

**ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКЕ
для студентов 1 курса магистратуры**

Ю.М. Белоусов

МФТИ - 2017

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Статистические ансамбли	6
1.1. Равновесная матрица плотности	6
1.2. Микроканонический ансамбль	13
Глава 2. Термодинамические соотношения	19
2.1. Температура. Законы термодинамики	19
2.2. Термодинамические производные. Якобианы.	23
2.3. Условия термодинамического равновесия	24
2.4. Связь параметров статистического распределения с термодинамикой	27
2.5. Флуктуации термодинамических величин	27
Глава 3. Простые примеры	31
3.1. Идеальный бoльцмановский газ	31
3.2. Двухуровневая система	34
3.3. Система гармонических осцилляторов	34
Глава 4. Идеальные квантовые газы	36
4.1. Матрица плотности в представлении чисел заполнения	36
4.2. Большой канонический ансамбль	38
Глава 5. Идеальные ферми- и бозе-газы	43
5.1. Общие свойства идеальных квантовых газов	43
5.2. Идеальный ферми-газ	45
5.3. Идеальный бозе-газ	49
5.4. Идеальные газы при высокой температуре	53
Глава 6. Фазовые переходы	55
6.1. Термодинамика фазовых переходов	55
6.2. Теория молекулярного поля Вейсса и фазовый переход II рода	57

6.3. Теория фазовых переходов II рода Ландау	61
--	----

Предисловие

Статистическая физика вводится с еще большим разнообразием, чем квантовая механика. Поскольку мы непрерывно продолжаем наш курс, постараемся перейти от квантовой механики к статистической постепенно, используя введенные в квантовой механике понятия для описания многочастичных и незамкнутых систем. Естественно, непрерывного перехода от квантовой механики, так же как и от классической, к статистической механике не существует, поскольку для описания состояния системы с позиций статистической, макроскопической физики, важнейшую роль играет участие в ней макроскопически большого числа частиц $N \gg 1$ и, соответственно, числа степеней свободы. Кроме того, в классической и квантовой механике основную задачу представляло описание *динамического поведения* системы, т.е. эволюция его состояния во времени. Однако уже в квантовой механике мы видели, что для решения такой задачи для консервативной системы достаточно решить *статическую задачу*, т.е. определить стационарные состояния. Ясно, что сама постановка задачи предполагает рассмотрение состояния, в котором существуют не изменяющиеся во времени физические величины (интегралы движения). С точки зрения статистической физики эти состояния должны определять равновесные состояния макроскопической системы или ансамбля систем. Так же как и в квантовой механике важнейшую роль играло определение стационарных состояний (решений стационарного уравнения Шредингера), так и для описания макроскопических систем необходимо прежде всего рассмотреть равновесные (не изменяющиеся во времени) состояния. Стационарные состояния позволили нам определить представление, в котором изучается любое состояние квантовой системы. Равновесные состояния макроскопической системы также позволяют определить в дальнейшем понятия, на языке которых можно рассматривать и неравновесные состояния и процессы.

Глава 1

Статистические ансамбли

1.1. Равновесная матрица плотности

В предыдущей главе мы видели, что матрица плотности позволяет описывать свойства ансамбля систем и, таким образом, имеет то же значение, что и вектор состояния в квантовой механике при описании замкнутых систем. Следовательно, матрица плотности должна содержать всю необходимую информацию с точки зрения статистической механики. При переходе к статистической физике нам необходимо сформулировать соответствующие постулаты, которые должны иметь место именно для макроскопических систем. В квантовой механике мы видели, что состояние системы полностью описывается заданием полного набора физических величин, который содержит меньшее их число, которое требовалось в классической механике. Мы знаем, что в классической механике состояние бесструктурной частицы полностью описывается заданием точки в фазовом пространстве, т.е. трехмерного радиуса-вектора \mathbf{r} , определяющего координату частицы в конфигурационном пространстве, и импульса \mathbf{p} , определяющего “координату” частицы в импульсном пространстве. Таким образом, для описания классической бесструктурной частицы нам необходимо 6 параметров, соответствующих шести степеням свободы. Если частица находится в области конфигурационного пространства от точки \mathbf{r} до $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ и импульсного пространства от значения импульса \mathbf{p} до $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$, то говорят, что она находится в элементе фазового объема $\Delta G = \Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{p}$.

Состояние квантовой бесструктурной частицы можно определить либо только задав ее координаты (определив таким образом волновую функцию), либо ее импульс, при условии, что частица свободна. Таким образом, даже для свободной частицы полный на-

бор физических величин существенно меньше числа степеней свободы классической частицы. Зная волновую функцию, мы можем определить вероятность обнаружить частицу в области пространства от точки \mathbf{r} до $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ (в объеме ΔV) как $\Delta w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \Delta V$. Если мы задаем состояние частицы в импульсном пространстве $\Psi(\mathbf{p}, t)$ ¹ (в импульсном представлении), тогда можем определить вероятность найти частицу в области импульсного пространства от значения импульса \mathbf{p} до $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$ (в объеме Δp) как $\Delta w(\mathbf{p}, t) = |\Psi(\mathbf{p}, t)|^2 \Delta p$. При этом для полного описания квантовой частицы мы по-прежнему должны рассматривать фазовое пространство, которое соответствует полному числу степеней свободы, т.е. рассматривать систему в элементе фазового объема ΔG , но при этом мы должны определить в нем число возможных квантовых состояний. Как было показано в квантовой механике на одну степень свободы частицы приходится объем фазового пространства, равный $2\pi\hbar$. Этот же результат был получен и в квазиклассическом приближении для частицы, находящейся в некоторой потенциальной яме. Поскольку в квантовой механике для определения среднего значения какой-либо физической величины мы должны просуммировать по всем квантовым состояниям, нам необходимо теперь перейти от непрерывного фазового пространства к пространству состояний, определив число состояний в элементе объема фазового пространства $\Delta V \Delta p$ как

$$\Delta G = \frac{\Delta V \Delta p}{(2\pi\hbar)^3} \quad \text{или} \quad dG = \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.1)$$

Многочастичные системы не позволяют получить полную информацию даже в смысле определения всех всех одночастичных состояний. Однако мы можем определить полное число состояний, понимая, что число степеней свободы определяется числом частиц. Итак, для макроскопической системы важнейшую роль играет число возможных ее состояний. Рассматривая многочастичные квантовые системы, мы видели, что их энергетический спектр вырожден. Часто для описания состояния многочастичной системы удобно выбирать представление, в котором одночастичные состояния определяются полным набором свободных частиц. В таком случае

¹Мы здесь специально обозначили одно и то же состояние, но в разных представлениях, одной и той же буквой.

энергетический спектр многочастичной системы становится практически непрерывным. При рассмотрении систем с непрерывным спектром мы видели, что все переходы (изменения состояния) могут происходить только при условии выполнения закона сохранения энергии. Вероятность перехода в единицу времени при этом определяется “золотым правилом” Ферми и пропорциональна плотности энергетического спектра $g(E)$, т.е. числу состояний, приходящихся на интервал энергий от E до $E + dE$:

$$g(E) = \frac{d\Gamma}{dE}. \quad (1.2)$$

Итак, мы видим, что для описания макроскопических систем важную роль играет как число состояний, так и их плотность. Если мы рассматриваем систему, состоящую из двух (и более) невзаимодействующих подсистем, ее квантовое состояние определяется прямым произведением независимых состояний каждой подсистемы: $|\Psi(1, 2)\rangle = |\Psi(1)\rangle \otimes |\Psi(2)\rangle$. Соответственно полное число состояний равно также произведению числа состояний двух подсистем: $\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$.

Когда мы рассматриваем состояние квантовой системы, мы полагаем, что эта системы замкнута и изолирована. Только в таком случае она может быть описана вектором состояния, как это было показано в предыдущей главе. Рассматривая составные (сложные) системы, мы видели, что описание их вектором состояния требовало включения в состав полного набора физических величин интегралов движения всей системы. К ним относятся, прежде всего, энергия $E = E_1 + E_2$, а также импульс и момент импульса. Все эти интегралы движения представляют собой “аддитивные” величины. Рассматривая макроскопическую, систему, состоящую из двух невзаимодействующих подсистем, мы характеризуем теперь ее полным числом состояний всей системы. Но число состояний всей системы обладает мультипликативным свойством, поэтому не годится для описания сложной системы макроскопической аддитивной характеристикой. Однако мы видим, что аддитивными свойствами обладает логарифм произведения:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_1 + \ln \Gamma_2. \quad (1.3)$$

Величина (1.3) называется *статистической энтропией*. Смысл энтропии состоит в том, что ее можно интерпретировать как некоторую меру *недостатка информации* о системе. В частности, если

замкнутая изолированная система находится в чистом состоянии $|\nu_0\rangle$, то $\Gamma = 1$, и этом случае энтропия равна нулю: информация максимальна, т.е. полная с точки зрения (квантовой) механики. С другой стороны, если мы рассматриваем ансамбль одинаковых замкнутых изолированных систем, то системы ансамбля могут находиться в различных возможных состояниях, поскольку энергетический спектр такой системы вырожден. Для таких систем Γ равна кратности вырождения уровня энергии. Согласно золотому правилу Ферми в ансамбле таких систем все состояния (с данным значением энергии системы) должны иметь одинаковую вероятность, которая, очевидно, равна

$$w_\nu = \frac{1}{\Gamma}, \quad \sum_\nu w_\nu = \left(\frac{1}{\Gamma}\right) \Gamma = 1, \quad (1.4)$$

где ν – одно из возможных состояний с данной энергией $|E, \nu\rangle$. Рассматривая энтропию ансамбля замкнутых изолированных систем, можем записать:

$$S = \sum_\nu w_\nu \ln \Gamma = - \sum_\nu w_\nu \ln w_\nu. \quad (1.5)$$

Рассмотренный ансамбль систем, которые с равными вероятностями находятся *во всех возможных* состояниях, обладает максимальной энтропией, поскольку мы обладаем минимальной информацией. Таким образом приходим к заключению, что в равновесном состоянии статистическая энтропия должна быть максимальной. Это утверждение составляет один из основных законов статистической физики: *в равновесном состоянии энтропия системы имеет максимальное значение.*

Вспомним теперь основные свойства матрицы плотности, рассмотренные в предыдущей главе, а именно, возможность свести матрицу плотности к диагональному виду, в котором диагональные элементы имеют смысл нахождения системы ансамбля в чистом состоянии. Следовательно энтропию можно выразить согласно определению через матрицу плотности в *диагональном представлении*:

$$S = - \sum_\nu \rho_\nu \ln \rho_\nu. \quad (1.6)$$

Записывая теперь вероятности ρ_ν как матричные элементы опера-

тора, имеем:

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{\nu, \nu', \nu''} \langle \nu' | (\rho_\nu | \nu \rangle \langle \nu |) | \nu'' \rangle \langle \nu'' | (\ln \rho_\nu | \nu \rangle \langle \nu |) | \nu' \rangle = \\ &= - \text{Tr} \hat{\rho}_\nu \ln \hat{\rho}_\nu. \end{aligned}$$

Здесь $\hat{\rho}_\nu$ обозначает матрицу плотности, записанную в диагональном представлении.

Поскольку от диагонального представления всегда можно перейти к произвольному, запишем теперь определение энтропии через оператор $\hat{\rho}$ в общем виде:

$$S = -\text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}). \quad (1.7)$$

В дальнейшем будем использовать термины *матрица плотности* и *статистический оператор*.

Определим теперь вид статистического оператора в рассмотренном выше случае, когда все состояния ансамбля систем равновероятны. Поскольку нам необходимо найти максимальное значение выражения (1.7) при условии нормировки матрицы плотности, воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Составим функционал

$$F(\rho) = \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) + \lambda \text{Tr} \hat{\rho}, \quad (1.8)$$

где λ – параметр, подлежащий определению, и проварьируем его:

$$\text{Tr} (1 + \ln \hat{\rho} + \lambda) \delta \hat{\rho} = 0,$$

или

$$\hat{\rho} = \frac{1}{1 + \lambda} \quad - \quad c - \text{число}.$$

Из условия нормировки имеем:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_{\nu} \frac{1}{1 + \lambda} = \frac{\Gamma}{1 + \lambda} = 1, \quad (1.9)$$

откуда получаем искомое значение параметра λ .

Рассмотренный выше ансамбль замкнутых изолированных систем называется *микрoканоническим ансамблем*.

Пусть теперь ансамбль подсистем взаимодействует с термостатом, поэтому энергия подсистемы в таком ансамбле не имеет определенного значения. Определим матрицу плотности такого ансамбля с заданным значением *энергии*, которая согласно свойствам матрицы плотности *по определению* есть

$$\langle E \rangle = E = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{H}, \quad (1.10)$$

где \hat{H} – гамильтониан систем ансамбля.

Вновь потребуем максимума энтропии, но теперь еще при одном дополнительном условии (1.10):

$$\text{Tr}(1 + \ln \hat{\rho} + \lambda + \beta \hat{H}) \delta \hat{\rho} = 0.$$

Поскольку все вариации произвольны, получаем

$$\ln \hat{\rho} = -1 - \lambda - \beta \hat{H},$$

или

$$\hat{\rho} = e^{-(1+\lambda)} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (1.11)$$

Первая экспонента в формуле (1.11) может быть выражена через *статистическую сумму* из условия нормировки матрицы плотности $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = e^{-(1+\lambda)} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = 1. \quad (1.12)$$

Выражение

$$\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = Z \quad (1.13)$$

называется *статистической суммой* ансамбля.

Можно теперь переписать выражение (1.11), используя определение (1.13):

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (1.14)$$

Оставшийся неопределенный параметр β находится из условия (1.10):

$$\langle E \rangle = Z^{-1} \text{Tr} \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (1.15)$$

Таким образом, параметр β определяется величиной средней энергии.

Рассмотренный выше ансамбль систем называется *малым каноническим* или просто *каноническим* ансамблем. В соответствии с

этим определением статистическая сумма (1.13) называется *малой статистической суммой*.

Наконец, рассмотрим ансамбль подсистем, который не только взаимодействует с термостатом, но и может обмениваться с ним частицами, т.е. число частиц в подсистемах ансамбля может изменяться. Число частиц в системе определяется определяется как

$$\langle N \rangle = N = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{N}, \quad (1.16)$$

где \hat{N} – оператор числа частиц.

Теперь потребуем максимального значения энтропии при еще одном дополнительном условии (1.16), введя для этого неопределенный множитель γ :

$$\text{Tr}(1 + \ln \hat{\rho} + \lambda + \beta \hat{H} - \gamma \hat{N}) \delta \hat{\rho} = 0. \quad (1.17)$$

Из уравнения (1.17) получаем условие на матрицу плотности ансамбля:

$$\ln \hat{\rho} = -1 - \lambda - \beta \hat{H} + \gamma \hat{N},$$

или

$$\hat{\rho} = e^{-(1+\lambda)} e^{-\beta \hat{H}} e^{\gamma \hat{N}}. \quad (1.18)$$

Из условия нормировки матрицы плотности получаем статистическую сумму

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H} + \gamma \hat{N}}, \quad (1.19)$$

которую в диагональном представлении матрицы плотности можно записать как

$$\mathcal{Z} = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu} + \gamma N_{\nu}}, \quad (1.20)$$

Здесь суммирование ведется по всем возможным состояниям ν , которые теперь включают в полный набор величин наряду с энергией так же и число частиц.

Статистическая сумма (1.19) называется *большой статистической суммой*, а определенный выше ансамбль называется *большим каноническим ансамблем*.

Зная статистическую сумму (1.19) мы можем определить параметр β так же как и в предыдущем случае, и дополнительный параметр γ из условия заданного числа частиц:

$$\langle N \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \text{Tr} \hat{N} e^{-\beta \hat{H} + \gamma \hat{N}} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \mathcal{Z}. \quad (1.21)$$

1.2. Микроканонический ансамбль

Полученные выше выражения для равновесной матрицы плотности статистических ансамблей зависят от параметров, которые определяются из условий (1.15), (1.21), имеющих статистический (термодинамический) смысл. Именно из этих соотношений устанавливается связь статистической физики и термодинамики.

Как мы определили в предыдущем параграфе, микроканонический ансамбль описывает замкнутые изолированные системы, в которых сохраняется полная энергия E и определен полный объем V . При этом статистическая система состоит из макроскопически большого числа частиц $N \gg 1$. Ансамбль замкнутых систем всегда может быть определен чистым квантовым состоянием $|\nu\rangle$, в диагональном представлении, поэтому диагональные элементы матрицы плотности определяют вероятности нахождения системы ансамбля в состоянии с заданной энергией. Совокупность этих вероятностей определяет *функцию распределения*. Будем в дальнейшем диагональное представление матрицы плотности называть функцией распределения $f(\nu)$. Любое многочастичное состояние мы можем представить в виде суперпозиции одночастичных состояний свободных частиц, т.е. состояний с определенными импульсами \mathbf{p}_i . Соответственно энергия состояния ε в этом представлении зависит от значений квантовых чисел-импульсов всех N частиц как от параметров $\varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N)$. Число состояний в таком ансамбле определяется как

$$\Gamma = \sum_{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N} \Theta(E - \varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N)), \quad (1.22)$$

где

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0 \end{cases}$$

– функция Хэвисайда.

В равновесном состоянии (в состоянии с максимальной энтропией) вероятности всех состояний одинаковы, поэтому согласно формуле (1.9) функция распределения *по состояниям* микроканонического ансамбля равна:

$$f(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{\Gamma}, \quad (1.23)$$

где Γ определяется выражением (1.22). Функция распределения должна удовлетворять условию нормировки, которое удобно записать, перейдя от суммирования по состояниям к суммированию по энергиям, или, с учетом квазинепрерывного спектра, к интегрированию по энергиям:

$$1 = \sum_{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N} f(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N) = \int f(\varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N)) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.24)$$

где плотность состояний $g(\varepsilon)$ равна

$$g(\varepsilon) = \frac{\partial \Gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial \Theta(E - \varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N))}{\partial \varepsilon} = \delta(E - \varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)). \quad (1.25)$$

Определим теперь функцию распределения по энергиям для микроканонического ансамбля как²

$$f(\varepsilon) = f(\varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N)) g(\varepsilon) = \frac{1}{\Gamma} \delta(E - \varepsilon). \quad (1.26)$$

Далее мы часто будем ссылаться на случаи, когда искомые выражения могут быть получены в аналитическом виде. Наиболее распространенным случаем в статистической физики будет случай свободных не взаимодействующих частиц, что соответствует выбору соответствующего базиса одночастичного представления. Поэтому можем записать

$$\varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{\mathbf{p}_i} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}. \quad (1.27)$$

Рассмотрим микроканонический ансамбль N независимых (“свободных”) одинаковых (тождественных) частиц. Поскольку рассматриваемые системы находятся в заданном объеме V , частицы находясь в ограниченном пространстве, не вполне свободны. С точки зрения квантовой механики это означает, что частицы находятся в связанном состоянии. В связанном состоянии спектр обязательно

²В полном соответствии с правилом преобразования функции распределения при замене переменных (переходе из одной системы отсчета в другую).

дискретный, однако все суммирования по дискретным состояниям как правило проводить весьма затруднительно, поэтому было бы желательно перейти к интегрированию по непрерывным переменным. Мы приходим в некотором смысле к задаче, обратной по отношению к рассмотрению квантования свободного электромагнитного поля в нерелятивистской квантовой механике. Итак, “свободная” бесструктурная частица характеризуется тремя степенями свободы. По каждой степени свободы имеет ограничение в пространстве, характеризуемое линейным размером L_α (здесь $\alpha = x, y$ или z), так что объем системы равен $V = \prod L_\alpha = L_x L_y L_z$. По каждой степени свободы проекция импульса частицы может принимать дискретные значения $p_{n_\alpha} = 2\pi\hbar n_\alpha / L_\alpha$. Число состояний в интервале изменения квантовых чисел от n_α до $n_\alpha + \Delta n_\alpha$ равно

$$\Delta\Gamma_1 = \prod_\alpha \Delta n_\alpha = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z, \quad (1.28)$$

и мы приходим к формуле (1.1). Здесь нижний индекс “1” означает число состояний одной частицы.

При вычислении полного числа состояний микроканонического ансамбля (1.22) мы теперь можем перейти от суммирования к интегрированию по состояниям в соответствии с полученным соотношением (1.28). Наибольший интерес для нас будет представлять случай, когда ансамбль состоит из одинаковых частиц. Следуя принципам квантовой механики мы должны рассматривать при этом состояния системы тождественных частиц, которые обязательно удовлетворяют нужным перестановочным соотношениям в зависимости от “сорта” частиц. Задача о нахождении функции распределения тождественных частиц будет нами рассмотрена в следующих параграфах, а сейчас решим задачу в случае, когда квантовыми свойствами системы тождественных частиц можно пренебречь. Это можно сделать, если вероятность нахождения двух частиц в одинаковом состоянии в соответствии с правилом перехода, не учитывающим перестановочную симметрию, пренебрежимо мала. В этом случае нам остается просто учесть, что перестановка частиц не изменяет состояние и поделить полное число одночастичных состояний N частиц на число перестановок. Таким образом, полное число состояний микроканонического ансамбля N одинаковых³ частиц

³Мы здесь специально не употребляем термин “тождественных частиц”, под-

равно:

$$\begin{aligned}\Gamma &= \sum_{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N} \Theta(E - \varepsilon(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_N)) = \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \Theta\left(E - \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2\right) \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i\end{aligned}\quad (1.29)$$

Заметим, что $\Theta(\alpha x) = \Theta(x)$, а также $E > 0$, поэтому полную энергию всегда можно представить как $E = P^2/2m$. Таким образом, интеграл в формуле (1.29) равен

$$\Omega_{3N}(P) = \int \Theta\left(P^2 - \sum_{\alpha=1}^{3N} p_\alpha^2\right) d^{3N}p, \quad (1.30)$$

где индекс α пробегает как проекции, так и номера частиц, поэтому формула (1.30) определяет объем $3N$ -мерного шара.

Вычисление объема n -мерного шара радиуса R в n -мерном пространстве требует некоторого искусственного приема. Запишем очевидное соотношение между объемом и радиусом: $\Omega_n(R) = C_n R^n$. Объем шара $\Omega_n(R)$ и площадь ограничивающей его поверхности $S_n(R)$ (сферы) связаны между собой как $S_n(R) = \partial\Omega_n(R)/\partial R = nC_n R^{n-1}$. Рассмотрим теперь интеграл

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \exp[-(x_1^2 + \dots + x_n^2)] = (I_1)^n,$$

где

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

– интеграл Пуассона. Таким образом $I_n = (\pi)^{n/2}$.

Вычислим теперь интеграл I_n в n -мерных сферических координатах, при этом учтем, что $d\Omega_n = S_n(R)dR$, а $R^2 = \sum x_k^2$:

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-R^2} S_n dR = nC_n \int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{n-1} dR = \frac{n}{2} C_n \int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{n-2} dR^2.$$

черкивая классичность подхода, не учитывающего квантовые свойства систем тождественных частиц.

Получившийся интеграл есть гамма-функция:

$$\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-X} X^{n/2-1} dX,$$

таким образом

$$I_n = \pi^{n/2} = \frac{n}{2} C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad \text{и} \quad C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)},$$

где мы воспользовались свойством гамма-функции

$$\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z-1).$$

Окончательно получаем число состояний микроканонического ансамбля, состоящего из N невзаимодействующих частиц:

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{V^N (2m\pi E)^{3N/2}}{N! (2\pi\hbar)^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)}. \quad (1.31)$$

Поскольку число частиц велико, для представления $N!$ удобно воспользоваться формулой Стирлинга. Полезно также получить и эту формулу. Вычислим приближенно $\Gamma(z+1)$ в случае $z \gg 1$ методом перевала. Представим подынтегральное выражение в виде

$$e^{-t} t^z = e^{-t+z \ln t} = e^{f(t)}.$$

При больших $z \gg 1$ рассматриваемая функция имеет резкий максимум в точке $t = z$, следовательно функция $f(t)$ также имеет в этой точке максимум. Разложим ее в ряд Тейлора в окрестности $t = z$ с точностью до второго порядка:

$$f(t) = -z + z \ln z - \frac{1}{2z} (t-z)^2.$$

Получаем:

$$\Gamma(z+1) = z^z e^{-z} \int_0^{\infty} e^{(t-z)^2/(2z)} dt = \left(\frac{z}{e}\right)^z \int_{-z}^{\infty} e^{-y^2/2z} dy.$$

Поскольку $z \gg 1$, заменим нижний предел интегрирования на $-\infty$ и получим интеграл Пуассона. Таким образом

$$\Gamma(z+1) \approx \sqrt{2\pi z} \left(\frac{z}{e}\right)^z$$

и мы получаем искомую формулу Стирлинга:

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (1.32)$$

Формула Стирлинга (1.32) имеет высокую точность даже при $n = 3$.

Подставляя формулу (1.32) в выражение для числа состояний (1.31), получаем:

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{\sqrt{6}\pi N} \left(\frac{eV}{N}\right)^N \left(\frac{4e\pi mE}{3N(2\pi\hbar)^2}\right)^{3N/2} \quad (1.33)$$

Теперь мы можем получить выражение для энтропии рассматриваемого микроканонического ансамбля невзаимодействующих одинаковых частиц:

$$S(E, V, N) = N \left\{ \ln \frac{eV}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4e\pi mE}{3N(2\pi\hbar)^2} \right) \right\} - \ln(\sqrt{6}\pi N). \quad (1.34)$$

Поскольку $\ln N \ll N$, последним слагаемым в формуле (1.34) всегда можно пренебречь, тогда энтропия с *логарифмической точностью* равна:

$$S(E, V, N) = N \left\{ \ln \frac{eV}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4e\pi mE}{3N(2\pi\hbar)^2} \right) \right\}. \quad (1.35)$$

Поэтому говорят, что статистическая физика имеет логарифмическую точность. В дальнейшем мы везде будем этим пользоваться.

Глава 2

Термодинамические соотношения

2.1. Температура. Законы термодинамики

Физические величины, описывающие состояние макроскопического тела *как целого*, называются термодинамическими. В статистической физике макроскопические тела рассматриваются как ансамбли систем, которые бывают как замкнутыми и изолированными, так и незамкнутыми и неизолированными. Мы видели в предыдущей главе, что разные ансамбли описываются разными матрицами плотности и, соответственно, разными функциями распределения. Матрица плотности находилась из условий, которым должен удовлетворять соответствующий ансамбль. Но при этом в качестве условий ставилось либо задание энергии системы, либо энергии и числа частиц. Все эти физические величины имеют аддитивный характер. Кроме того, была введена также аддитивная характеристика ансамбля, описывающая его состояние – энтропия. Соответствующие аддитивным физическим величинам термодинамические величины называют *экстенсивными*. В частности, микроканонический ансамбль описывается такими величинами как энергия E , объем V , число частиц N . Это все экстенсивные термодинамические величины. Состояние микроканонического ансамбля определяется этими же экстенсивными термодинамическими величинами. Но в каноническом и большом каноническом ансамблях появились дополнительные параметры, которые уже не аддитивны, а общие для всех систем ансамбля. Этим параметрам соответствуют *интенсивные* термодинамические величины. Наша задача в данной главе состоит в том, чтобы установить связь этих параметров с *феноменологическими* термодинамическими величинами, такими как температура T , химический потенциал μ и другими, а также установить

связь термодинамической и статистической энтропии.

Температура – одно из важнейших понятий, которое вводится в термодинамике. Это понятие чисто феноменологическое, которое определяет *степень нагретости* тела. Поэтому, если два тела одинаково нагреты, они имеют одинаковую температуру: $T_1 = T_2$. Как термодинамическая величина, температура зависит от других термодинамических величин, т.е. $T(E, V, N)$. Из такого определения получаем, что если энергия $E = 0$, то и $T = 0$. С ростом энергии системы растет его нагретость, поэтому

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0$$

Мы, как это принято в физике, будем измерять температуру в единицах энергии, эргах, связь энергетической единицы и температуры устанавливается с помощью постоянной Больцмана:

$$T = k_B T^\circ, \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad.}$$

Изменение энергии с изменением температуры представляет собой также аддитивную термодинамическую величину, которая называется теплоемкостью:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (2.1)$$

где нижний индекс указывает, что при этом объем и число частиц не изменяются.

Энергия тела может изменяться в результате совершения им или над ним работы (изменение механической работы) δA , а также в результате изменения его нагретости, что в термодинамике означает подвод тепла δQ . Обе эти термодинамические величины аддитивны. При совершении механической работы изменяется объем тела, поэтому выражение работы в механике $\delta A = \mathbf{f} d\mathbf{r}$ мы должны заменить соответствующим выражением

$$\delta A = -p\delta V, \quad \text{где} \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (2.2)$$

– давление в системе. Изменение нагретости (подвод тепла) приводит к изменению энергии в результате изменения энтропии:

$$\delta Q = T\delta S, \quad \text{где} \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (2.3)$$

– температура тела.

Энергия системы может также изменяться в результате изменения в ней числа частиц:

$$\delta E = \mu \delta N, \quad \text{где} \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (2.4)$$

– химический потенциал системы.

Таким образом мы можем записать *первый закон термодинамики* – закон сохранения энергии (*основное термодинамическое тождество*):

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) следует рассматривать как полный дифференциал функции многих переменных, т.е.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN.$$

Согласно основному термодинамическому тождеству (2.5) теплоемкость системы *при постоянном объеме* (2.1) можно выразить через производную энтропии¹:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.6)$$

Энергия – функция экстенсивных переменных: $E(S, V, N)$, при этом ее производные – интенсивные термодинамические переменные, сопряженные соответствующим экстенсивным. Прибавляя или вычитая произведения сопряженных термодинамических переменных мы можем переходить от одного набора переменных к другим. В этом случае набор термодинамических переменных для макроскопической системы по своему смыслу есть часть полного набора величин квантовой системы, которая описывает ее как целую. Все возможные термодинамические функции (термодинамические потенциалы) и связь между ними приведены в таблице 2.1.

¹Обычно считается, что при вычислении теплоемкости число частиц постоянно по определению, поэтому в правой части формулы (2.6) нижний индекс N опускают.

Таблица 2.1. Основные термодинамические потенциалы

Потенциал	Выражение и переменные	Дифференциал потенциала
Внутренняя энергия E	$E(S, V, N)$	$dE = TdS - pdV + \mu dN$
Свободная энергия F	$F(T, V, N) = E - TS$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Энтальпия W	$W(S, p, N) = E + pV$	$dW = TdS + Vdp + \mu dN$
Свободная энергия Гиббса Φ	$\Phi(T, p, N) = F + pV = \mu N$	$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN$
Потенциал Ω	$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = -pV$	$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

В состоянии термодинамического равновесия термодинамические потенциалы достигают минимума как функции соответствующих переменных. Например, при изотермическом процессе и сохраняющемся числе частиц достигает своего минимума свободная энергия $F(T, V, N)$, если при этом изменяется объем системы. Если объем сохраняется, но изменяется давление, минимума достигает свободная энергия Гиббса $\Phi(T, p, N)$.

Из формулы (2.6) мы видим, что энтропия есть термодинамическая функция объема. Если мы воспользуемся свободной энергией Гиббса Φ , получим энтропию как функцию давления p и можем определить теплоемкость системы при постоянном давлении:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, N} \quad (2.7)$$

Наконец, следует напомнить *второй закон термодинамики* (закон возрастания энтропии). Энтропия замкнутой системы, находящейся в неравновесном состоянии возрастает, и достигает максимального значения в состоянии термодинамического равновесия.

Все термодинамические процессы, при которых возрастает энтропия системы называются необратимыми. Среди всех процессов поэтому особое место занимают процессы, при которых энтропия не изменяется – *адиабатические* процессы. Строгое сохранение энтропии выполнить в реальных процессах невозможно, поэтому обычно к ним относя случаи медленного изменения параметров, при которых энтропия изменяется также много медленнее остальных термодинамических величин, что интерпретируется как “почти не изменяется”.

2.2. Термодинамические производные. Якобианы.

Как видно из предыдущего параграфа и, в частности, таблицы 2.1, различные термодинамические величины могут зависеть от различных термодинамических переменных, в зависимости от того, какой процесс рассматривается и, соответственно, какой термодинамический потенциал используется. В соответствии с этим весьма важно уметь переходить от одних переменных к другим. Переход от одних переменных к другим (замена переменных) осуществляется с помощью якобианов. Действительно, любую частную производную всегда можно представить в виде якобиана преобразования, например²:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \det \begin{pmatrix} (\partial S/\partial T)_V & (\partial V/\partial T)_V \\ (\partial S/\partial V)_T & (\partial V/\partial V)_T \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Поскольку $(\partial V/\partial T)_V = 0$, а $(\partial V/\partial V)_T = 1$ получаем доказательство утверждения.

Получим теперь важное термодинамическое тождество:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, p)} = 1, \quad \text{или символически} \quad \partial(S, T) = \partial(V, p). \quad (2.9)$$

Действительно, рассмотрим сперва производную

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.10)$$

²Мы здесь оставили указание только на одну переменную, считая N всегда постоянным.

Используя свойства якобиана

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \right)^{-1} \quad \text{и} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(\mu, \nu)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(\mu, \nu)},$$

также его антисимметрию относительно перестановки аргументов, получаем, заменяя производные в формуле (2.10) соответствующими якобианами

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}, \quad \text{или} \quad \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, p)} = 1.$$

Используя полученные соотношения, можно легко получить важное соотношение:

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (2.11)$$

2.3. Условия термодинамического равновесия

Согласно постулату статистической физики (термодинамики) в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение. Рассмотрим замкнутую изолированную систему, состоящую из двух подсистем. Каждая из них имеет энергию соответственно E_1 и E_2 , так что полная энергия $E = E_1 + E_2 = \text{const}$. Каждая из двух подсистем обладает энтропией, зависящей от энергии, и в силу аддитивности можем записать:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2). \quad (2.12)$$

Подсистемы между собой могут обмениваться энергией, поэтому энтропия подсистем также изменяется, и согласно (2.12) имеем:

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \Bigg|_{E_2 = E - E_1} \frac{d(E - E_1)}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad (2.13)$$

где мы воспользовались максимальной энтропией в состоянии равновесия. Следовательно в состоянии термодинамического равновесия температуры подсистем равны: $T_1 = T_2$.

Из условия максимальности энтропии как функции энергии следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \right)_V < 0,$$

поэтому

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V^{-1} = -\frac{1}{T^2 C_V}, \quad (2.14)$$

откуда получаем $C_V > 0$.

Поскольку энтропия есть функция энергии, объема и числа частиц, ее максимальность по отношению к изменению объема требует равенства давлений в условиях термодинамического равновесия: $p_1 = p_2$.

Если теперь рассмотреть случай, когда две подсистемы могут обмениваться частицами, но $N_1 + N_2 = N = const$, из условия максимальности энтропии как функции числа частиц получаем условие равенства химических потенциалов. Из таблицы 2.1 видно, что химический потенциал – есть термодинамический потенциал Гиббса Φ , приходящийся на одну частицу, поэтому с учетом предыдущих условий равновесия:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (2.15)$$

Пусть две рассмотренные выше подсистемы обмениваются энергиями, так что их энергии изменяются во времени, но в силу сохранения полной энергии имеем:

$$\frac{dE_1}{dt} = -\frac{dE_2}{dt}, \quad \text{или} \quad \dot{E}_1 = -\dot{E}_2. \quad (2.16)$$

В силу закона возрастания энтропии $\dot{S} \geq 0$, поэтому имеем

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \dot{E}_1 + \frac{dS_2}{dE_2} \dot{E}_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dot{E}_1 \geq 0, \quad (2.17)$$

Откуда следует, что энергия перетекает из более нагретой подсистемы к менее нагретой. Поскольку температура подсистем изменяется, перепишем уравнение (2.16) следующим образом:

$$\frac{dE_1}{dt} = \frac{dE_1}{dT_1} \frac{dT_1}{dt} = C_{V_1} \frac{dT_1}{dt} = -\frac{dE_2}{dt} = -C_{V_2} \frac{dT_2}{dt}. \quad (2.18)$$

Пусть теперь первая подсистема много больше второй, т.е. $N_1 \gg N_2$, тогда и $C_{V_1} \gg C_{V_2}$ и мы получаем:

$$\frac{dT_1}{dt} = -\frac{C_{V_2}}{C_{V_1}} \frac{dT_2}{dt}, \quad \left| \frac{dT_1}{dt} \right| \ll \left| \frac{dT_2}{dt} \right|. \quad (2.19)$$

Последнее неравенство показывает, что температура большой системы практически не изменяется в процессе установления термодинамического равновесия. Это дает нам основание ввести понятие *термостата*, т.е. большой системы, состояние которой (физические термодинамические величины, определяющие эту систему) практически не изменяется при взаимодействии с малой (динамической) подсистемой. Таким образом все изменение термодинамических величин в динамической подсистеме будет происходить при заданных значениях термодинамических величин термостата.

2.4. Связь параметров статистического распределения с термодинамическими величинами

Рассмотрим сперва канонический ансамбль и соответствующее каноническое распределение. Матрица плотности канонического ансамбля (каноническое распределение) (1.14) зависит от одного параметра Лагранжа β . Запишем энтропию ансамбля по определению:

$$S = -\text{Tr} \rho \ln \rho = -\frac{1}{Z} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} (-\ln Z - \beta \hat{H}) = \ln Z + \beta E. \quad (2.20)$$

Здесь E – по своему смыслу есть внутренняя энергия в термодинамическом определении. Из термодинамического определения следует также, что температура есть производная внутренней энергии по энтропии. Продифференцируем (2.20) по энергии при постоянных прочих параметрах:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \beta. \quad (2.21)$$

Таким образом получаем:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/T}. \quad (2.22)$$

Из формулы (2.20) следует, что

$$-T \ln Z = E - TS,$$

однако по определению $E - TS = F$ – свободная энергия системы, поэтому получаем статистическое определение свободной энергии:

$$F = -T \ln Z = -T \ln \left(\text{Tr} e^{-\hat{H}/T} \right). \quad (2.23)$$

Выбирая представление, в котором гамильтониан системы диагонален, получаем, что и матрица плотности диагональна, и ее диагональные элементы ρ_{nn} определяют *вероятность обнаружить систему в состоянии с соответствующим спектральным значением гамильтониана* (энергией E_n):

$$w_n = e^{(F-E_n)/T}. \quad (2.24)$$

Формула (2.24) определяет *распределение Гиббса* для канонического ансамбля. Как видим, все состояния с одинаковой энергией равновероятны.

Рассмотрим теперь большой канонический ансамбль. Проводя аналогичные выкладки, получаем, что второй параметр

$$\gamma = \mu/T,$$

а для большой статистической суммы имеем соотношение

$$-T \ln \mathcal{Z} = E - TS - \mu N = \Omega. \quad (2.25)$$

Таким образом получаем распределение Гиббса для большого канонического ансамбля, которое определяет вероятность $w_{n,N}$ нахождения системы в заданном состоянии с энергией E_n и числом частиц N :

$$w_{n,N} = e^{(\Omega - E_n + \mu N)/T}. \quad (2.26)$$

2.5. Флуктуации термодинамических величин

Термодинамические величины, определенные в феноменологической термодинамике представляют собой переменные, от которых

зависят соответствующие термодинамические потенциалы. Однако, эти же величины представляют собой *средние значения* физических величин, определенных для статистического ансамбля. Поэтому всякая статистическая величина должна также характеризоваться и своим среднеквадратичным отклонением от своего среднего значения. Т.е. все термодинамические величины будут характеризоваться дисперсией, которая и представляет собой ее флуктуацию. Рассмотрим канонический ансамбль, который характеризуется экстенсивными переменными S и V и определим среднее значение энергии³

$$\bar{E} = \sum w_n E_n = \int E w(E) d\Gamma(E). \quad (2.27)$$

Функция распределения w_n для канонического ансамбля определяется распределением Гиббса (2.24). Определим теперь вероятность определения значения энергии системы в интервале значений энергии $(\bar{E}, \bar{E} + \Delta E)$:

$$W(E, V) = w(\bar{E}, \bar{V}) \Delta\Gamma(\bar{E}, \bar{V}). \quad (2.28)$$

Число состояний определяет такую термодинамическую величину как энтропия, поэтому можем записать

$$\Delta\Gamma(\bar{E}, \bar{V}) = \exp\{S(\bar{E} + \Delta E, \bar{V} + \Delta E)\}. \quad (2.29)$$

Значения термодинамических величин \bar{E} и \bar{V} соответствуют состоянию системы, находящейся в термодинамическом равновесии, когда согласно постулату статистической физики энтропия имеет максимальное значение. Разложим энтропию в ряд в окрестности ее максимального значения:

$$\begin{aligned} S(E, V) &= S(\bar{E}, \bar{V}) + \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} (\Delta E)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \Delta E \Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] = \\ &= S(\bar{E}, \bar{V}) + \frac{1}{2} \left[\Delta E \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

³Мы здесь явно указали, что вычисляется средняя по ансамблю физическая величина. При этом учли, что для макроскопической системы энергетический спектр можно считать непрерывным.

Преобразуем в формуле (2.30) выражение в квадратных скобках.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T}.$$

Согласно первому закону термодинамики $\Delta E = T\Delta S - p\Delta V$. Подставляя эти соотношения в квадратную скобку формулы (2.30), получаем

$$\Delta E \Delta \left(\frac{1}{T}\right) + \Delta V \Delta \left(\frac{p}{T}\right) = -\frac{1}{T} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V). \quad (2.31)$$

Таким образом получаем, что функция распределения в окрестности средних значений термодинамических величин имеет вид

$$W(E, V) = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2T} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V) \right]. \quad (2.32)$$

Функция распределения (2.32) позволяет вычислять флуктуации термодинамических величин в каноническом ансамбле.

В функции распределения (2.32) величины, входящие в показатель экспоненты зависят от выбора переменных, которые описывают систему. Рассмотрим в качестве независимых переменных термодинамические величины T и V , тогда в состоянии термодинамического равновесия при фиксированном числе частиц в системе достигает минимума свободная энергия $F(T, V)$. Соответственно мы должны рассматривать энтропию и давление как функции соответствующих аргументов: $S(T, V)$ и $p(T, V)$, поэтому⁴

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V, \quad (2.33)$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V. \quad (2.34)$$

Подставляя полученные выражения в формулу (2.32), получаем функцию распределения флуктуаций температуры и объема

$$W \propto \exp \left[-\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \right], \quad (2.35)$$

⁴Мы здесь воспользовались соотношением (2.10).

которая совпадает с гауссовой функцией распределения. Отметим, что согласно термодинамическим неравенствам $(\partial p/\partial V)_T < 0$. Поэтому мы заключаем, что

$$\langle(\Delta T)^2\rangle = \langle T^2\rangle - \langle T\rangle^2 = \frac{T^2}{C_V}, \quad \langle(\Delta V)^2\rangle = -T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.36)$$

Корреляция между аргументами отсутствует: $\langle\Delta T\Delta V\rangle = 0$.

Используя соотношения (2.33) и (2.34), мы можем получить выражения для следующих корреляции:

$$\begin{aligned} \langle\Delta p\Delta V\rangle &= -T, & \langle\Delta T\Delta p\rangle &= \frac{T^2}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\ \langle\Delta S\Delta T\rangle &= T, & \langle\Delta S\Delta V\rangle &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Для определения флуктуаций энтропии и давления необходимо перейти к термодинамическим переменным S и p в качестве аргументов. В этом случае в состоянии термодинамического равновесия достигается минимума энтальпия $W(S, p)$. Вычислим ΔT и ΔV аналогично выражениям (2.33) и (2.34):

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p; \\ \Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p. \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$(2.39)$$

Подставляя полученные выражения в формулу (2.32), получаем снова гауссово распределение, но для переменных S, p :

$$W(S, p) \propto \exp \left[-\frac{1}{2C_p} (\Delta S)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 \right], \quad (2.40)$$

которое позволяет сразу определить термодинамические флуктуации энтропии и давления в виде

$$\langle(\Delta S)^2\rangle = C_p, \quad \langle(\Delta p)^2\rangle = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad (2.41)$$

а корреляция аргументов отсутствует: $\langle\Delta S\Delta p\rangle = 0$.

Глава 3

Простые примеры

3.1. Идеальный бoльцмановский газ

Рассмотрим ансамбль одинаковых атомов (или молекул) с фиксированным числом частиц, составляющий канонический ансамбль. Функция распределения определяется каноническим распределением Гиббса (2.24). В идеальном газе отсутствует взаимодействие между частицами, поэтому состояние системы определяется полным набором квантовых чисел каждого атома, а энергия равна сумме энергий всех атомов. Состояние атома определяется набором чисел, описывающих его движение как целого в пространстве, т.е. свободной частицы массы M , равной массе атома, и набором квантовых чисел, определяющих состояние в системе центра масс. Состояние свободной частицы определяется тремя компонентами импульса \mathbf{p}_a , которые для макроскопической системы имеют *непрерывный* спектр, а состояние атома в системе центра масс описывается набором *дискретных* чисел, которые мы обозначим одной буквой n_a . Таким образом энергия системы в каком-либо состоянии равна

$$E = \sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2M} + \sum_a \varepsilon_{n_a}. \quad (3.1)$$

Для определения термодинамических величин системы достаточно вычислить ее статистическую сумму. При этом мы видим, что по состояниям непрерывного спектра (свободного движения) следует провести интегрирование, а по внутренним состояниям атомов, определяющих дискретный спектр, провести суммирование. Как и при вычислении числа состояний микроканонического ансамбля одинаковых бесструктурных частиц (1.29) мы учтем, что перестановка частиц не изменяет состояние системы, а квантовые

ми эффектами тождественности частиц пренебрежем, считая вероятность нахождения любых двух частиц в одинаковых состояниях пренебрежимо малой. Тогда статистическая сумма равна

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \sum_{\text{все } n_a} \int \dots \int \exp \left(-\frac{1}{T} \sum_a \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2M} + \varepsilon_{n_a} \right) \right) \prod_a \frac{d\mathbf{p}_a}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (3.2)$$

Поскольку все интегралы в формуле (3.2) одинаковы, N -частичная статсумма сводится к одночастичной:

$$Z_N = \frac{1}{N!} (Z_1)^N. \quad (3.3)$$

Одночастичную статсумму можно представить в виде произведения статсумм свободного движения и связанных (внутренних) состояний:

$$Z_1(T, V) = Z_f(T, V) Z_{in}(T), \quad (3.4)$$

где

$$Z_f(T, V) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\mathbf{p}^2/2MT} d\mathbf{p}, \quad (3.5)$$

$$Z_{in}(T) = \sum_n e^{-\varepsilon_n/T}. \quad (3.6)$$

Как видим, статсумма по внутренним состояниям зависит от структуры атомов или молекул, а статсумма свободного движения имеет универсальный вид, поэтому ее можно определить для любых частиц системы, считая их бесструктурными. Элементарные вычисления дают:

$$Z_f(T, V) = V \left(\frac{MT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.7)$$

Воспользуемся теперь формулой Стирлинга (1.32) и, пренебрегая $\ln N \ll N$, получаем выражение для свободной энергии системы:

$$F(T, V, N) = -TN \left(\ln \frac{eV}{N} \left(\frac{MT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + \ln Z_{in}(T) \right). \quad (3.8)$$

Если частицы бесструктурные, $Z_{in} = 1$, поэтому свободная энергия определяется только свободным движением (кинетической

энергией) частиц. Если энергетический спектр частиц такой, что расстояние от основного уровня энергии до первого возбужденного $|\varepsilon_1 - \varepsilon_0| \gg T$, в статсумму Z_{in} вносит основной вклад только одно слагаемое:

$$Z_{in}(T) \approx g_0 e^{-\varepsilon_0/T},$$

где g_0 – кратность вырождения основного уровня энергии, например по проекциям спинов ядер и т.п. В этом случае внутренняя статсумма вносит вклад в свободную энергию, не зависящий от температуры, и поэтому не влияет на термодинамические свойства.

Рассмотрим свойства идеального бoльцмановского газа бесструктурных частиц. Прежде всего вычислим энтропию:

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = N \ln \frac{eV}{N} \left(\frac{MT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2}N. \quad (3.9)$$

Внутренняя энергия системы равна:

$$E = F + ST = \frac{3}{2}NT, \quad (3.10)$$

следовательно на одну степень свободы частицы приходится средняя кинетическая энергия, равная $T/2$. Давление в системе равно

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{NT}{V}, \quad \text{или} \quad pV = NT, \quad (3.11)$$

т.е. получаем уравнение состояния идеального газа.

Теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2}N, \quad \text{или} \quad c_V = \frac{3}{2}, \quad (3.12)$$

где c_V – теплоемкость на одну частицу. Наконец, легко убедиться из формулы (2.11), то $c_p = c_V + 1$.

Из формулы для свободной энергии (3.8) видно, что внутренние степени свободы вносят аддитивный вклад не только в энтропию, но и теплоемкость системы, поэтому их часто удобно рассчитывать на одну частицу.

3.2. Двухуровневая система

Пусть частицы системы обладают двумя невырожденными уровнями энергии, которые удобно обозначить как $\pm\varepsilon$. Это может быть, например, система спинов $s = 1/2$ в однородном магнитном поле. В таком случае

$$Z_2 = 2\text{ch}\frac{\varepsilon}{T}, \quad F_{in} = -NT \ln\left(2\text{ch}\frac{\varepsilon}{T}\right). \quad (3.13)$$

Вклад в энтропию внутренних состояний равен

$$S_{in} = N \ln\left(2\text{ch}\frac{\varepsilon}{T}\right) - \frac{N\varepsilon}{T} \tanh\frac{\varepsilon}{T} \quad (3.14)$$

В пределе $T \rightarrow 0$ получаем, как и положено согласно 3 закону термодинамики $S \rightarrow 0$, а в противоположном предельном случае высокой температуры $T \rightarrow \infty$ получаем $S = N \ln 2$, поскольку состояния обеих уровней энергии равновероятны.

Теплоемкость в расчете на одну частицу равна

$$c_2 = \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^2 \frac{1}{\text{ch}^2(\varepsilon/T)}. \quad (3.15)$$

Как видим в двух предельных случаях $c_2(0) = 0$ и $c_2(T \rightarrow \infty) = 0$. Соответственно, максимального значения теплоемкость достигает при условии

$$\frac{\varepsilon}{T \text{sh}(\varepsilon/T)} = 1.$$

3.3. Система гармонических осцилляторов

Если внутренние степени свободы связаны с колебаниями, энергетический спектр и состояния такие же, как у одномерного гармонического осциллятора:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.16)$$

Коебательная статсумма равна:

$$Z_v(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2T}}{1 - e^{-\hbar\omega/T}} = \frac{1}{2\text{sinh}(\hbar\omega/2T)}. \quad (3.17)$$

колебательная статсумма (3.17) дает вклад в свободную энергию и энтропию, равный

$$\begin{aligned}
 F_v &= NT \ln\left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2T}\right), \\
 S_v &= -N \ln\left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2T}\right) + N \frac{\hbar\omega}{2T} \coth \frac{\hbar\omega}{2T}.
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

Теперь легко получить вклад в теплоемкость колебательных степеней свободы, в расчете на одну частицу:

$$c_v = \left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\hbar\omega/2T)}.
 \tag{3.19}$$

Мы видим, что при $T \rightarrow 0$ теплоемкость стремится к 0, а при $T \rightarrow \infty$ асимптотически экспоненциально стремится к 1: $c_v \rightarrow 1$. Это дает основание считать, что каждая колебательная степень свободы в предельном случае высоких температур $T \gg \hbar\omega$ дает вклад в теплоемкость, равный 1.

Глава 4

Идеальные квантовые газы

4.1. Матрица плотности в представлении чисел заполнения

Мы получили выражение для матрицы плотности (статистического оператора) для ансамбля систем с определенной полной энергией (*канонический ансамбль*), при этом считали, что в каждой подсистеме ансамбля число частиц (состояний) не может измениться. Матрица плотности имела вид

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (4.1)$$

где статистическая сумма определена как

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (4.2)$$

а $\beta > 0$ – некоторый параметр. Очевидно, вычислять след оператора удобно в представлении, когда операторная экспонента диагональна, т.е. в базисе *собственных* состояний гамильтониана. Такая возможность реально представляется в случае, когда можно рассматривать невзаимодействующие подсистемы. То же самое можно сказать и о самой подсистеме, состоящей из многих тождественных частиц: корректно определить состояния можно только в приближении невзаимодействующих частиц, когда хорошо определены одночастичные состояния. Поскольку в дальнейшем для нас важное значение будет играть *тип частиц*, выделим в одночастичных наборах величин в явном виде *проекцию спина* частицы и определим полный набор величин для одночастичных состояний как $|\nu, \sigma\rangle$. Тогда гамильтониан \hat{H}_0 системы *невзаимодействующих* тождествен-

ных частиц имеет вид

$$\hat{H}_0 = \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\nu} a_{\nu,\sigma}^+ a_{\nu,\sigma}. \quad (4.3)$$

Напомним, что энергия одночастичного состояния ε_{ν} не зависит от спинового состояния.

Запишем теперь матрицу плотности с гамильтонианом (4.3):

$$\rho = Z^{-1} \exp \left(-\beta \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\nu} a_{\nu,\sigma}^+ a_{\nu,\sigma} \right) \quad (4.4)$$

и соответственно статистическую сумму:

$$Z = \sum_{n_{\nu,\sigma}} \exp \left(-\beta \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\nu} n_{\nu,\sigma} \right), \quad \sum_{\nu} \sum_{\sigma} n_{\nu,\sigma} = N. \quad (4.5)$$

Здесь мы учли, что

$$\zeta \langle \psi | a_{\nu,\sigma}^+ a_{\nu,\sigma} | \psi \rangle_{\zeta} = n_{\nu,\sigma}.$$

Суммирование в формуле (4.5) при дополнительном условии *фиксированного* числа частиц не позволяет продвинуться далее этой записи, поскольку многочастичные состояния имеют определенную перестановочную симметрию, что делает невозможным факторизацию выражения и соответственно сведение его к вычислению одночастичных статистических сумм. Действительно, для бозе-частиц числа $n_{\nu,\sigma}$ могут принимать любые целые неотрицательные значения, тогда как для ферми-частиц $n_{\nu,\sigma} = 0, 1$.

Для сравнения рассмотрим ансамбль N *различимых* частиц, которые тем не менее описываются совершенно одинаковыми наборами квантовых чисел и обладают одинаковым энергетическим спектром (в этом случае квантовое число $\sigma = 0$). Пусть в состоянии с набором чисел ν находится n_{ν} частиц, тогда число состояний в ансамбле для такой *одночастичной конфигурации* равно

$$\Gamma_{\nu} = \frac{N!}{n_{\nu_1}! n_{\nu_2}! \dots}, \quad (4.6)$$

а статистическая сумма такого канонического ансамбля равна

$$Z = \sum_{\substack{\{n_{\nu}\}; \\ \sum n_{\nu} = N}} \Gamma_{\nu} e^{-\beta \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} n_{\nu}} = \sum_{\substack{\{n_{\nu}\}; \\ \sum n_{\nu} = N}} \frac{N!}{\prod n_{\nu}!} \prod_{\nu} e^{-\beta \varepsilon_{\nu} n_{\nu}}.$$

Обратим теперь внимание на то, что числа состояний (4.6) есть полиномиальные коэффициенты, поэтому можем окончательно записать:

$$Z = \left(\sum_{\nu} e^{-\beta \varepsilon_{\nu}} \right)^N = Z_1^N. \quad (4.7)$$

Для ферми- и бозе-статистик полиномиальный коэффициент в результате суммирования *не возникает*, поэтому статистическая сумма не факторизуется, т.е. не сводится к *одночастичной* статсумме Z_1 . Оказывается, факторизацию можно провести, если снять ограничение на *фиксированное число частиц*. Но в таком случае рассматриваемые ансамбли частиц будут отличаться от канонических.

4.2. Большой канонический ансамбль

Рассмотрим теперь ансамбль подсистем большой замкнутой изолированной системы, который может обмениваться не только энергией, но и частицами с остальной частью системы. Такой ансамбль называется *большим каноническим*. Очевидно, распределение будет отличаться от полученного ранее канонического распределения, поскольку появилась дополнительная (макроскопическая) степень свободы, которая позволяет ввести дополнительное статистическое понятие. Поскольку речь идет об обмене частицами, число частиц в подсистемах ансамбля *не фиксировано*, следовательно, нам придется определять наряду со средней энергией *среднее число частиц* $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = \text{Tr} \hat{N} \rho = \text{Tr} \left(\sum_{\nu, \sigma} a_{\nu, \sigma}^+ a_{\nu, \sigma} \right) \rho \equiv \text{Tr} \left(\sum_{\nu, \sigma} \hat{n}_{\nu, \sigma} \right) \rho. \quad (4.8)$$

Далее найдем экстремум энтропии при условии нормировки матрицы плотности и значений средних энергии и числа частиц. В результате вариации по матрице плотности получаем

$$\text{Tr} \left(\ln \rho + 1 + \alpha + \beta \hat{H} + \lambda \hat{N} \right) \delta \rho = 0. \quad (4.9)$$

Здесь введен дополнительный неопределенный множитель Лагранжа λ , который удобно переопределить как $\lambda = -\beta \mu$. Такой выбор

знака нового параметра μ будет понятен ниже. Решение уравнения (4.9) есть

$$\rho = \mathcal{Z}^{-1} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}, \quad (4.10)$$

где нормировочный множитель – *большая статистическая сумма*:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{\nu,\sigma}\}; \\ \sum n_{\nu,\sigma} = N}} \exp\left(\beta\mu \sum_{\nu,\sigma} n_{\nu,\sigma}\right) \exp\left(-\beta \sum_{\nu,\sigma} \varepsilon_{\nu,\sigma} n_{\nu,\sigma}\right). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Дополнительное суммирование по числу частиц в формуле (4.11) позволяет факторизовать большую статистическую сумму для бозе- и ферми-частиц. Перепишем выражение (4.11) в виде

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{\nu,\sigma}\}; \\ \sum n_{\nu,\sigma} = N}} \prod_{\nu} \prod_{\sigma} \exp(\beta(\mu - \varepsilon_{\nu}) n_{\nu,\sigma}). \quad (4.12)$$

Теперь нам нужно поменять местами знаки суммирования по всем без ограничения числам частиц N и произведения по одночастичным состояниям частиц в ансамбле. Такая перестановка напоминает сведение многомерного интеграла к произведению одномерных интегралов по независимым переменным. Итак, в нашем выражении (4.12) проводится двойное суммирование произведений двух сомножителей со степенями, зависящими от переменных суммирования, при этом во всем выражении встречаются сомножители *со всеми возможными степенями*. В такой сумме можно выбирать любой порядок суммирования, например, зафиксировав степень одного сомножителя, провести суммирование по всем степеням другого сомножителя, а затем провести суммирование по всем степеням первого сомножителя. Легко видеть, что в этом случае сумма произведений сводится к произведению сумм. Эти рассуждения можно проиллюстрировать наглядной схемой.

Пусть ансамбль состоит из двухуровневых подсистем, т.е. $\nu = 1, 2$, и соответственно имеем $n_{\nu} = n_1, n_2$. Нам нужно вычислить

сумму

$$\mathcal{Z}_2 = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1; n_2 \\ n_1 + n_2 = N}} a^{n_1} b^{n_2} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^N a^{N-n} b^n. \quad (4.13)$$

Представим полученную сумму (4.13) в виде схемы:

$$\begin{array}{c} 1 \\ a + b \\ a^2 + ab + b^2 \\ a^3 + a^2b + ab^2 + b^3 \\ \dots \end{array}$$

Легко видеть, что суммирование по строкам данной схемы есть суммирование произведений, а суммирование “по диагоналям”, дающее *тот же результат*, есть произведение сумм:

$$\mathcal{Z}_2 = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1; n_2 \\ n_1 + n_2 = N}} a^{n_1} b^{n_2} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} a^n \right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} b^k \right). \quad (4.14)$$

Для многоуровневых систем результат легко обобщается.

Применим полученный результат для систем бозе- и ферми-частиц:

$$\mathcal{Z} = \prod_{\nu} \prod_{\sigma} \sum_{n_{\nu, \sigma}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\nu}) n_{\nu, \sigma}}. \quad (4.15)$$

Далее в формуле (4.15) проведем суммирование для двух сортов частиц отдельно. Для ферми-частиц $n_{\nu, \sigma} = 0, 1$, поэтому получаем

$$\mathcal{Z}_F = \prod_{\nu} \prod_{\sigma} \left(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\nu})} \right). \quad (4.16)$$

Для бозе-частиц никаких ограничений на число частиц в данном одночастичном состоянии нет, поэтому суммирование приводит к сумме бесконечной геометрической прогрессии, однако для сходимости результата необходимо наложить ограничение на величину параметра μ . Поскольку энергия каждой частицы ограничена, необходимо, чтобы при достаточно больших n члены суммы убывали, поэтому

$$\mu_B < 0, \quad (4.17)$$

и получаем

$$\mathcal{Z}_B = \prod_{\nu} \prod_{\sigma} \left(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\nu})}\right)^{-1}. \quad (4.18)$$

Ограничений на параметр μ_F ферми-системы нет. Результаты (4.16) и (4.18) можно объединить одной записью, введя знакомый параметр ζ :

$$\mathcal{Z}_{\zeta} = \prod_{\nu} \prod_{\sigma} \left(1 - \zeta e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\nu})}\right)^{-\zeta}. \quad (4.19)$$

Итак, для систем *невозмущенных* тождественных частиц факторизуется *большая статистическая сумма*, однако следует заметить, что теперь сомножители (одночастичные статсуммы) соответствуют не реальным отдельным частицам, а *индивидуальным одночастичным состояниям*, поэтому в сумме всегда присутствует *бесконечное* число сомножителей. Такая, на первый взгляд абстрактная, ситуация на самом деле полностью отражает свойства систем тождественных частиц: не имеет значения *какая* частица находится в системе с данной энергией, важно *сколько частиц* и в каких состояниях составляют данный ансамбль.

Мы логично подошли к выводу, что для системы тождественных частиц важную роль (даже, может быть, более важное, чем сама функция распределения) играет среднее число частиц *в данном квантовом состоянии* $\langle n_{\nu, \sigma} \rangle$.

Запишем матрицу плотности большого канонического ансамбля ρ_G в представлении вторичного квантования:

$$\begin{aligned} \rho_G &= \mathcal{Z}^{-1} \exp \left(\beta \sum_{\nu, \sigma} (\mu - \varepsilon_{\nu}) a_{\nu, \sigma}^+ a_{\nu, \sigma} \right) = \\ &= \mathcal{Z}^{-1} \exp \left(\beta \sum_{\nu, \sigma} (\mu - \varepsilon_{\nu}) \hat{n}_{\nu, \sigma} \right). \end{aligned} \quad (4.20)$$

По определению среднее число частиц в состоянии $|\nu, \sigma\rangle$ есть

$$\langle n_{\nu, \sigma} \rangle = \text{Tr} \hat{n}_{\nu, \sigma} \rho_G. \quad (4.21)$$

Запишем выражение (4.21) в явном виде и учтем перестановочные соотношения для операторов рождения и уничтожения, а именно:

операторы числа частиц в разных состояниях между собой перестановочны, поэтому при вычислении следа с оператором $\hat{n}_{\nu,\sigma}$ “зацепится” только один сомножитель в факторизованной сумме. Получаем

$$\begin{aligned} \langle n_{\nu,\sigma} \rangle &= \\ &= \left(\sum_{n_{\nu,\sigma}} n_{\nu,\sigma} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n_{\nu,\sigma}} \right) \frac{\prod_{\{\nu',\sigma' \neq \nu,\sigma\}} \sum_{n_{\nu,\sigma}} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n_{\nu,\sigma}}}{\prod_{\{\text{все } (\nu,\sigma)\}} \sum_{n_{\nu,\sigma}} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n_{\nu,\sigma}}} = \\ &= \frac{\sum_n n e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n}}{\sum_n e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n}}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Последнее слагаемое в формуле (4.22) можно выразить в виде производной:

$$\langle n_{\nu,\sigma} \rangle = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \left(\sum_{n_{\nu,\sigma}} \exp(\beta(\mu - \varepsilon_\nu)n_{\nu,\sigma}) \right). \quad (4.23)$$

Полученная в выражении (4.23) сумма уже вычислена для ферми- и бозе-систем:

$$\langle n_{\nu,\sigma} \rangle_\zeta = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \left(1 - \zeta e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)} \right)^{-\zeta} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu-\mu)} - \zeta}. \quad (4.24)$$

Таким образом, получаем *распределение Бозе*

$$\langle n_{\nu,\sigma} \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu-\mu)} - 1} \quad (4.25)$$

и *распределение Ферми*

$$\langle n_{\nu,\sigma} \rangle_F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu-\mu)} + 1}. \quad (4.26)$$

Отметим, что в полученных формулах распределений среднее число частиц *не зависит* от проекции спина, однако нельзя забывать, что состояние обязательно определяется набором $\{\nu, \sigma\}$, поэтому в распределении Ферми (4.26) на данном уровне энергии могут находиться $2s + 1$ частицы с разными проекциями спина, а для бозе-частиц таких ограничений нет. Тем не менее при выполнении суммирования нельзя забывать *различные спиновые состояния*.

Глава 5

Идеальные ферми- и бозе-газы

5.1. Общие свойства идеальных квантовых газов

В предыдущей главе мы получили выражение матрицы плотности в представлении чисел заполнения для канонического и большого канонического ансамблей. При этом мы видели, что при рассмотрении системы тождественных частиц, требующих выполнения соответствующей перестановочной симметрии. При этом необходимо учитывать число частиц в каждом квантовом состоянии. Все термодинамические свойства большого канонического ансамбля определяются из Ω -потенциала, который для идеального газа в соответствии с (4.19) определяется как

$$\Omega_\zeta = \zeta T \sum_{k,\sigma} \ln \left(1 - \zeta \exp \frac{\mu - \varepsilon_{k,\sigma}}{T} \right), \quad (5.1)$$

где, как и раньше, $\zeta = +1$ для бозе-частиц и $\zeta = -1$ для ферми-частиц, ε_k энергия одночастичного состояния, определяемого полным набором квантовых чисел k , из которого выделены проекция спина частицы σ .

Зная Ω -потенциал, можно определить число частиц в системе:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_{k,\sigma} \frac{1}{e^{(\varepsilon_{k,\sigma} - \mu)/T} - \zeta} = \sum_{k,\sigma} \langle n_{k,\sigma} \rangle. \quad (5.2)$$

Энтропия системы равна

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu}. \quad (5.3)$$

Зная энтропию системы (5.3), определим ее теплоемкость:

$$C_{V,\mu} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu}. \quad (5.4)$$

Для определения теплоемкости при постоянном числе частиц нужно уметь переходить от набора термодинамических переменных T, V, μ к набору T, V, N . Прделаем преобразования:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad \text{или} \quad \frac{\partial(S, T)}{\partial(\mu, N)} = 1. \quad (5.5)$$

Для идеального газа набор квантовых чисел определяется тремя проекциями импульса $k \rightarrow \mathbf{p}$, и энергия равна $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ и не зависит от проекции спина. Поэтому, считая энергетический спектр непрерывным, для системы частиц со спином s можем переписать формулу (5.2) в виде:

$$N_{\zeta} = \frac{V g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{p}}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/T} - \zeta}, \quad (5.6)$$

где $g_s = 2s + 1$ – число спиновых состояний. Для идеального газа бесструктурных (элементарных) частиц удобно перейти от интегрирования по импульсам к интегрированию по энергиям, тогда формула (5.6) принимает вид:

$$N_{\zeta} = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - \zeta}. \quad (5.7)$$

Совершенно аналогично можно переписать формулу (5.1) для Ω -потенциала:

$$\Omega_{\zeta} = \zeta \frac{g_s V T m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 - \zeta e^{(\mu - \varepsilon)/T} \right) d\varepsilon. \quad (5.8)$$

Проинтегрировав выражение (5.8) по частям, получаем

$$\Omega_{\zeta} = - \frac{2}{3} \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - \zeta}. \quad (5.9)$$

Полная (внутренняя) энергия идеального газа равна

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle d\varepsilon = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} - \zeta} = -\frac{3}{2} \Omega. \quad (5.10)$$

Поскольку $\Omega = -pV$, получаем

$$pV = \frac{2}{3} E. \quad (5.11)$$

Заметим, что в полученные выражения входит зависимость от химического потенциала и температуры только в виде их отношения μ/T . Сделаем в подынтегральных выражениях замену переменной $\varepsilon/T = z$ и получим

$$\Omega = -pV = -\frac{2}{3} VT^{5/2} f_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right), \quad (5.12)$$

где

$$f_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-\mu/T} - \zeta}. \quad (5.13)$$

5.2. Идеальный ферми-газ

Для любой системы важно знать основное состояние. Для статистической системы такое состояние должно соответствовать температуре $T = 0$. Как видно из функции распределения (4.28) для идеального ферми-газа в этом случае среднее число частиц в каждом состоянии равно 1 для $\varepsilon < \mu$ и равно нулю в противном случае. Химический потенциал есть функция температуры, и его значение при температуре равной 0: $\mu(T = 0) = \varepsilon_F$ называется *энергией Ферми*. Таким образом, при $T = 0$ выражение (5.6) позволяет вычислить энергию Ферми идеального ферми-газа. Поскольку для идеального газа энергия однозначно связана с импульсом частицы, энергия Ферми выражается через импульс Ферми p_F из условия¹:

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{p_F} p^2 dp = V \frac{p_F^3}{3\pi^3 \hbar^3}. \quad (5.14)$$

¹ы считаем спин частицы $s = 1/2$, поэтому $g_s = 2$.

Энергия Ферми идеального газа равна:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.15)$$

Для дальнейших вычислений важно определить порядок величины энергии Ферми для электронов в решетке металла. Отношение $N/V = n$ – есть плотность атомов, поэтому можно оценить $\varepsilon_F \lesssim 10\text{eV}$, то соответствует температуре $T \sim 10^4\text{K}$. Это означает, что практически всегда можно полагать $T \ll \varepsilon_F$, а, следовательно, температурную зависимость основных электронных свойств можно определять как поправки по малому параметру T/ε_F . В этом случае говорят, что ферми-газ *вырожден*.

Получим теперь важные характеристики полностью вырожденного ферми-газа. Энергия (внутренняя) равна

$$E = 2V \int \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = 2V \frac{4\pi}{2m(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2\hbar^3}. \quad (5.16)$$

Давление определим, исходя из определения Ω -потенциала:

$$pV = -\Omega = \frac{2}{3}E. \quad (5.17)$$

Уравнение состояния имеет вид:

$$p = \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m}. \quad (5.18)$$

Можно также вычислить модуль всестороннего сжатия

$$-V \frac{\partial p}{\partial V} = \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{3m} = \frac{5}{3}p. \quad (5.19)$$

Рассмотрим теперь свойства идеального ферми-газа при $T > 0$. В параграфе 5.1 мы видели, что общие свойства идеальных квантовых газов определяются функцией (5.13), однако в отличие от бозе-газа, химический потенциал ферми-газа при низкой температуре положителен. Более того, мы видели, что при $T = 0$, когда $\mu(0) = \varepsilon_F$ для такой важной системы, как электроны проводимости

в металлах, при температуре, когда металл существует в кристаллическом состоянии, всегда можно считать $\mu/T \gg 1$, иными словами, электронный газ в обычных условиях можно считать вырожденным. Таким образом для ферми-систем важный случай представляет *вырожденный ферми-газ*. Ω -потенциал, а вместе с ним и все термодинамические характеристики, будут определяться интегралом вида

$$I(T) = \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1}, \quad (5.20)$$

где $f(\varepsilon)$ – как правило степенная функция, поэтому интеграл сходится.

Сделаем замену переменной $\varepsilon - \mu = Tz$, тогда

$$I = T \int_{-\mu/T}^{\infty} \frac{f(\mu + Tz)dz}{e^z + 1} = T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu - Tz)dz}{e^{-z} + 1} + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + Tz)dz}{e^z + 1}. \quad (5.21)$$

Преобразуем подынтегральное выражение первого слагаемого:

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1},$$

а затем учтем, что $\mu/T \gg 1$, заменим верхний предел интегрирования в первом слагаемом на ∞ и получим

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + Tz) - f(\mu - Tz)}{e^z + 1} dz. \quad (5.22)$$

Функцию $f(\mu \pm Tz)$ разложим в ряд Тейлора:

$$f(\mu \pm Tz) = f(\mu) \pm T f'(\mu) + \frac{1}{2} T^2 f''(\mu) \pm \frac{1}{3!} f'''(\mu) + \dots$$

Видим, что под интегралом остаются только нечетные степени разложения в ряд Тейлора, и мы получаем:

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + 2T^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3} T^4 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots \quad (5.23)$$

Интегралы в разложении в ряд (5.23) выражаются через ζ -функцию Римана:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \zeta(x), \quad \zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}. \quad (5.24)$$

Поэтому во втором слагаемом выражения (5.23) имеем $x = 2$, $\Gamma(2) = 1$, а $\zeta(2) = \pi^2/6$. Таким образом, с точностью до первой исчезающей поправки по температуре получаем:

$$I(T) \approx \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu). \quad (5.25)$$

Используя полученную формулу (5.25), получим выражение для термодинамического потенциала Ω :

$$\Omega(T, V, \mu) = \Omega_0 - VT^2 \frac{(2s+1)\sqrt{\mu} m^{3/2}}{6\hbar^3}, \quad (5.26)$$

здесь функция Ω_0 определяется формулой (5.16) и (5.17), в которых следует заменить ε_F на химический потенциал μ :

$$\Omega_0 = -(2s+1) \frac{4\sqrt{2} V m^{3/2}}{15\pi^2 \hbar^3} \mu(T)^{5/2}.$$

Заметим, что в нашем приближении химический потенциал также квадратично зависит от температуры. Мы его определим из условия (5.7), снова используя разложение (5.25):

$$\frac{N}{V} = \frac{(2s+1)(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \left(\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{T^2}{2\sqrt{\mu}} \right). \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27) можно легко разрешить относительно химического потенциала, удерживая квадратичные по температуре члены:

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \quad (5.28)$$

где энергия Ферми ε_F для частиц со спином 1/2 определяется формулой (5.15). Мы видим, что химический потенциал идеального

ферми-газа убывает с ростом температуры по квадратичному закону.

Определим теперь энтропию идеального ферми-газа, проинтегрировав Ω -потенциал по температуре *при постоянном химическом потенциале*. Последнее важно подчеркнуть, поскольку последний также зависит от температуры:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \frac{(2s+1) \sqrt{\mu} m^{3/2}}{3 \hbar^3} T \approx V \frac{(2s+1) p_F^{3/2}}{6 \sqrt{2} \hbar^3} \frac{T}{\varepsilon_F}. \quad (5.29)$$

с рассматриваемой точностью мы здесь можем заменить химический потенциал его значением при $T = 0$: $\mu(0) = \varepsilon_F$.

Из выражения (5.29) получаем теплоемкость системы:

$$C_{V,N} \approx C_{V,\mu} = V \frac{(2s+1) m p_F}{6 \hbar^3} T. \quad (5.30)$$

Различие между теплоемкостями появляется, если учесть более высокие порядки разложения интеграла (5.23) по температуре.

5.3. Идеальный бозе-газ

Рассмотрим теперь особенности поведения идеального бозе-газа бесструктурных частиц со спином s при низкой температуре. Легко видеть, что формулу (5.6) следует понимать как уравнение для определения химического потенциала системы. Однако можно заметить, что при заданных числе частиц N и объеме V при $T \rightarrow 0$ это уравнение может не иметь решения при $T < T_0$, некоторой характерной температуры, ниже которой химический потенциал должен быть равен нулю. Химический потенциал бозе-газа не может быть положительным, поскольку в противном случае, как видно из формулы (5.6), подинтегральная функция имеет особую точку. Следовательно, мы видим, что

$$\mu(T) = \begin{cases} \mu(T) < 0, & \text{при } T > T_0; \\ 0, & \text{при } T \leq T_0. \end{cases}$$

Но в этом случае мы получаем, что уравнение (5.6) при $T < T_0$ определяет число частиц, меньшее, чем число частиц в системе. Недостающие частицы оказываются в состояниях с энергией $\varepsilon = 0$

и составляют так называемый *бозе-конденсат*. Таким образом, мы должны рассматривать формулу (5.6) при $T < T_0$ (с химическим потенциалом $\mu = 0$) как уравнение для определения числа *над-конденсатных* частиц с энергией $\varepsilon > 0$. Определим температуру бозе-конденсации:

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T_0} - 1} = \frac{g_s (mT_0)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1}, \quad (5.31)$$

где $g_s = 2s + 1$.

Интеграл в формуле (5.31) выражается через ζ -функцию Римана. Действительно, преобразуем подынтегральное выражение:

$$\frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} = \frac{\sqrt{z}e^{-z}}{1 - e^{-z}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{z}e^{-(n+1)z}.$$

Изменяя пределы суммирования и делая замену переменной $nz = x$, получаем

$$\int_0^\infty \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \sqrt{x} e^{-x} dx = \int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} = \Gamma(3/2)\zeta(3/2). \quad (5.32)$$

По определению ζ -функция Римана равна

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}.$$

В нашем случае $\zeta(3/2) = 2,612$. Для температуры бозе-конденсации получаем выражение, учитывая $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$,

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{g_s V \zeta(3/2)} \right)^{2/3}. \quad (5.33)$$

При $T < T_0$ формула (5.6) определяет число частиц с энергией $\varepsilon > 0$, поэтому можем определить число частиц, находящихся в бозе-конденсате (с энергией $\varepsilon = 0$):

$$N_0 = N \left[1 - (T/T_0)^{3/2} \right]. \quad (5.34)$$

Определим теперь энергию идеального бозе-газа при $T < T_0$:

$$E = \frac{g_s m^{3/2} V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} - 1} = \frac{3g_s V (mT)^{5/2}}{2M(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \zeta(5/2). \quad (5.35)$$

Теперь, согласно соотношению (5.11) легко найти давление и Ω -потенциал системы: $\Omega = -2E/3$. Энтропия равна:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu=0} = \frac{5}{3} \frac{E}{T} \propto T^{3/2}. \quad (5.36)$$

Из соотношений (5.35) и (5.36) легко получить теплоемкость

$$C_{V, \mu=0} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \mu=0} = \frac{5}{2} \frac{E}{T}. \quad (5.37)$$

Итак, мы видим, что при $T < T_0$ изменяется температурная зависимость термодинамических потенциалов, которые сами остаются непрерывными, однако их производные терпят разрыв. В частности, сжимаемость вырожденного бозе-газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T < T_0} = 0,$$

поскольку давление в этом случае не зависит от объема, теплоемкость C_p неопределена. Поэтому необходимо исследовать область вблизи температуры бозе-конденсации более подробно. Для температуры $T < T_0$ мы получили простые соотношения, не имеющие особенностей. Рассмотрим область $T > T_0$ вблизи температуры бозе-конденсации, т.е.

$$\frac{|T - T_0|}{T_0} \ll 1,$$

и получим температурную зависимость химического потенциала. Для этого в уравнении (5.6) для определения $\mu(T)$ выделим разницу между выражениями при $\mu = 0$ и $\mu \neq 0$, но при этом $|\mu|/T \ll 1^2$

$$\frac{N}{V} = \frac{N_0(T)}{V} + \frac{g_s m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1} - \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1} \right] \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (5.38)$$

²Мы здесь учли, что при $T > T_0$) химический потенциал отрицателен, $\mu < 0$.

Здесь $N_0(T)$ определяется вторым слагаемым подынтегрального выражения в формуле (5.38), поэтому

$$\frac{N_0(T)}{V} = \frac{g_s(mT)^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \zeta(3/2). \quad (5.39)$$

Обозначим $\mu/T = x$, а $\varepsilon/T = z$ и учтем, что основной вклад в интеграл вносит область $z \ll 1$. Разложим экспоненты в ряд и получим под интегралом:

$$\frac{1}{e^z e^{-x} - 1} - \frac{1}{e^z - 1} = \frac{1}{z - x} - \frac{1}{z} = \frac{x}{z(z - x)} \equiv \frac{x}{z(z + |x|)}.$$

Таким образом, получаем интеграл

$$\sqrt{T}\mu \int_0^\infty \frac{dz}{\sqrt{z}(z + |x|)} = \frac{1}{2}\sqrt{T}\mu \oint \frac{dz}{\sqrt{z}(z + |x|)} = \pi \frac{\sqrt{T}\mu}{\sqrt{|\mu|/T}} = -\pi T \sqrt{|\mu|}. \quad (5.40)$$

Соотношение (5.38) сводится к простому уравнению

$$N - N_0(T) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] = -\frac{g_s m^{3/2} T V}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \sqrt{|\mu|}. \quad (5.41)$$

Обратим внимание, что в отличие от формулы (5.34), здесь $T > T_0$. Для химического потенциала получаем выражение

$$\mu = -\frac{2}{m} \left(\frac{\pi\hbar^3 N}{g_s m T V} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]^2. \quad (5.42)$$

Замечая, что в окрестности T_0 можно заменить

$$1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = \frac{3}{2} \frac{T - T_0}{T_0}$$

и получить температурную зависимость химического потенциала в окрестности T_0 при $T > T_0$:

$$\mu = -\frac{18}{4m} \left(\frac{\pi\hbar^3 N}{g_s m T V} \right)^2 \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2. \quad (5.43)$$

Для определения теплоемкости $C_{V,N}$ требуется вычислить энергию системы в окрестности T_0 . Воспользуемся соотношением (5.11) и известным выражением для числа частиц:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N. \quad (5.44)$$

Проинтегрируем выражение (5.44), используя соотношение (5.41), а затем подставим разложение химпотенциала (5.43):

$$E = E_0 + \frac{3}{2} N \mu \approx E_0 + \frac{3}{2} N_0 \mu = E_0 - \frac{27 N_0}{4m} \left(\frac{\pi \hbar^3 N}{g_s m T V} \right)^2 \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2, \quad (5.45)$$

где E_0 определяется формулой (5.35) для $\mu = 0$. Здесь мы также пренебрегаем температурной зависимостью N_0 . Для теплоемкости получаем выражение:

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = C_{V,N}(\mu = 0) - \frac{27 N_0}{4m} \left(\frac{\pi \hbar^3 N}{g_s m T T_0 V} \right)^2 (T - T_0) + f(T, V)(T - T_0)^2. \quad (5.46)$$

Здесь функция $f_1(T, V)$ определяется производной по температуре выражения, стоящего перед $(T - T_0)^2$. Как видим, теплоемкость в точке бозе-конденсации непрерывна, однако ее производная по температуре имеет скачок:

$$\Delta \left(\frac{\partial C_{V,N}}{\partial T} \right)_{V,T=T_0} = -\frac{27 N_0}{4m} \left(\frac{\pi \hbar^3 N}{g_s m T_0^2 V} \right)^2 \quad (5.47)$$

5.4. Идеальные газы при высокой температуре

Высокотемпературный предел означает, что температура системы становится много больше средней кинетической энергии частицы, т.е.

$$T \gg \frac{\hbar^2}{ma^2} \sim \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (5.48)$$

Для ферми-газа это означает $T \gg \varepsilon_F$, а для бозе-газа такое соотношение сразу написать не удастся. С другой стороны очевидно,

что условие (5.48) означает малый вклад квантовых поправок, поэтому следует исходить из выражения для химического потенциала идеального бoльцмановского газа:

$$\mu = -\frac{3}{2}T \ln \left[\left(\frac{g_s V}{N} \right)^{2/3} \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right]. \quad (5.49)$$

Условие (5.48) означает, что $|\mu| \gg T$. Поскольку большая величина стоит под знаком логарифма, удобно условие высокотемпературного предела записать как

$$e^{\mu/T} \ll 1, \quad (5.50)$$

что и определяет малый параметр задачи.

Вернемся к выражениям (5.12) и (5.13), в которых разложим подынтегральное выражение по степеням малого параметра (5.50):

$$\frac{1}{e^{z-\mu/T} - \zeta} \approx e^{\mu/T-z} \left(1 + \zeta e^{\mu/T-z} \right). \quad (5.51)$$

Для Ω -потенциала имеем:

$$\Omega = -pV = -VT^{5/2} g_s \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T} \left(1 + \frac{\zeta}{2^{5/2}} e^{\mu/T} \right). \quad (5.52)$$

Аналогичное выражение мы можем записать и для числа частиц N , которое будет определяться функцией $f_{1/2}(\mu/T)$:

$$N = VT^{3/2} g_s \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T} \left(1 + \frac{\zeta}{2^{3/2}} e^{\mu/T} \right). \quad (5.53)$$

Поделим соотношение (5.52) на (5.53) и, раскладывая вновь по малому параметру, получаем уравнение состояния:

$$pV = NT \left(1 + \frac{\zeta}{2} e^{\mu/T} \right) = NT \left[1 - \frac{\zeta}{2g_s} \frac{N}{V} \left(\frac{\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.54)$$

Глава 6

Фазовые переходы

6.1. Термодинамика фазовых переходов

В параграфе 2.3 были получены условия термодинамического равновесия подсистем. Макроскопические объекты одной природы могут находиться в различных состояниях, или *фазах*. В частности, фазы вещества могут быть газообразными, жидкими или твердыми. Некоторые вещества, находясь, например, в твердой фазе, обладают при определенных условиях различными магнитными (ферро- или антиферромагнетики) или электрическими (сегнетоэлектрики, пирозлектрики, сверхпроводники и т.п.) свойствами. Различные свойства одного и того вещества (термодинамической системы) соответствуют различным его фазам. При определенных условиях система может одновременно находиться в разных фазах. В таком случае равновесие разных фаз должно описываться условиями равновесия различных подсистем системы. Условия термодинамического равновесия были получены из принципа максимума энтропии. Заметим, что химический потенциал есть термодинамический потенциал Гиббса Φ , приходящийся на одну частицу. В предыдущих главах мы видели, что термодинамические потенциалы зависят от состояния системы и, соответственно, от термодинамических переменных. В частности, $\Phi(T, p, N)$. Поэтому условие равенства потенциалов в различных фазах дает уравнение, определяющее связь между собой различных термодинамических переменных. Например, в случае равенства химических потенциалов в различных фазах

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (6.1)$$

мы получаем уравнение кривой фазового равновесия для переменных p и T : $p = p(T)$.

Получим дифференциальное уравнение, позволяющее получить кривую равновесия фаз, продифференцировав обе части равенства (6.1) по температуре, которая имеют одно и то же значение в обеих фазах:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (6.2)$$

Обозначая $s = S/N$ и $v = V/N$ – энтропию и объем, приходящиеся на одну частицу, можем записать

$$d\mu = -sdT + vdp, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = v. \quad (6.3)$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (6.2) получаем уравнение:

$$(v_1 - v_2) \frac{dp}{dT} = (s_1 - s_2). \quad (6.4)$$

Если при этом $v_1 \neq v_2$ равнение (6.4) называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса, и его принято записывать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{Tv_{12}}, \quad \text{где } v_{12} = v_1 - v_2, \quad q = T(s_1 - s_2). \quad (6.5)$$

Величина q называется теплотой перехода.

Как видно, уравнение (6.4) имеет смысл, если $v_1 \neq v_2$, т.е. когда при фазовом переходе изменяется удельный объем. В противном случае для описания фазового перехода следует искать другое уравнение и использовать другие модели для описания процесса.

При всех фазовых превращениях термодинамические потенциалы остаются непрерывными функциями, однако, как мы видели выше, их первые производные или производные более высокого порядка могут иметь разрыв. В соответствии с этим различают фазовые переходы различного рода. При фазовых переходах I рода имеют разрыв некоторые производные первого порядка. Например, в рассмотренном примере уравнение Клапейрона-Клаузиуса описывает скачок давления, т.е. первой производной термодинамического потенциала Гиббса (химического потенциала). При фазовых переходах второго рода имеют скачок вторые производные, которые определяют теплоемкость, сжимаемость, восприимчивость. При явлении бозе-конденсации идеального бозе-газа мы видели, что вторая производная химического потенциала оставалась непрерывной,

но имела скачок третья производная. Следовательно, при бозе-конденсации наблюдается фазовый переход III рода.

6.2. Теория молекулярного поля Вейсса и фазовый переход II рода

Магнитное упорядочение в системах с отличным от нуля спином S можно получить, если принять модель, которая описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = - \sum_i g\mu_0 \mathcal{H} \hat{S}_z^i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}^i \hat{\mathbf{S}}^j, \quad (6.6)$$

где \mathcal{H} – внешнее магнитное поле, направленное по оси z , μ_0 – магнитный момент спинов, а g – соответствующий им g -фактор, J_{ij} – обменный интеграл, $\hat{\mathbf{S}}^i$ – операторы спинов. Суммирование ведется по всем спинам системы. Обменный интеграл симметричен: $J_{ij} = J_{ji}$. Для спинов $s = 1/2$ мы получаем модель Изинга.

Намагниченность (магнитный момент) системы определяется средним значением спина:

$$\mathbf{M} = g\mu_0 \langle \mathbf{S} \rangle.$$

В изотропной среде $\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \parallel z$, поэтому в дальнейшем будем считать, что и $\mathbf{M} \parallel z$, заменяя $M_z = M$.

Будем считать, что среднее значение спина системы $\langle \hat{S}_z \rangle$ отлично от нуля и направлено по оси z . Тогда можем записать $\hat{S}_z^i = \langle \hat{S}_z \rangle + \Delta \hat{S}_z^i$. Запишем гамильтониан (6.6) в новых переменных:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i g\mu_0 \mathcal{H} \hat{S}_z^i - \sum_{i,j} \left(\langle \hat{S}_z \rangle \Delta \hat{S}_z^j + \frac{1}{2} \langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{S}_z \rangle \right) J_{ij} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\Delta \hat{S}_z^i \Delta \hat{S}_z^j + \hat{S}_+^i \hat{S}_-^j \right) J_{ij}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Пренебрежем поперечными компонентами и квадратичными по отклонению от среднего операторами, тогда гамильтониан (6.7) мож-

но записать в виде¹

$$\hat{H} \approx \sum_i \mu_0 \mathcal{H}_{eff} \hat{S}_z^i + \frac{1}{2} \langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{S}_z \rangle \sum_{i \neq j} J_{ij}, \quad (6.8)$$

где введено эффективное поле

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H} - \frac{1}{g\mu_0} \langle \hat{S}_z \rangle \sum_j J_{0j} = \mathcal{H} - \langle \hat{S}_z \rangle V_0, \quad (6.9)$$

которое называется молекулярным полем Вейсса. Последнее слагаемое в гамильтониане (6.8) есть некоторая константа, которая не внесет вклад в термодинамические свойства системы, поэтому его в дальнейшем учитывать не будем. Таким образом, в нулевом приближении каждый спин находится в некотором среднем поле, величина которого определяется средним спином системы, т.е. мы пришли к самосогласованной задаче.

Формально задача о нахождении среднего значения спина в молекулярном поле (6.9) сводится к простой задаче о нахождении намагниченности идеального парамагнитного газа с атомов с моментами $J = S$, одночастичная статистическая сумма которого равна

$$Z_S = \sum_{M_S=-S}^S \exp\left(-\frac{g\mu_0 \mathcal{H}_{eff} M_S}{T}\right) = \frac{\text{sh}(g\mu_0 \mathcal{H}_{eff}(S + \frac{1}{2})/T)}{\text{sh}(g\mu_0 \mathcal{H}_{eff}/2T)}. \quad (6.10)$$

Намагниченность определяется из магнитной добавки к свободной энергии:

$$M = -\frac{\partial F_S}{\partial \mathcal{H}_{eff}}, \quad \text{где } F_S = -NT \ln Z_S. \quad (6.11)$$

В дальнейшем удобно рассматривать вместо намагниченности среднее значение спина, приходящееся на одну частицу $\langle \hat{S}_z \rangle$, которое определяется функцией Бриллюэна:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \left(S + \frac{1}{2}\right) \text{cth} \left[\frac{g\mu_0 \mathcal{H}_{eff}(S + 1/2)}{T} \right] - \frac{1}{2} \text{cth} \left[\frac{g\mu_0 \mathcal{H}_{eff}}{2T} \right]. \quad (6.12)$$

Для нахождения $\langle \hat{S}_z \rangle$ получилось трансцендентное уравнение, которое даже в случае $\mathcal{H} = 0$ при определенных условиях (отношение обменного интеграла к температуре) может иметь 3 решения.

¹Мы выделили во втором слагаемом $S_z^j = \langle S_z \rangle + \Delta S_z^j$.

Следовательно в системе может возникнуть спонтанная намагниченность в результате фазового перехода. Рассмотрим этот эффект подробнее.

Вблизи точки перехода в случае $\mathcal{H} \rightarrow 0$ всегда можно считать $\mu_0 \mathcal{H}_{eff}/T \ll 1$ и разложить в ряд Тейлора функции в правой части уравнения (6.12), оставляя только первые два члена, дающие отличный от нуля вклад:

$$\text{cth } x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3.$$

С учетом только первых трех членов разложения уравнение (6.12) принимает вид:

$$\langle \widehat{S}_z \rangle = \frac{S(S+1)}{3T} \left(g\mu_0 \mathcal{H}_{eff} - \frac{1}{15T^2} \left(S^2 + S + \frac{1}{2} \right) (g\mu_0 \mathcal{H}_{eff})^3 \right).$$

Подставим теперь явное выражение для эффективного поля (6.9), перенесем внешнее поле в правую часть и перейдем от среднего спина к $M = \mu_0 \langle \widehat{S}_z \rangle$. Во втором слагаемом в скобках правой части заменим $\mathcal{H}_{eff} = -\langle \widehat{S}_z \rangle V_0$, поскольку рассматриваем случай $\mathcal{H} \rightarrow 0$. После несложных преобразований получаем уравнение для определения намагниченности вблизи точки перехода:

$$A(T)M + B(T)M^3 = \mathcal{H} \quad (6.13)$$

где

$$\begin{aligned} A(T) &= \frac{3T}{S(S+1)\mu_0^2} \left(1 + S(S+1) \frac{g\mu_0 V_0}{3T} \right), \\ B(T) &= \frac{3V_0}{5g\mu_0} \left(S^2 + S + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{g\mu_0 V_0}{3T} \right)^2. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Из уравнения (6.13), пренебрегая вторым слагаемым в левой части, определяем критическую температуру, при которой появляется спонтанная намагниченность:

$$T_c = -g\mu_0 V_0 S(S+1)/3. \quad (6.15)$$

Как видим, спонтанная намагниченность существует только в случае $gV_0 < 0$, т.е., учитывая определение (6.9), обменный интеграл должен быть отрицательным.

Подставляя выражение для критической температуры (6.15) в первый член уравнения (6.13), а во втором слагаемом полагая $T = T_c$, получаем уравнение

$$\alpha(T - T_c)M + bM^3 = \mathcal{H}, \quad (6.16)$$

где $\alpha = 3/S(S+1)\mu_0^2$.

При $T > T_c$ существует единственное решение уравнения (6.16), из которого получаем магнитную восприимчивость

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \approx \frac{1}{\alpha(T - T_c)}. \quad (6.17)$$

Решение (6.17) справедливо при $(T - T_c)/T_c \ll 1$.

При $T < T_c$ и $\mathcal{H} \rightarrow 0$ уравнение (6.16) имеет три решения, причем решение $M = 0$ соответствует максимуму свободной энергии. Итак, при $\mathcal{H} = 0$ получаем для $(T_c - T)/T_c \ll 1$:

$$M(\alpha(T - T_c) + bM^2) = 0, \quad \text{или} \quad M = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{b}}. \quad (6.18)$$

Вычислим теперь магнитную восприимчивость ниже критической температуры. Продифференцируем уравнение (6.16) по внешнему магнитному полю \mathcal{H} :

$$(\alpha(T - T_c) + 3bM^2) \chi = 1. \quad (6.19)$$

Подставим в полученное уравнение выражение для спонтанной намагниченности (6.18) и получим

$$\chi|_{T < T_c} \approx \frac{1}{2\alpha(T_c - T)}. \quad (6.20)$$

Выражения для намагниченности в окрестности критической температуры (6.17) и (6.20) показывают, что восприимчивость имеет особенность ($\chi \rightarrow \infty$) при $T \rightarrow T_c$, причем слева коэффициент при $(T_c - T)^{-1}$ (ферромагнитной фазе) в 2 раза меньше, чем справа (в парамагнитной фазе). Это соотношение хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Полученные результаты позволяют записать соответствующую добавку к свободной энергии системы, для которой гамильтониан

(6.6) учитывает дополнительное взаимодействие к основному гамильтониану \hat{H}_0 , описывающему немагнитные взаимодействия

$$\Delta F = \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)M^2 + \frac{1}{4}bM^4 - MN. \quad (6.21)$$

Из выражения (6.21) видно, что в нулевом внешнем поле при $T < T_c$ с учетом выражения (6.18) свободная энергия понижается на величину

$$\Delta F = -\frac{\alpha^2}{4b}(T_c - T)^2. \quad (6.22)$$

Как видим, термодинамический потенциал по-прежнему остается непрерывной функцией, но при этом остается непрерывной и его первая производная по температуре.

Вторая производная свободной энергии по температуре имеет разрыв, а поскольку $\Delta C = -(\partial^2 \Delta F / \partial T^2)$, мы получаем скачок теплоемкости при фазовом переходе

$$\Delta C = \frac{\alpha^2}{2b}T_c. \quad (6.23)$$

Последний результат с экспериментальными данными согласуется плохо, поскольку вблизи температуры фазового перехода теплоемкость имеет особенность степенного или логарифмического характера.

6.3. Теория фазовых переходов II рода Ландау

Полученные выше результаты позволили Л.Д. Ландау сформулировать феноменологическую теорию фазовых переходов II рода.

Будем рассматривать термодинамический потенциал $\Phi(p, T)$. Фазовый переход второго рода характеризуется тем, что система изменяет свою симметрию. В рассмотренном выше примере при температуре выше T_c система была изотропной, а при $T < T_c$ появляется спонтанная намагниченность, в системе существует выделенное направление, и она больше не может рассматриваться как изотропная. Иными словами, система имеет более низкую симметрию. Понижение симметрии всегда может рассматриваться как установление некоторого дополнительного порядка, который можно описать соответствующим *параметром порядка*. Обозначим его

буквой η . Таким образом, термодинамический потенциал при температуре ниже критической зависит не только от p и T , но и от η : $\Phi(p, T, \eta)$ при $T < T_c$. В окрестности точки фазового перехода параметр порядка должен быть малым, поэтому термодинамический потенциал можно разложить в ряд по его степеням:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi(p, T, 0) + \alpha(p, T)\eta + A(p, T)\eta^2 + C(p, T)\eta^3 + B(p, T)\eta^4 + \dots \quad (6.24)$$

Термодинамический потенциал в условиях равновесия имеет минимум, а поэтому в симметричной (неупорядоченной фазе) параметр порядка $\eta(T_c) = 0$, соответственно $\Phi(p, T, 0) = \Phi_0(p, T)$ – термодинамический потенциал в симметричной фазе.

В отсутствие внешнего поля коэффициент $\alpha = 0$, а для того, чтобы потенциал в упорядоченной фазе имел минимум, необходимо, чтобы $A(p, T) < 0$ при $T < T_c$. Параметр порядка изменяется непрерывно, поэтому необходимо, чтобы в симметричной фазе минимум достигался при $\eta = 0$. Отсюда следует, что при $T > T_c$ коэффициент разложения $A(p, T) > 0$. Иными словами, в точке фазового перехода он меняет знак, следовательно $A(p, T_c) = 0$. Из этих же требований вытекает, что $C(p, T) = 0$, а для того, что минимум потенциала в упорядоченной фазе достигался при некотором конечном значении параметра порядка, необходимо условие $B(p, T) > 0$. Членами разложения более высоко порядка пренебрегаем и, таким образом, разложение потенциала (6.24) принимает вид:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + A(p, T)\eta^2 + B(p, T)\eta^4. \quad (6.25)$$

Л.Д. Ландау предположил, что

$$A(p, T) = a(p)(T - T_c), \quad (6.26)$$

где $a(p) > 0$, тогда он удовлетворяет необходимым требованиям. В то же время температурная зависимость соответствует полученной в предыдущем параграфе.

Необходимое условие минимума термодинамического потенциала – равенство нулю его производной по η :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2a(p)(T - T_c)\eta + 4B(p, T)\eta^3 = 0, \quad (6.27)$$

откуда находим значение параметра порядка

$$\eta = \frac{a(p)}{2B(p, T)}(T_c - T). \quad (6.28)$$

Подставляя полученный результат (6.29) в разложение потенциала (6.25) и пренебрегая высшими степенями разложения по параметру порядка, получаем добавку к энтропии в упорядоченной фазе:

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = S_0 + \frac{a(p)}{2B(p, T)} (T - T_c). \quad (6.29)$$

Мы видим, что в упорядоченной фазе энтропия понижается по сравнению с энтропией в симметричной фазе.

Зная энтропию в упорядоченной фазе, можем определить теплоемкость системы:

$$C_p = C_{p_0} + \frac{a(p)}{2B(p)} T_c. \quad (6.30)$$

Как видим, теплоемкость системы при переходе в упорядоченную фазу возрастает.

При наличии внешнего поля, которое обозначим как h , в выражение для термодинамического потенциала (6.25) следует добавить линейный по параметру порядка и полю член, который должен быть также пропорционален объему системы V

$$\Delta \Phi = -\eta h V. \quad (6.31)$$