$$

r_D — дебаевский радиус. В итоге

$$\omega^2 = \omega_0^2 + k^2 \frac{T}{m} - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\omega_0^2}{(kr_D)^3} \exp\left(-\frac{1}{2k^2 r_D^2} - \frac{3}{2}\right) \cdot i;$$

$$\omega = \omega_0 + \frac{k^2 \langle v^2 \rangle}{2\omega_0} - i\gamma,$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\omega_0}{k^3 r_D^3} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2k^2 r_D^2} - \frac{3}{2}\right).$$

Получившаяся малая добавка означает появление поглощения, называемого затуханием Ландау.

Картину взаимодействия электронов с волной, удобно представить в системе отсчета, которая движется со скоростью волны ω/k . В этой системе электрическое поле волны представляет собой ряд потенциальных ям глубины $\phi_0 \sim E/k$. Большая часть электронов имеет в этой системе отсчета энергию большую глубины ям и движется, периодически ускоряясь и замедляясь. Те же электроны, для которых в лабораторной системе $v_x \approx \omega/k$, должны колебаться в потенциальных ямах с частотой $\Omega \sim \sqrt{\phi_0''/m} \sim \sqrt{kE/m}$. В лабораторной системе те электроны, которые слегка опережают волну, отражаются от убегающей от них “стенки”, замедляются и передают волне энергию, а более медленные — отражаются от догоняющего их края потенциальной ямы и ускоряются. Более быстрых — меньше: $\frac{\partial f}{\partial p_x} < 0$. В такой картине подразумевается, что волна достаточно слабая, чтобы второе отражение не успело сыграть роль, как волна уже сильно затухнет, ⁷⁴ $\Omega \ll \gamma$.

⁷⁴Если это условие не выполнено, то затухание оказывается более медленным и даже могут происходить осцилляции интенсивности волны, если ускорившиеся были электроны отражаются то от одного края потенциальной ямы, то от другого — то замедляясь, то ускоряясь. Задачу о нелинейном затухании Ландау решили Л.М. Альтшуль (НГУ) и В.И. Карпман (ИЯФ).

Пусть сквозь плазму идет пучок электронов. Тогда на кривой $f(p_x)$ должен быть максимум, отвечающий скорости частиц пучка, и для некоторого интервала скоростей окажется $\frac{\partial f}{\partial p_x} > 0$; для некоторого интервала значений k вместо затухания появляется нарастание волн за счет энергии пучка. Это пример неустойчивости плазмы — явления, имеющего первостепенное значение для работ по управляемым термоядерным реакциям (как помеха). Это же явление может быть использовано для создания генератора колебаний (обычно — в твердотельной плазме) просто при прохождении по образцу достаточно сильного тока.

Рассмотренное явление является примером недиссипативного поглощения волн. Пока соударения несут незначительный вклад, затухание определяется “перекачкой” энергии от упорядоченного волнового движения к отдельным “резонансным” группам электронов. При этом некая упорядоченность тоже есть, так что эта энергия может снова проявиться в каких-то колебаниях. Примером этого служит явление, называемое *плазменным эхом*. Пусть поток плазмы проходит через сеточку, на которую подано переменное напряжение. При этом плотность потока модулируется, но на некотором расстоянии “вниз” по потоку модуляция исчезает из-за затухания Ландау. Поместим еще ниже по потоку еще одну сеточку и вновь промодулируем плотность — с иной частотой. Эта модуляция тоже затухнет, но еще ниже, на определенном расстоянии “сами собой” возникнут колебания (а потом уж — совсем затухнут).

Явление нелинейного эха наблюдается в самых разных средах. Простой расчет явления нелинейного эха для максвелловского газа без столкновений можно найти, например, в книге [4], §35.

Особенно широко применяется *спиновое эхо* в работах, связанных со спиновым парамагнитным резонансом. Разработаны сложные последовательности сигналов, позволяющие в конце концов весьма избирательно действовать на систему спинов (например, как бы “выключать” взаимодействие каких-то определенных магнитных моментов).

Задачи

1. Найти $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ при $\omega \gg kv_T$.
2. Найти $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ при $\omega = 0$.

14.4 Интеграл столкновений

Теперь рассмотрим случай взаимодействия частиц на малых расстояниях (столкновения). При этом можем считать, что объем, занимаемый взаимодействующими частицами, dV достаточно велик, чтобы изменения координат при столкновении можно было не учитывать — меняются только импульсы. Кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I, \quad (1)$$

где I - интеграл столкновений частиц.

Будем, как и прежде, задавать для частицы \mathbf{r} и \mathbf{p} , а взаимодействие — сечением рассеяния. Спин, ориентацию частиц и изменение их внутреннего состояния учитывать не будем.

По отдельности следует рассмотреть приходящие в элемент фазового объема и уходящие из него частицы

$$I_{\text{уход}}(\mathbf{p}) = \int w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1.$$

$$I_{\text{приход}}(\mathbf{p}) = \int w(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1.$$

В (1) следует подставить $I(\mathbf{p}) = I_{\text{приход}} - I_{\text{уход}}$.

Мы принимаем далее, что происходят только упругие столкновения. Входящие в интеграл столкновений вероятности могут быть выражены через сечение рассеяния:

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \\ = m^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) v_{\text{отн}} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta(\varepsilon(\mathbf{p}) + \varepsilon(\mathbf{p}_1) - \varepsilon(\mathbf{p}') - \varepsilon(\mathbf{p}'_1)) \end{aligned} \quad (38)$$

Здесь $v_{\text{отн}} = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}|/m$ — относительная скорость частиц. Интегрирование δ -функций превращает интегрирование по $d^3 p' d^3 p'_1$ в интегрирование по углам, определяющим направление рассеянных частиц, телесный угол отвечает направлению $\mathbf{v}_{\text{отн}}$. (В таком виде уравнение и было написано Больцманом.) Однако нам удобнее сохранить симметричную форму записи. Заметим, что столкновения частиц представлены в кинетическом уравнении только сечением, сам же процесс столкновения может описываться квантовой механикой.

Для многих задач физики плазмы взаимодействие частиц учитывается с помощью самосогласованного поля, а парными столкновениями

можно вообще пренебречь. Но есть задачи, где интеграл столкновений оказывается необходим. Например, в плазме, нагреваемой проходящим через нее током, температуры электронного и ионного газов оказываются различны, а выравнивание этих температур может быть обусловлено столкновениями частиц. Сечение столкновений заряженных частиц (резерфордовское сечение) очень сильно возрастает при малых углах рассеяния (больших прицельных параметрах), поэтому отдельные слагаемые в интеграле столкновений расходятся. Большая часть столкновений происходит на очень малые углы, т.е. с очень малым изменением импульса частиц. Учитывая это, Ландау преобразовал интеграл столкновений к форме, где расходимости явно взаимно скоменсированы. Идея и результат сходны с задачей о диффузии (но есть и различия — интеграл столкновений остается нелинейным по функциям распределения в отличие от слагаемых в уравнении Фоккера - Планка). Подробнее об этом можно прочесть в [2, 4].

Задачи

1. Провести в (1) интегрирование по $d^3p'd^3p'_1$, “снимающее” дельта-функции. Удобно перейти к новым переменным — скорости центра масс пары сталкивающихся частиц и их относительной скорости.
2. Получить из кинетического уравнения вид равновесного распределения по скоростям в газе в отсутствие внешних полей.

Решение.

Очевидно, что искомое распределение должно быть пространственно однородным, функция распределения не зависит от t и \mathbf{r} . Поскольку также $\mathbf{F} = 0$, получаем $I = 0$. Распределение должно быть изотропным, функция распределения может зависеть только от модуля \mathbf{p} , т.е. только от энергии. Условие $I = 0$ сводится к равенству $f(\varepsilon)f(\varepsilon_1) = f(\varepsilon')f(\varepsilon'_1)$ при условии $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1$, иначе говоря, $f(\varepsilon)f(\varepsilon_1) = F(E)$, где $E = \varepsilon + \varepsilon_1$. Записав это равенство в виде $\log f(\varepsilon) + \log f(E - \varepsilon) = \log F(E)$, продифференцируем его по ε :

$$\frac{f'(\varepsilon)}{f(\varepsilon)} - \frac{f'(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_1)} = 0.$$

Поскольку значения ε и ε_1 произвольны, это равенство означает, что $f'(\varepsilon)/f(\varepsilon) = -\beta$, где β — постоянная, не зависящая от ε . В итоге получаем

$$f(\varepsilon) = e^{\alpha - \beta\varepsilon},$$

т.е. распределение Максвелла.

14.5 Уравнения гидродинамики

Из кинетического уравнения можно получить уравнения гидродинамики, описывающие движение газа более грубо, без явного учета отличия скоростей молекул газа в каждой точке пространства от некоторой средней скорости.

Проинтегрируем обе части кинетического уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I,$$

по d^3p . Учтем при этом, что $\int \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} d^3p = 0$, т.к. он сводится к интегралу по бесконечно удаленной поверхности в пространстве импульсов, где функция распределения обращается в нуль; $\int I(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p = 0$ (смысл последнего равенства в том, что число частиц при столкновении сохраняется). В итоге получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial \mathbf{r}} = 0,$$

а после умножения на массу частицы —

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \rho \mathbf{V} = 0,$$

уравнение непрерывности.

Если умножить обе части кинетического уравнения на компоненту импульса p_α , проинтегрировать по d^3p и учесть, что при каждом столкновении сохраняется суммарный импульс сталкивающихся частиц, $\int \mathbf{p} I(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p = 0$, то получим уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho V_\alpha + \frac{\partial \Pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0. \quad (39)$$

Здесь $\Pi_{\alpha\beta} = \int p_\alpha v_\beta f d^3p$ — тензор плотности потока импульса. Пусть средняя скорость газа равна нулю. Представим себе находящуюся в газе единичную площадку, перпендикулярную оси x_β . Тогда величину $\Pi_{\alpha\beta}$ можно понимать как α -ую компоненту силы, с которой газ, находящийся с одной стороны этой площадки, действует на нее. Если распределение по скоростям изотропно, то $\Pi_{\alpha\beta} = P \delta_{\alpha\beta}$, где P — давление газа. Если же средняя скорость \mathbf{V} отлична от нуля, $\mathbf{v} = \mathbf{V} + \mathbf{v}'$, но изменяется в

пространстве очень плавно, то в системе отсчета, движущейся со скоростью \mathbf{V} , распределение по скоростям \mathbf{v}' можно считать равновесным, в частности, изотропным. Тогда $\Pi_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} + \rho V_\alpha V_\beta$, и уравнение (1) сводится к уравнению Эйлера:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } P.$$

Если характерное расстояние L , на котором средняя скорость заметно изменяется, не очень велико по сравнению с длиной свободного пробега l , то распределение по скоростям \mathbf{v}' оказывается анизотропным (т.к. в избранную нами точку попадают частицы из других точек, где средняя скорость иная). В случае, когда все-таки $L \gg l$, в тензор потока импульса добавляются вклады, пропорциональные $\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}$ и $\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha}$, определяющие вязкость газа. С учетом этих вкладов из уравнения (1) можно получить уравнение Навье – Стокса.

14.6 H -теорема Больцмана

Движение газа, удовлетворяющее кинетическому уравнению, приводит к возрастанию энтропии. Это утверждение традиционно называют H -теоремой Больцмана. Он ввел H -функцию:

$$H = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p,$$

которая лишь знаком отличается от энтропии ⁷⁵ газа в неравновесном состоянии .

Теорема. Функция H не возрастает со временем.

Доказательство приведем для случая $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0$ и $\mathbf{F} = 0$.

Составим производную функции H :

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t} (\ln f + 1) d^3r d^3p$$

и подставим $\frac{\partial f}{\partial t} = I$ из кинетического уравнения.

$$\frac{dH}{dt} = \int I (1 + \ln f) d^3r d^3p.$$

⁷⁵Точнее говоря, еще и на константу, равную числу частиц, см. раздел 3.3 .

Учтем, что интеграл I по всему пространству равен нулю (полное число частиц не изменяется при столкновениях):

$$\int I d^3 p d^3 r = 0$$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 r d^3 p d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1 \cdot w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) (-f f_1 + f' f'_1) \ln f$$

Заметим, что если поменять конечные и начальные частицы ролями, то должны получить ту же вероятность ⁷⁶ :

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = w(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_1).$$

Заметим также, что вероятность не изменится, если поменять частицы местами: $\mathbf{p} \rightleftharpoons \mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}' \rightleftharpoons \mathbf{p}'_1$. Это означает просто перемену обозначений частиц. Если же сделать такую замену переменных в интеграле, то изменение подынтегральной функции сведется к замене под знаком логарифма $\ln f \rightarrow \ln f_1$.

После замены (в исходном интеграле) $\mathbf{p} \rightleftharpoons \mathbf{p}'$, $\mathbf{p}_1 \rightleftharpoons \mathbf{p}'_1$ нужно будет поставить под знак логарифма f' вместо f и изменить знак подынтегрального выражения.

Наконец, замена (в исходном интеграле) $\mathbf{p} \rightleftharpoons \mathbf{p}'_1$, $\mathbf{p}_1 \rightleftharpoons \mathbf{p}'$ приведет к замене f под знаком логарифма на f'_1 и изменению знака подынтегрального выражения.

Таким образом, данное выражение можно представить четырьмя различными способами. Сложив и разделив на четыре, получим

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int w \ln \frac{f f_1}{f' f'_1} (f f_1 - f' f'_1) d^3 r d^3 p d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1 \leq 0,$$

так как $(x - y) \ln \frac{x}{y} \geq 0$.

Итак, $\frac{dH}{dt} \leq 0$. Для распределения Максвелла $f f_1 - f' f'_1 = 0$. Теорема доказана. Таким образом, уравнение Больцмана описывает необратимые процессы. Между тем, оно было получено из уравнений механики, обратимых по времени. Конечно, причина появления необратимости в использовании понятия вероятности рассеяния, подразумевающей молекулярный хаос.

⁷⁶Сечение, входящее в выражение w , при заданной величине относительной скорости зависит только от угла рассеяния — угла между векторами $\mathbf{p} - \mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1$.

Эта теорема вызвала бурную реакцию современников. Появились возражения. Чтобы понять их серьезность, надо иметь в виду, что многие физики (и химики) считали молекулы плодом фантазии, хотя и удобным инструментом для рассуждений. Некоторым основанием для этого был провал попыток найти "объяснение" уравнений электродинамики с помощью механических моделей. Поэтому возражения были направлены не просто против уравнения Больцмана — фактически речь шла о том, что у сторонников молекулярной теории концы с концами не сходятся. Наиболее серьезные возражения были связаны с *теоремой возврата* Пуанкаре и с обратимостью уравнений механики по времени.

Пуанкаре была доказана теорема, что любая механическая система, заданная гамильтонианом, не зависящим явно от времени, и совершающая финитное движение, рано или поздно приблизится как угодно близко к исходному состоянию.

Цермело заметил, что согласно этой теореме должны были бы происходить невиданные явления, скажем, все молекулы газа могли бы сами собой собраться в одной половине сосуда.

Больцман ответил: — Вам придется слишком долго ждать.

Мы оценивали (зад.2 к разделу 2.1), что появления в объеме аудитории в хвосте максвелловского распределения молекулы с энергией больше 4 эВ придется ждать дольше возраста Вселенной.

Лошмидт⁷⁷ заметил, что состояние, в котором все молекулы имели бы строго противоположные скорости, столь же вероятно, как то, которого достиг газ. Поэтому при обращении всех скоростей процессы должны были бы идти в обратном направлении, и это столь же вероятно, как процессы с ростом энтропии.

Больцман ответил: — Обратите скорости. (Однако в формулировку утверждения о росте энтропии внес поправку: "Энтропия растет почти всегда").

А вот это (обратить скорости) мы можем и пробовали — для компьютерного газа. И знаем, что движение все равно фактически необратимо. Задать начальное состояние абсолютно строго невозможно. Задается "капелька" в фазовом пространстве. В процессе движения, особенно при столкновениях, эта капелька в некоторых направлениях сильно вытягивается (сжимаясь в других — по теореме Лиувилля). Спустя время ка-

⁷⁷ Лошмидт был сторонником молекулярно-кинетической теории, он придумал один из первых способов определения числа Авогадро. Однако в существование молекул поверили лишь после опытов Перрена по броуновскому движению, полностью подтвердивших расчеты Эйнштейна и Смолуховского.

пелька превращается в “амебу”, заполняющую большую область, причем между щупальцами находятся точки, пришедшие из других мест фазового пространства. Обратив скорости, мы снова задаем капельку, которая лежит теперь почти только на этих чужих точках и “почти всегда” пойдет в другие места. Именно очень быстрый рост расстояния между первоначально близкими траекториями приводит к возникновению “молекулярного хаоса”.

Таким образом в полностью определенной динамической системе возникает хаотическое движение. Изучение связанных с этим вопросов представляет собой активно развиваемую область на границе физики и математики.

Н.Н. Боголюбов предложил (а ряд последователей развили) способ получения уравнения Больцмана, позволяющий также получать в определенном смысле и “следующие приближения”. Разумеется, построены также версии уравнения Больцмана для смеси газов, уравнения, учитывающие неупругие столкновения и т.п.

14.7 Кинетическое уравнение для электронов в металле

В современной теории металлов рассматривается движение электронов в периодическом потенциале, что приводит к сложной зависимости энергии от квазиимпульса. При этом большая часть взаимодействия между электронами может быть отнесена к самосогласованному периодическому полю, а электроны рассматриваются как квазичастицы.

Мы будем рассматривать электроны как свободные частицы, для которых энергия $\varepsilon = p^2/2m$ ⁷⁸.

Будем считать, что электроны в металле упруго рассеиваются на примесях. При упругом рассеянии на примесях распределение по энергиям не меняется, а меняется только распределение по углам. Это значит, что процессов установления распределения Ферми мы не рассматриваем, считая, что они происходят гораздо медленнее, чем учитываемые нами. Тогда интеграл столкновений выглядит гораздо проще:

$$I_{\text{уход}} = \int w(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p'$$

⁷⁸Главную роль в кинетических явлениях (как и в задачах статистической физики) играют электроны, энергия которых близка к энергии Ферми. Поверхность Ферми может очень отличаться от сферической и оказывается, как правило, совершенно различной для различных металлов. Многое из дальнейшего сохранится и при несферической поверхности Ферми, но мы этим вопросом заниматься не будем.

$$I_{\text{приход}} = \int w(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d^3 p'.$$

Вероятности $w(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')$, $w(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})$ содержат $\delta(\varepsilon(\mathbf{p}) - \varepsilon(\mathbf{p}'))$, так что фактически в интеграле остается только интегрирование по углам. Тогда уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} &= -n_0 \sigma_{\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'} v f + n_0 \int \left(\frac{d\sigma}{d^3 p'} \right)_{\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}} v' f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d^3 p' = \\ &= -n_0 \sigma_{\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'} v f + n_0 \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'} \right)_{\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}} v f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\Omega'. \end{aligned}$$

Здесь n_0 — концентрация примесей. Записывая интеграл столкновений, мы не учли принцип Паули, который должен запретить переходы в состояния, уже занятые. Покажем, что учет принципа Паули не изменит вида интеграла столкновений.

Введем ненадолго функцию распределения, нормированную, как в задачах о квантовых газах, т.е.

$$\tilde{f} = \langle N_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{(2\pi\hbar)^3}{2N} f.$$

Тогда суммарный поток (- уход + приход):

$$\begin{aligned} -w(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \tilde{f}(\mathbf{p})(1 - \tilde{f}(\mathbf{p}')) + w(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \tilde{f}(\mathbf{p}')(1 - \tilde{f}(\mathbf{p})) \\ = w(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \cdot (\tilde{f}(\mathbf{p}') - \tilde{f}(\mathbf{p})), \end{aligned}$$

так как вероятности $w(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')$ и $w(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})$ равны. Таким образом, принцип Паули одинаково подавляет переходы туда и обратно и оказывается “вне игры”.

Определим ток, текущий в металле под действием постоянного однородного электрического поля, которое естественно считать слабым.

Будем рассматривать функцию распределения как и раньше: $f = f_0 + \delta f$. Интеграл столкновений представим в виде (τ -приближение)

$$J = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Интеграл ухода имеет как раз такой вид, а для интеграла прихода — это не очевидно (и выполняется не всегда). Тем не менее и для интеграла прихода это впоследствии может оправдаться и оправдывается именно в нашей задаче.

Решение задачи мы разделяем на два этапа: сначала выразим плотность тока в τ -приближении, а затем покажем справедливость этого приближения и выразим τ через сечение рассеяния.

Во многих других задачах даже первый этап такой программы дает важные результаты (а второй — наоборот, редко бывает успешен и эффективен).

Итак, пусть есть слабое электрическое поле вдоль оси x , а функция распределения не зависит ни от координат, ни от времени. Тогда сила: $F_x = eE_x$. Уравнение:

$$eE \frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{\partial f}{\tau}$$

сразу же разрешается

$$\delta f = -eE\tau \frac{\partial f_0}{\partial p_x}; \quad (1)$$

так что можно выразить плотность тока:

$$j_x = e \int v_x f d^3p = e \int \delta f v_x d^3p = -e^2 E \tau \int v_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d^3p = \frac{e^2 E \tau}{m} \int f_0 d^3p = \sigma E,$$

где

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad n = \int f_0 d^3p,$$

где τ - время релаксации, n - концентрация, σ - проводимость.

Результат мгновенно обобщается на случай переменного поля: $\delta f, E \propto e^{-i\omega t}$. Тогда $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$. При этом в левой части уравнения появляется $-i\omega \delta f$, а $-\frac{\partial f}{\tau} \rightarrow -\delta f(\frac{1}{\tau} - i\omega)$, то есть $\tau \rightarrow \frac{\tau}{1-i\omega\tau}$. Значит, в переменном поле проводимость

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)}.$$

Если ввести диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi\sigma}{\omega}i,$$

то можно получить выражение потерь, коэффициенты отражения для разных поляризаций и частот и т.п. — причем все выражается через один параметр τ , который к тому же входит в статическую проводимость. Для меди, например, такая совокупность формул справедлива до инфракрасного диапазона частот.

Перейдем ко второй части задачи.

Убедимся, что для рассеяния на примесях интеграл столкновений действительно можно представить в виде $I = -\frac{\delta f}{\tau}$. Интеграл столкновений можно записать так:

$$I = n_0 \int v \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}} \delta f(\mathbf{p}') d\Omega' - n_0 \int v' \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'} \delta f(\mathbf{p}) d\Omega'$$

здесь $p' = p$, $v' = v$, а дифференциальное сечение рассеяния зависит от угла между \mathbf{p} и \mathbf{p}' .

Во втором слагаемом $\delta f(\mathbf{p})$ можно вынести из-под знака интеграла. С первым слагаемым — сложнее. Преобразуем его отдельно для конкретного вида δf (1):

$$-eE\tau n_0 v \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}} v'_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\Omega'.$$

Здесь зависимость от переменных интегрирования

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) v'_x d\Omega'.$$

Разобьем вектор \mathbf{p}' на две составляющие — вдоль вектора \mathbf{p} и поперек:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p}'_{\parallel} + \mathbf{p}'_{\perp} = \mathbf{p} \cos \theta + \mathbf{p}'_{\perp}.$$

На время интегрирования выберем ось сферических координат вдоль вектора \mathbf{p} . Тогда $d\Omega' = \sin \theta d\phi d\theta$,

$$\mathbf{p}'_{\perp} = p \sin \theta (\cos \phi, \sin \phi, 0)$$

в этих временных координатах. Зависимы от ϕ только компоненты \mathbf{p}'_{\perp} и при интегрировании по этому углу они дают ноль.

$$mv'_x = p'_x = (\mathbf{p}'_{\parallel})_x + (\mathbf{p}'_{\perp})_x \rightarrow p_x \cos \theta$$

поэтому в интеграле останется только слагаемое $\mathbf{p}'_{\parallel} = \mathbf{p} \cos \theta$

$$I = -eE\tau n_0 v \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \int v_x \cos \theta \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega' = -\delta f v n_0 \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \cos \theta d\Omega'.$$

Итак,

$$\frac{1}{\tau} = n_0 \cdot v \int \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos \theta) d\Omega = n_0 \cdot v \sigma_{tr},$$

где σ_{tr} - транспортное сечение; множитель $(1 - \cos \theta)$ приводит к подавлению вклада рассеяния на малые углы (которое мало меняет ток) и

подчеркивает вклад рассеяния на большие углы (сильно ослабляющего ток). Если примеси заряженные (кулоновские центры), то вычисление $\sigma_{tr} \propto \int \frac{d\theta}{\theta}$ даст при малых углах логарифмическую расходимость. Результат окажется конечным, если учесть отличие поля примеси от кулоновского, обусловленное экранированием заряда.

14.8 Теплопроводность электронного газа

Пусть в металле имеется градиент температуры, распределение температуры $T(x)$. Это следует понимать так, что в каждой “точке” есть свое, локальное равновесие и функция распределения — фермиевская, но с локальными значениями температуры. Кроме того непременно есть отклонение функции распределения от равновесной за счет влияния “соседних” точек.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_0 + \delta f,$$

причем f_0 зависит от энергии и температуры, а следовательно и от x , через комбинацию $z = \frac{\varepsilon - \mu}{T(x)}$. Будем также полагать, что градиент температуры мал.

Исходное уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Поскольку f не зависит от времени и $\mathbf{F}=0$, в левой части уравнения остается лишь слагаемое $v_x \frac{\partial f}{\partial x}$.

Подставим в уравнение $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$ ⁷⁹

$$-v_x \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon - \mu}{T} \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Отсюда определяется δf ⁸⁰.

δf имеет такую же зависимость от углов, как и в задаче про проводимость. Значит, можно провести аналогичные преобразования, выразив ответ через транспортное сечение, так что τ - приближение в кинетическом уравнении и в задаче о теплопроводности можно считать вполне обоснованным.

⁷⁹Введем $z = \frac{\varepsilon - \mu}{T}$. Тогда $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{\varepsilon - \mu}{T^2}$; $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{1}{T}$ и $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T}$

⁸⁰Мы не стали выписывать ещё одно слагаемое $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{dT}{dx}$. Для металла электронный газ вырожденный, поэтому величина $\frac{\partial \mu}{\partial T} \sim \frac{T}{\mu}$ очень мала (см. 7.4) и неучтенное слагаемое отличается от учтенного в тексте множителем $\sim \frac{T}{\mu} \ll 1$.

Запишем плотность потока тепла ⁸¹

$$q_x = \int v_x \delta f \cdot (\varepsilon - \mu) d^3p = \frac{\tau}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_x^2 d^3p$$

Легко видеть, что v_x^2 под интегралом можно заменить на $\frac{1}{3}v^2$, после чего можно записать также

$$q_x = \frac{2\tau}{3mT} \cdot \frac{dT}{dx} \int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon d^3p$$

здесь

$$d^3p = \nu(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где $\nu(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$, $A = \sqrt{2m}/\pi^2\hbar^3 = (3n)/(2\mu^{3/2})$.

Мы пришли к интегралу вида

$$J = \int F(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = - \int f_0 \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

(учтено, что $F(0) = f_0(\infty) = 0$). Применяя формулу, полученную в п.7.3, находим

$$J = -F(\mu) - \frac{\pi^2}{6} T^2 F''(\mu). \quad (*)$$

В нашем случае $F(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \mu)^2 \varepsilon \nu(\varepsilon)$, поэтому вклад в интеграл даст лишь второе слагаемое и притом оба дифференцирования должны быть применены к первому сомножителю. Итак,

$$q_x = -\frac{dT}{dx} \cdot \frac{2\tau}{3mT} \frac{\pi^2 T^2}{6} \nu(\mu) = -\frac{\pi^2 n T \tau}{3m} \frac{dT}{dx}$$

Множитель при $-\frac{dT}{dx}$ и есть коэффициент теплопроводности $\kappa = \frac{\pi^2 n T \tau}{3m}$.

Сравнивая коэффициент теплопроводности с проводимостью, получаем

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 T}{3e^2}$$

— соотношение, называемое законом Видемана–Франца.

Задача.

Выразить поток тепла через скорости и энергии квазичастиц.

⁸¹Так как речь идет о переносимом тепле, надо учесть, что $\delta Q = T dS = dE - \mu dN = d(\varepsilon - \mu) dN$.

В процессе теплопроводности принимают участие электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми, для которых $\epsilon = |\varepsilon - \mu| \ll \mu$. Происходит перенос квазичастиц с энергией ϵ . Как и в задаче о теплоемкости, можно проводить расчет в рамках картины частиц, но теперь нужно отсчитывать энергию, переносимую электроном, от уровня Ферми.

14.9 Термозлектрические эффекты

Пусть помимо градиента температуры есть и электрическое поле, параллельное оси x ; кинетическое уравнение приводится к виду

$$eEv_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon - \mu}{T} \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{\partial f}{\partial \tau},$$

откуда плотность потока тепла

$$q_x = \frac{\tau}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_x^2 d^3p - eE\tau \int (\varepsilon - \mu) v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3p$$

и плотность тока

$$j_x = -e^2 E \tau \int v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3p + \frac{\tau e}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \int (\varepsilon - \mu) v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3p.$$

Первые слагаемое в q_x и j_x , нам уже известны (это $-\kappa \frac{dT}{dx}$ и σE), вторые — новые. Оба они выражаются через один и тот же интеграл. Вводя обозначение

$$\beta = e \int (\varepsilon - \mu) v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3p,$$

получаем

$$q_x = -\kappa \frac{dT}{dx} + \beta E, \quad (*)$$

$$j_x = \sigma E - \alpha \frac{dT}{dx}. \quad (**)$$

Здесь $\alpha = \beta/T$.

Величина β легко выражается:

$$\beta = \frac{2\pi^2 e T^2}{9m} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\tau(\varepsilon) \varepsilon \nu(\varepsilon))|_{\varepsilon=\mu}.$$

Примем для упрощения записи, что τ не зависит от ε , и подставим ν :

$$\beta = \frac{\pi^2 n e T^2 \tau}{2m\mu}.$$

В эксперименте по измерению теплопроводности образец не включают в замкнутую цепь. Пусть на концах образца температуры T_1 и T_2 , а ток равен нулю, $j_x = 0$. Тогда в образце согласно уравнению $(**)$ появляется электрическое поле

$$E = Q \frac{dT}{dx}, \quad Q = \frac{\alpha}{\sigma}$$

а для потока тепла из (*) получаем

$$q_x = -\left(\kappa - \frac{\beta^2}{T\sigma}\right) \frac{dT}{dx},$$

Коэффициент при $-\frac{dT}{dx}$ и надо было бы называть коэффициентом теплопроводности. Однако

$$\kappa \gg \frac{\beta^2}{T\sigma} \sim \kappa \frac{T^2}{\mu^2},$$

так что поправка мала.

Однако появление электрического поля, обусловленного градиентом температуры, — новое явление. Чтобы наблюдать его, нужно сделать замкнутую цепь из разных проводников; для каждого из них величина Q имеет свою величину, и поэтому по цепи пойдет ток. Это явление называется эффектом Зеебека, а величина Q — абсолютной дифференциальной термоэдс.

Это явление используется, например, в термометрах на основе термопар. Его использовал капитан Немо для подзарядки аккумуляторов “Наутилуса”.

Характерная величина термоэдс для металлов $Q \sim 10^{-8} \text{ В/К}$.

В каком-то смысле обратное явление получается при пропускании тока по кольцу, спаянному из разных проводников; даже в случае, когда все кольцо находится в термостате, по проводникам пойдет поток тепла:

$$q = \Pi j, \quad \Pi = \beta/\sigma$$

(величины Π называются коэффициентами Пельтье). Ток по кольцу идет один и тот же, а коэффициенты Пельтье для разных веществ различны, в результате на спаях выделяется или поглощается тепло. Это явление называется эффектом Пельтье. Его иногда используют в холодильниках.

Равенство $\Pi = QT$ называют соотношением Кельвина.

Обсуждавшиеся эффекты были открыты и исследованы экспериментально. Есть еще много различных подобных эффектов и соотношений, и есть методы их теоретического исследования, относящиеся к неравновесной термодинамике.

14.10 Квантовое кинетическое уравнение

Пусть тело является частью некоторой большой замкнутой системы. Ее состояние может быть задано волновой функцией $\Psi(x, q)$, где x — координаты частиц тела, а q — координаты частиц окружающих тел. Само

же по себе тело, взаимодействующее с окружающей средой, не имеет собственной волновой функции.

Функция

$$\rho(x_1, x_2, t) = \int dq \Psi(x_1, q) \Psi^*(x_2, q), \quad (1)$$

называемая *матрицей плотности*, содержит в себе информацию о состоянии тела, усредненную по состоянию среды. Например, $\rho(x, x, t)$ — распределение по координатам. Сделав преобразования Фурье по x_1 и x_2 , получим матрицу плотности в импульсном представлении, а тем самым и распределение по импульсам.

Как мы уже неоднократно принимали, будем считать, что взаимодействие со средой существенно лишь в пределах очень больших промежутков времени, а за рассматриваемые нами интервалы роли не играет. Тогда можно принять ⁸², что изменение состояния тела со временем определяется оператором Гамильтона \hat{H} , действующим только на координаты тела x .

С помощью уравнения Шредингера для функции $\Psi(x, q)$ из (1) получаем

$$\frac{d\rho(x_1, x_2, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \rho(x_1, x_2, t), \quad (2)$$

где \hat{H}_1 — гамильтониан, действующий на координаты x_1 , а \hat{H}_2 — на координаты x_2 . Это уравнение движения для матрицы плотности.

Можно привести описание состояния тела к виду, очень похожему на классическое описание с помощью функции распределения, а уравнение движения — к виду, похожему на кинетическое уравнение. Для этого запишем матрицу плотности в *смешанном представлении* (ее называют также *квантовой функцией распределения*, *функцией Вигнера*):

$$f(x, p, t) = \int \rho \left(x - \frac{\hbar\xi}{2}, x + \frac{\hbar\xi}{2}, t \right) e^{ip\xi} \frac{d\xi}{2\pi}. \quad (3)$$

Обратный переход от функции Вигнера к матрице плотности:

$$\rho(x_1, x_2, t) = \int f \left(\frac{x_1 + x_2}{2}, p, t \right) e^{ip(x_1 - x_2)/\hbar} dp \quad (4)$$

⁸²Мы не будем заниматься формальным доказательством этого факта. Еще раз подчеркнем, что тело очень долго взаимодействовало со средой, так что переход к матрице плотности неизбежен, но в течение тех интервалов времени, которые мы рассматриваем, этим взаимодействием можно пренебречь.

Из (4) видно, что распределение по координатам получается интегрированием $f(x, p, t)$ по импульсам: $f(x, t) = \rho(x, x, t) = \int f(x, p, t) dp$. Подставив в (3) матрицу плотности в импульсном представлении, легко получить, что распределение по импульсам $F(p, t) = \int f(x, p, t) dx$.

Функция $f(x, p, t)$ переходит в классическую функцию распределения лишь для квазиклассического движения частиц. Пусть в окрестности точки x_0 состояние частицы описывается волновой функцией $\psi(x) = a(x)e^{ik(x)x}$, где $a(x)$ и $k(x)$ — функции, заметно изменяющиеся лишь на расстоянии $l \gg 1/k(x_0)$. Очевидно, вероятность частице находиться вблизи точки x равна $|a(x)|^2 dx$, а наиболее вероятное значение импульса при этом близко к $\hbar k(x_0)$. Матрица плотности

$$\rho(x_0 - \hbar\xi/2, x_0 + \hbar\xi/2) \approx |a(x_0)|^2 e^{-i\hbar k(x_0)\xi}.$$

Переходя к функции Вигнера, получаем

$$f(x_0, p) \approx |a(x_0)|^2 \int_{-l}^l e^{i(\hbar k(x_0) - p)\xi} d\xi / 2\pi \approx |a(x_0)|^2 \tilde{\delta}(p - \hbar k(x_0)),$$

где $\tilde{\delta}(p - \hbar k(x_0))$ — функция, имеющая вблизи точки $p = \hbar k(x_0)$ максимум, притом тем более острый, чем больше участок $\sim 2l$, на котором $k(x)$ имеет почти постоянное значение $k(x_0)$. Таким образом, в этом случае функцию $f(x, p)$ можно интерпретировать, как плотность вероятности того, что координата и импульс частицы приближенно определены одновременно и равны x и p .

В частном случае, когда состояние частицы описывается волновой функцией, и притом гауссовым волновым пакетом

$$\psi(x) = \pi^{-1/4} a^{-1/2} \exp(-(x - x_0)^2 / 2a^2 + ip_0 x / \hbar),$$

функция Вигнера задает гауссово распределение в плоскости (x, p) с центром в точке (x_0, p_0) .

В случае, далеко от квазиклассического, функция $f(x, p)$ теряет сходство с классической функцией распределения, а для каких-то значений x и p может быть и отрицательной.

Мы запишем уравнение движения для случая, когда частицы движутся во внешнем поле⁸³, так что $\hat{H} = \hat{p}^2 / 2m + U(x)$.

⁸³Запись все время ведется для одной степени свободы, чтобы не усложнять чтение формул; переход к нескольким — очевиден.

Из уравнения (3) с учетом (2) получаем

$$\frac{df}{dt} = \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} \frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \rho(x_1, x_2, t), \quad (5)$$

где

$$x_{1,2} = x \mp \frac{\hbar\xi}{2}, \quad x = \frac{x_1 + x_2}{2}, \quad \hbar\xi = x_1 - x_2.$$

Введем операторы импульса, соответствующие x и $\hbar\xi$:

$$\hat{\mathcal{P}} = \frac{\hat{p}_1 + \hat{p}_2}{2} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{\eta} = \hat{p}_1 - \hat{p}_2 = -i \frac{\partial}{\partial \xi}.$$

Тогда

$$\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) = \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hat{\mathcal{P}} \hat{\eta}}{m} + U(x_2) - U(x_1) \right) = \frac{\hat{\eta}}{m} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{i}{\hbar} (U(x_2) - U(x_1)) \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), можем переадресовать действие эрмитова оператора $\hat{\eta}$ с матрицы плотности на экспоненту (в результате он заменится на число $-p$). В итоге вклад кинетической энергии $\frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x}$ вынесем из под интеграла.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} (U(x_2) - U(x_1)) \rho(x_1, x_2, t), \quad (7)$$

Наконец, подставим в (7) ρ из (4)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} \left[U\left(x - \frac{\hbar\xi}{2}\right) - U\left(x + \frac{\hbar\xi}{2}\right) \right] f(x, p', t) e^{-ip'\xi} dp'. \quad (8)$$

В частном случае, если $U(x)$ имеет вид квадратного трехчлена, уравнение (8) полностью сводится к классическому. (При доказательстве понадобится замена $\hbar\xi \rightarrow \frac{\partial}{\partial p'}$ и интегрирование по частям).

Если поле $U(x)$ изменяется очень плавно, то от (8) несложно перейти к классическому пределу (сделав разложение по $\hbar\xi$ в квадратных скобках).

Если же мы намерены учесть квантовые особенности движения, то удобно в (8) перейти к компонентам Фурье потенциала

$$U(x) = \int U_q e^{iqx} \frac{dq}{2\pi} \quad (9).$$

Тогда уравнение (8) приводится к виду

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} = \int U_q e^{iqx} \left[f\left(x, p - \frac{\hbar q}{2}, t\right) - f\left(x, p + \frac{\hbar q}{2}, t\right) \right] \frac{dq}{2\pi}. \quad (10)$$

Отметим, что это же уравнение можно понимать и как уравнение с самосогласованным полем, причем средний заряд выражается через функцию Вигнера так же, как через классическую функцию распределения. Учитывая это, несложно было бы найти спектр колебаний квантовой плазмы, но тут мы закончим.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995.
- [2] Румер Ю.Б. и Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977.
- [3] Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
- [4] Лифшиц Е.М. и Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.

Дополнительная литература

- [5] Хуанг Керзон Статистическая механика. М.: Мир, 1966.
- [6] Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1975.
- [7] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- [8] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
- [9] Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973.
- [10] Силин В.П. Введение в кинетическую теорию газов М.: Наука, 1971.
- [11] Кондратьев А.С. и Романов В.П. Задачи по статистической физике. М.: Наука, 1992.
- [12] Боголюбов Н.Н. Собрание избранных трудов. Том 3: Научная думка, 1971. “О квазисредних ...”
- [13] Гинзбург В.Л. Теоретическая физика и астрофизика. М.: Наука, 1981.

Глеб Леонидович Коткин
ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Подписано в печать		Формат 60x80/16
Печать офсетная	Заказ	Уч.-изд.л. 7,5.
Тираж экз.		Цена

Редакционно-издательский отдел Новосибирского университета,
участок оперативной полиграфии НГУ; 630090, Новосибирск – 90.
ул. Пирогова, 2.