

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный
технический университет»

И. М. Шушлебин, Л. И. Янченко

**ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ: СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА**

Учебное пособие

Воронеж 2019

УДК 530.145.6(075.8)

ББК 22.36я7

Ш986

Рецензенты:

*кафедра физики полупроводников и микроэлектроники
Воронежского государственного университета
(зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, профессор Е. Н. Бормонтов);
канд. физ.-мат. наук, профессор Г. Е. Шунин*

Шушлебин, И. М.

Избранные главы теоретической физики: статистическая физика: учебное пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (1,1 Мб) / И. М. Шушлебин, Л. И. Янченко. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2019. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024×768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

Ш986

ISBN 978-5-7731-0767-5

Учебное пособие включает ряд вопросов по основным разделам статистической физики.

Издание соответствует требованиям федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлениям 16.03.01 «Техническая физика» (профиль «Физическая электроника»), 14.03.01 «Ядерная энергетика и теплофизика» (профиль «Техника и физика низких температур») и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники»), дисциплинам «Теоретическая физика», «Статистическая физика».

Ил. 6. Табл. 1. Библиогр.: 12 назв.

УДК 530.145.6(075.8)

ББК 22.36я7

*Издается по решению учебно-методического совета
Воронежского государственного технического университета*

ISBN 978-5-7731-0767-5

© Шушлебин И. М., Янченко Л. И.,
2019

© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический
университет», 2019

ВВЕДЕНИЕ

Существуют два типа физиков – экспериментаторы и теоретики. Эти две профессии почти никогда не совмещаются в одном лице. Физики-экспериментаторы исследуют соотношения между физическими величинами, или, говоря более торжественно, открывают законы природы, пользуясь экспериментальными установками, то есть измеряя физические величины с помощью приборов.

Физики-теоретики изучают природу, пользуясь только бумагой и карандашом, иначе говоря, выводят математически новые соотношения между наблюдаемыми величинами, опираясь на найденные ранее экспериментально и теоретически законы природы.

Причина разделения этих двух концепций не только в том, что каждая из них требует своих специальных знаний – знаний методов измерения в одном случае и владения математическим аппаратом – в другом. Главная причина разделения в том, что эти профессии требуют разных типов мышления и разных форм интуиции. Между тем интуиция, то есть способность подсознательно находить правильный путь, играет важнейшую роль, особенно на первых стадиях работы. Поскольку теоретическая физика имеет дело с более отвлеченными понятиями, чем физика экспериментальная, физику-теоретику требуется более

абстрактная форма интуиции, близкая иногда к интуиции математика.

В прошлом веке, когда физика не была еще так специализирована, многие физики совмещали обе профессии. Так, Дж. Максвелл, который получил теоретически удивительные уравнения, объединившие электричество, магнетизм и оптику, занимался и экспериментальными работами. Г. Герц, обнаруживший экспериментально электромагнитные волны, был одновременно и хорошим теоретиком. И все-таки в каждом случае можно указать, какая из профессий главная: для Максвелла это теоретическая физика, а для Герца – физика экспериментальная.

Великим физиком-теоретиком был А. Эйнштейн. Пользуясь только бумагой и карандашом, он создал теорию относительности, согласно которой время течет по-разному в неподвижной системе и в системе, равномерно движущейся относительно наблюдателя. Как показали эксперименты последних десятилетий, быстро движущиеся нестабильные частицы (например, пи-мезоны или мюоны) распадаются медленнее, чем неподвижные, в точном соответствии с формулой, полученной Эйнштейном. При скорости, приближающейся к скорости света, время жизни частицы неограниченно возрастает.

Итальянский физик Э. Ферми наряду со многими другими теоретическими работами создал

теорию радиоактивного распада и вместе с физиками своей группы открыл экспериментально, что почти все химические элементы делаются радиоактивными при бомбардировке нейтронами. Но и в этом случае можно указать главную профессию – это теоретическая физика.

Теоретиком, тесно связанным с экспериментом, был советский академик Г. И. Будкер, у которого теоретическая физика совмещалась с инженерными идеями. Он теоретически разработал ускоритель на встречных пучках заряженных частиц и руководил его созданием в Новосибирском Академгородке.

Стиль и способ подхода к решению задач различны у разных физиков-теоретиков. Есть теоретики, для которых несущественно, каким способом получен результат, лишь бы цель была достигнута. Но есть и такие, которые любят методику теоретической работы и добиваются того, чтобы результат был получен не искусственным путем, а методом, наиболее соответствующим задаче. Этим достигается более глубокое понимание, а следовательно, и большая достоверность результатов. Существуют абстрактные физики-теоретики, решающие задачи, не связанные непосредственно с опытом; и физики-теоретики, работающие в тесном контакте с экспериментаторами. Для таких теоретиков заметную часть работы составляет теоретический анализ эксперимента, уже сделанного

или предполагаемого. Наряду с теоретиками, предпочитающими строгий математический подход, к сожалению, редко возможный при анализе реальных явлений, существуют физики, для которых важнее подход качественный, когда результаты получаются сначала на упрощенных моделях и по возможности наглядно.

Среди физиков нашей страны наиболее ярким примером теоретика, сочетавшего глубокое качественное понимание явлений с виртуозным математическим аппаратом, был Л. Д. Ландау. В. А. Фок добивался максимально строгой постановки вопроса. Он получил важнейшие результаты в квантовой теории, решая задачи, допускающие строгую математическую формулировку. И. Е. Тамм сочетал различные стили: иногда это были работы по изучению приближенных моделей явления, а иногда, как и у Л. Д. Ландау, исследования сложной физической задачи приближенными методами. Н. Н. Боголюбов представляет собой редкий пример сочетания двух профессий – математика и теоретического физика. Для него характерно строгое исследование сознательно упрощенных моделей явления. И. Я. Померанчук ставил своей целью находить такие вопросы и строить теорию таких явлений, которые вскрывают самые глубинные свойства физического мира. Поэтому его работы всегда оказывались на переднем крае науки. Большое влияние на развитие

многих областей теоретической физики оказал физик Я. И. Френкель. Ему принадлежит множество физических идей, которые он выдвигал, не стремясь довести работу до конца, ограничиваясь качественным рассмотрением задач.

Теоретическая физика как отдельная наука началась с И. Ньютона, который превратил идею всемирного тяготения в физическую теорию, подтвержденную опытом. Надо было объяснить, почему планеты движутся по эллипсам с фокусом в месте нахождения Солнца и почему кубы радиусов орбит пропорциональны квадратам периодов обращения. Ньютон доказал, что это следует из предположения: между двумя массами действует сила, пропорциональная произведению масс и обратно пропорциональная квадрату расстояния между телами. Ньютон вычислил возмущения движения Луны под влиянием Солнца и построил теорию приливов, которые он объяснил лунным притяжением.

Наконец, перечислим главные направления развития теоретической физики.

Это, прежде всего, получение количественных соотношений между наблюдаемыми величинами. Так, например, пользуясь законами движения электронов в металле, теоретики рассчитали кривую зависимости электрического сопротивления от температуры и объяснили природу сверхпроводимости.

Другое направление – создание адекватных методов математического описания свойств симметрии законов природы. Для многих задач теоретической физики наиболее подходящий способ – решение их с помощью электронных вычислительных машин.

И, наконец, самое главное направление – это отыскание тех общих принципов, которые лежат в основе законов природы, таких, как причинность, свойства симметрии, законы сохранения и др.

Итак, теоретическая физика намечает пути к пониманию единства, симметрии и динамики явлений природы, то есть пути к пониманию красоты Вселенной.

Однако любые теоретические построения делаются научной истиной, только если они подтверждаются экспериментом и дальнейшим развитием теории. Подтверждение или опровержение теоретических предсказаний на опыте входит в задачу экспериментальной физики.

Статистический метод. Пространство состояний

Несмотря на то, что законы классической механики известны и движения частиц подчиняются этим законам, чисто механические методы исследования внутреннего движения в макроскопических системах оказываются совершенно бес-

полезными. Типичные свойства макросистем проявляются, когда число частиц в системе составляет несколько десятков. Нужно в принципе отказаться от попыток проследить движение каждой микро-частицы. Действительно, макроскопические наблюдения выявляют только общие закономерности в поведении коллектива частиц.

Адекватным исследованием оказалось применение вероятностных статистических методов. Здесь наиболее важным моментом будет установление *закона распределения вероятности* для состояний движения отдельных частиц или всей системы в целом.

Конкретные исследования обычно начинаются с разработки модели внутреннего устройства изученной макросистемы. Следует указать состав системы, тип и существенные характеристики составляющих частиц. Это не всегда просто. Следует оговорить физические условия, в которых находится система: изоляция; постоянные параметры (при их наличии); внешнее поле. Определить ограничения, накладываемые на движение частиц (атомы в твердых телах). Необходимо выяснить законы взаимодействия частиц, установить – какая механика применяется для описания поведения частиц. Обычно пренебрегают краевыми поверхностными эффектами, считая, что при $V \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$; $\frac{N}{V} = const.$

Микросостояния классической системы

Мы вводили понятие макроскопического состояния системы, задаваемого термодинамическими параметрами в отношении частиц. Новый подход (в рамках классической физики) заключается в определении их положения в пространстве и импульсов (скоростей) всех частиц. В этом случае говорят о микросостояниях, обозначая все возможные механические состояния изучаемой системы частиц. Речь идет о создании механической теории тепла, в которой тепловая форма движения получалась бы из механической.

Для задания микросостояния классического одноатомного газа, содержащего N частиц, нужно указать $6N$ величин: координаты всех частиц (x, y, z) и проекции их импульсов (P_x, P_y, P_z), где $i = 1, 2, 3 \dots N$. Часто вместо декартовых координат и проекций импульса используют $6N$ других параметров. В сложных макроскопических системах это позволяет учесть связи и ограничения, налагаемые на движение частиц.

Минимальное число переменных, с помощью которых можно в данный момент времени задать положение частиц системы в пространстве, есть число степеней свободы γ . В случае идеального одноатомного газа $\gamma = 3N$, двухатомного – $5N$.

Уравнения Гамильтона

С течением времени микросостояния изменяются. Движение в классической статистической механике принято описывать уравнениями Гамильтона

$$q_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}; \quad P_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \quad i = 1, 2, 3 \dots \gamma;$$

$$H = E(P, q) = \sum_{i=0}^N \frac{P_i^2}{2m} + U(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N),$$

где λ – внешние параметры потенциальной энергии.

Во многих практически важных случаях потенциальная энергия представляется в виде

$$U = \sum_{i=1}^N W(\lambda, \vec{r}_i) + \frac{1}{\lambda} \sum_{i \neq k}^N \sum_{i=1}^N G(\vec{r}_i, \vec{r}_k),$$

где первое слагаемое описывает действия внешних полей, второе определяет потенциальную энергию полярного взаимодействия частиц друг с другом. Для идеального газа второе слагаемое пренебрежимо мало. В отсутствии внешних полей у газа нет первого слагаемого.

Фазовое пространство (пространство состояний)

Координаты и импульсы частиц числом 2γ задают возможные микросостояния системы.

Множество таких состояний образует пространство состояний.

Фазовым пространством называется условное пространство, координатами в котором служат обобщенные координаты и импульсы (P_x – фазовая плоскость). Допустим, что решения системы уравнений Гамильтона нам известны:

$$\begin{cases} q_i = q_i(t); \\ P_i = P_i(t). \end{cases}$$

Такой полный набор задает в фазовом пространстве в каждый момент времени изображающую точку, которая соответствует фактическому микросостоянию системы в этот момент. С течением времени изображающая точка движется по фазовой траектории, перемещаясь в фазовом пространстве. Точки этой кривой отражают внутреннее движение в макроскопической системе, последовательную смену ее микросостояний.

Будем обозначать буквой Γ объем некоторой области фазового пространства:

$$\Gamma = \int d\Gamma,$$

где $d\Gamma = \prod_{i=1}^N (dq \cdot dp)$.

Возникает проблема определения объема фазового пространства, охватывающего все возможные микросостояния системы. Если частицы движутся в пределах объема V физического пространства, энергия системы ограничена, то соответствующий фазовый объем Γ конечен.

Фазовый объем микросостояний в интервале энергий ε

Пусть в сосуде объема V свободно движется одна молекула с энергией от 0 до ε . Необходимо найти фазовый объем $\Gamma(\varepsilon)$, соответствующий всем ее возможным микросостояниям.

В данном случае фазовое пространство шестимерно. Используя декартовы координаты, получим

$$\begin{aligned}\Gamma(\varepsilon) &= \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \\ &= \int_V dx dy dz \int_{0 \leq E \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z,\end{aligned}$$

где $\int_V dx dy dz \equiv V$ – пространственный объем.

Условие $0 \leq E \leq \varepsilon$ в силу $E = \frac{p^2}{m}$ принимает вид $0 \leq p_x^2 p_y^2 p_z^2 \leq 2m\varepsilon$.

Последнее определяет в фазовом пространстве состояний сферу в подпространстве импульсов радиуса $P = \sqrt{2m\varepsilon}$, центр которой расположен в начале координат.

$$\int_{0 \leq E \leq \varepsilon} dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi (2m\varepsilon)^{3/2}.$$

Получаем в итоге

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon)^{3/2}.$$

Объем $\Gamma(\varepsilon)$ включает все микросостояния частицы в сосуде $V \in 0 \leq E \leq \varepsilon$. Элементарный объем $d\Gamma(\varepsilon)$, заключающий все микросостояния частицы в интервале энергии $d\varepsilon$:

$$d\Gamma(\varepsilon) = \frac{\partial \Gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \frac{4}{3} \pi V * \frac{3}{2} (2m\varepsilon)^{1/2} * 2m * d\varepsilon = \\ = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} * d\varepsilon.$$

Пусть в сосуде N таких частиц. Аналогично

$$\Gamma(\varepsilon) = \int \prod_{i=1}^N (\int dx dy dz dp_x dp_y dp_z)_i = \\ = V^N * \int \prod_{i=1}^N (\int dp_x dp_y dp_z)_i.$$

Объем среды в подпространстве импульсов $\sim P^{3N}$ ($P = \sqrt{2m\varepsilon}$).

$$\Gamma(\varepsilon) \sim V^N (2m\varepsilon)^{\frac{3N}{2}} ; d\Gamma(\varepsilon) \sim V^N \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} * d\varepsilon.$$

Определение коэффициента пропорциональности является сложной задачей классической статистической физики. Перейдем к рассмотрению квантового случая.

Микросостояния квантовых систем

В квантовых системах описание с помощью координат и импульсов бессмысленно. Здесь необходимо знать уровни энергии ε_a и число возможных квантовых состояний $\Omega(\varepsilon_a)$. Они могут отличаться ε_a , определяющимся главным квантовым числом, а Ω – всем набором (вырождение).

Для нахождения всех микросостояний квантовой системы необходимо решить уравнение Шредингера $\hat{H}\Psi_a = \varepsilon_a \Psi_a$. Эта задача в общем виде не решается, и в квантовой статистике используется ряд специальных методов.

Внутреннее движение в квантовой системе представляет собой переходы из одних микросостояний в другие. Мы пренебрегаем для макроскопических тел неопределенностью ε_a в силу такой нестационарности.

Для числа $\Omega(\varepsilon_a)$ в квантовой статистике справедливы следующие положения:

1) для квазинезависимых подсистем квантовой системы

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n, \\ \Omega(\varepsilon) &= \Omega_1(\varepsilon_1) * \Omega_2(\varepsilon_2) \dots;\end{aligned}$$

2) в силу принципа Гейзенберга квантовая частица занимает элементарный объем фазового пространства $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^3$. Тогда $\Omega = \frac{\Gamma}{\Delta\Gamma}$.

В случае, когда число степеней свободы равно γ , $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^\gamma$.

Для одной квантовой частицы

$$d\Omega(\varepsilon) = \frac{4\pi mV\sqrt{2m\varepsilon}d\varepsilon}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Для N квантовых частиц $d\Omega(\varepsilon) = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}$;

3) для частиц со спином добавляется множитель $2S + 1$ ($S = 1/2$; $2S + 1 = 2$);

4) для тождественных частиц необходимо устранить в подсчете одинаковые состояния, получаемые их перестановками, число которых $N!$.

Тогда

$$d\Omega(\varepsilon) = \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Для числа квантовых состояний также используется обозначение $g(\varepsilon)$.

Теорема Лиувилля

В классической статистической физике макросистема моделируется механической системой материальных точек. Следовательно, имеем непрерывный набор микросостояний с различными значениями (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . В фазовом пространстве рассматривается совокупность фазовых точек, изображающих набор возможных состояний системы.

Такую совокупность фазовых точек, теоретически изображающих различные возможные микроскопические состояния системы, называют фазовым ансамблем. Терминология сложилась исторически. В ранний период в статистической физике говорили не о состояниях системы, а о совокупности моделирующих все возможные конфигурации и движения частицах ансамбля.

Движения фазового ансамбля в фазовом пространстве можно рассматривать как своего рода поток фазовой жидкости. Здесь фазовые точки отождествляются с точками воображаемой жидкости, заполняющей фазовое пространство.

Введем обозначения:

$$q_i = X_i, P_i = X_{i+3N} \quad (i = 1, 2 \dots 3N).$$

В обычном случае условие не сжимаемости жидкости

$$diV\vec{V} = 0.$$

Для фазовой аналогично имеем $\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i} = 0$.

Учитывая уравнения Гамильтона, можно записать:

$$\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{P}_i}{\partial P_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial P_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial P_i \partial P_i} \right) \equiv 0.$$

Получили теорему о сохранении фазового объема, или теорему Лиувилля. Смысл теоремы – набор состояний данной системы самопроизвольно не изменится в ходе ее существования.

Следствия теоремы Лиувилля

1. Непосредственным логическим результатом теоремы Лиувилля является возвратная теорема Пуанкаре–Цермело: *фазовые точки, покидающие фазовый объем, вернутся в него.*

Теорема Пуанкаре–Цермело имеет большое принципиальное значение. Действительно, мы говорили о принципиальной необратимости всех процессов в природе. Однако, согласно теореме Пуанкаре–Цермело, возможны спонтанные возвраты адиабатически изолированной системы в исходное состояние. Макроскопическая необратимость природы в термодинамике вступает в про-

тиворечие с механической обратимостью, что должно быть учтено в механической теории тепла. Теорема Пуанкаре–Цермело вскрывает это противоречие. Макроскопическая необратимость имеет место лишь для ограниченных интервалов времени. Временные промежутки господства закона возрастания энтропии могут быть очень большими, но в принципе для еще больших промежутков времени восстанавливается закон обратимости, заложенный в законах микроскопического движения.

2. Интегралы движения играют определяющую роль в построении статистической физики. Механические системы, для которых основное значение имеет только энергия, называют эргодическими. У них временное среднее механической величины L есть функция только энергии E :

$$\bar{L} = \lim \frac{1}{T} \int_0^T L(X, t) dt \equiv \varphi(E).$$

Нет доказательств, что моделирующие механические системы статистической физики являются эргодическими. В раннем варианте статистической физики принималась так называемая эргодическая гипотеза о том, что эти системы – эргодические.

В современном изложении принимают, что функции распределения вероятностей зависят только от энергии. Основа идеи – макроскопическое поведение тел подчиняется законам термоди-

намики. Макросостояние определяется здесь набором внешних параметров и температурой. Придавая температуре смысл энергии E , видим, что это говорит об определяющей роли E в построении статистической физики. Мы использовали термин «статистическое распределение». Переходим к определению этого понятия.

Статистические распределения. Вероятность осуществления микросостояния

Рассмотрим какую-либо микроскопическую систему. Допустим, что система замкнутая, и выделим в ней макроскопическую подсистему. В силу чрезвычайной сложности внешних воздействий со стороны остальных частей за достаточно большой промежуток времени подсистема побывает много раз во всех возможных своих состояниях, занимающих фазовый объем. Выделим объем

$$\Delta\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} \Delta q_i \prod_{i=1}^{3N} \Delta p_i.$$

Пусть Δt – часть полного времени T , в течение которого подсистема занимала состояния, принадлежащие $\Delta\Gamma$. Тогда вероятность найти подсистему в некоторый произвольный момент времени в данном участке фазового пространства

$$\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}.$$

Выделим теперь элемент фазового объема

$$\Delta\Gamma = \Delta q \Delta P = \Delta q_1 \cdot \Delta q_2 \cdot \dots \cdot \Delta q_i \cdot \Delta P_1 \cdot \Delta P_2 \cdot \Delta P_i.$$

Вероятность того, что координаты q_i и импульсы P_i имеют значения, принадлежащие $d\Gamma$:

$$\omega = f(P_i, q_i) dpdq,$$

где f – плотность распределения вероятности в фазовом пространстве, являющаяся функцией статистического распределения данного тела. Очевидное условие – сумма всех вероятностей

$$\int f dpdq = 1.$$

Макроскопические величины как средние по внутреннему движению системы

Всякая макроскопическая величина имеет свой микроскопический аналог. Давлению соответствует средний импульс, передаваемый при ударах молекул за единицу времени на единицу поверхности; концентрации соответствует среднее число частиц в единичном объеме и т. д. Будем обозначать макроскопическую величину и ее микроскопический аналог одной и той же буквой

$$L^{\text{макр}} \Leftrightarrow L.$$

По смыслу замена $L^{\text{макр}} = \bar{L}$. Тогда для классических систем:

$$L^{\text{макр}} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} L(q, p) \cdot dt,$$

где τ – интервал времени, по которому проводится усреднение. Аналогично для непрерывного спектра квантовых систем. Для квантовых систем с дискретным спектром:

$$L^{\text{макр}} = \frac{1}{N_{\tau}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{\tau}} L_i,$$

где L_i – значение величины L в i -ом состоянии (точное или квантовое среднее);

N_{τ} – число состояний, в котором система побывала за время τ .

Ценность этих формул чисто теоретическая. Способов получить такую информацию о внутреннем движении макросистемы нет. Усреднение по времени (временное среднее) – теоретическая идея статистической физики. Реально используется другой подход.

Начнем с квантовых систем. Для вычисления среднего (дискретный спектр) достаточно знать, сколько раз за τ секунд появлялось каждое микросостояние. Если эти цифры известны, то

$$L^{\text{макр}} = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i}.$$

Точно так же для классических систем нет необходимости знать реальную последова-

тельность микросостояний; выделим группы механических состояний в интервалах от q до $q+dq$ и от p до $p+dp$. Пронумеруем эти группы индексом α и введем интервалы времени dt_α – продолжительность пребывания в состояниях данной группы за весь период τ . Тогда

$$L^{\text{макр}} = \frac{1}{\tau} \sum dt_\alpha L(q, p).$$

Видим, что $\frac{dt_\alpha}{\tau}$ или $\frac{n_i}{\sum n_i}$ выступают мерой вероятности реализации микросостояний (усреднение по ансамблю в старой терминологии).

Функция статистического распределения

Суммируя сказанное с нашим анализом ситуации в фазовом пространстве, сформулируем понятие функции статистического распределения (ФСР).

ФСР – распределение вероятностей для микросостояний макроскопической системы. Для квантовых систем с дискретным спектром ФСР есть совокупность чисел $\{W_i\}$ – вероятности появления i -го состояния за время наблюдения. У классических ФСР есть плотность вероятности для обобщенных координат и импульсов, изменяющихся непрерывно – $f(p, q)$.

Тогда

$$L^{\text{макр}} = \int L(q, p) \cdot f(q, p) dq dp ,$$
$$L^{\text{макр}} = \sum_i L_i \cdot W_i .$$

Подчеркнем, что ФСР задает макроскопическое состояние системы, равно как и дает информацию о ее внутреннем движении. Следует обратить внимание на то, что последние формулы мы не вывели из исходных. Это только иллюстрация связи. Эквивалентность применения ФСР и усреднения по времени в смысле совпадения величин $L^{\text{макр}}$ – это фактически постулат статистической физики.

Именно нахождение ФСР и является основной задачей статистической физики. В общем случае эта задача не решена. Мы знаем ФСР только для ограниченного круга макроскопических систем. Переходим к этой задаче.

Микроканоническое распределение

Для равновесных систем оказалось возможным ввести постулативно простую и универсальную функцию статистического распределения, которая называется микроканоническим распределением. Впервые введена Гиббсом в 1901 году для классических систем.

Все термодинамические параметры равновесной системы постоянны по времени.

Следовательно: 1) равновесная ФСР не может зависеть от времени явно; 2) она не может непосредственно зависеть от постоянно меняющихся q и p . Таким образом, ФСР определяется сохраняющимися величинами. Наш анализ теоретический. Следствие из теоремы Лиувилля выявило особую роль энергии. Далее, хаотическое движение частиц равновесной макросистемы позволяет говорить, что ни одно микросостояние не является выделенным. Утверждение о равновероятности микросостояний в статистической физике, по сути, еще один постулат.

Сформулируем микроканоническое распределение для квантовых систем. Постулат о равновероятности здесь означает, что $W_1 = W_2 = \dots W_n$. Из условия нормировки получаем

$$\sum_i W_i \equiv \Omega \cdot W_i = 1 \Rightarrow W_i = \frac{1}{\Omega(E, N, \lambda)},$$

где Ω – полное число микросостояний.

В выражении для квантового микроканонического распределения явно указаны возможные зависимости Ω : от энергии E , числа частиц N и параметров внешних полей λ .

В случае классических систем вывод сложнее. Рассмотрим систему, которая не может обмениваться энергией с внешними телами. Для такой системы

$$H(p, q) = E = const,$$

и функция распределения по энергиям $\varphi(\varepsilon)$ должна иметь вид острого максимума (рис. 1).

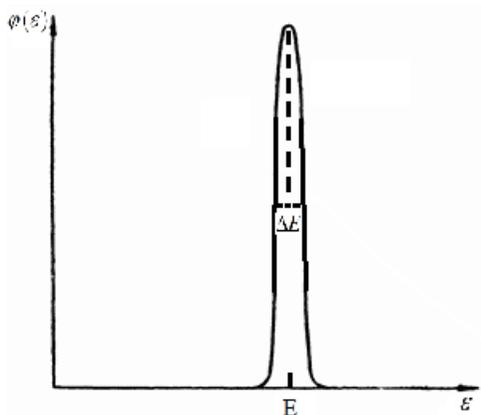


Рис. 1. График функции микроканонического распределения по энергиям

В пределе $\Delta E \rightarrow 0$ это дельта-функция Дирака $\delta(E - H(p, q)) \Rightarrow f(p, q) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(p, q))$,

где $\frac{1}{\Omega(E)}$ определяется из условий нормировки:

$$\Omega(E) = \int_{(X)} \delta(E - H(X)) \cdot dX.$$

Вновь используем обозначение X . Величина $\Omega(E)$ имеет смысл $\Omega(E) = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon}$, где

$$\Gamma(E) = \int_{E_0}^E \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{(X)} \int_{E_0}^E \delta(\varepsilon - H) d\varepsilon dX = \int_{(H < E)} dX -$$

фазовый объем для $H < E$. Следовательно,

классическое микроканоническое распределение принимает вид

$$\begin{cases} f(p, q) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(p, q)) \\ \Omega(E) = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \end{cases} .$$

Статистическое определение энтропии

Определение вероятности микросостояний квантовых систем и плотности вероятности микросостояний квантовых систем $\omega \equiv f \equiv \rho$ позволяет установить соотношение между определенной функцией этих величин, фазовым объемом и работой, которое интерпретируется как основное термодинамическое равенство. В результате получают статистическое определение температуры. Для квантовых систем (в равновесии):

$$S = -K \overline{\ln W_i} \equiv -K \sum_i W_i \cdot \ln W_i,$$

где $\overline{\ln W_i} \equiv \sum_i W_i \cdot \ln W_i$ — средний логарифм вероятности. Отметим, что использование для рассуждений одного более простого вида макросистем не отражается на общности выводов. Микроканонические распределения в этих случаях, по сути, одно утверждение, что очевидно ввиду связи δ -Кroneкера (дискретные величины) и δ -Дирака (непрерывные величины).

Проанализируем свойства определенной таким образом энтропии. Из квантового микроканонического распределения следует:

$$1. W_i = \frac{1}{\Omega(E, N, \lambda)}$$

$$\Rightarrow S = -K \sum_{i=1}^{\Omega} \left(\frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \right)_i = -K \sum_{i=1}^{\Omega} \left(\frac{1}{\Omega} (\ln 1 - \ln \Omega) \right) = K \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \Omega =$$

$$= (\text{всего } \Omega \text{ слагаемых}) = K \ln \Omega \Rightarrow S = K \ln \Omega(E, N, \lambda).$$

Итак, энтропия соответствует фазовому объему систем.

2. Рассмотрим систему из двух подсистем α и β . Тогда энтропия всей системы

$$S = -K \sum_{\alpha} \sum_{\beta} W_{\alpha\beta} = (\text{по теореме об умножении вероятностей}) =$$

$$= -K \sum_{\alpha} \sum_{\beta} W_{\alpha} W_{\beta} \cdot \ln W_{\alpha} W_{\beta} = -K \sum_{\alpha} \sum_{\beta} W_{\alpha} W_{\beta} (\ln W_{\alpha} + \ln W_{\beta}) =$$

$$= (\text{по условиям нормировки } \sum_{\alpha} W_{\alpha} = 1 \text{ и } \sum_{\beta} W_{\beta} = 1) =$$

$$= -K \left(\sum_{\beta} W_{\beta} \cdot \sum_{\alpha} W_{\alpha} \ln W_{\alpha} + \sum_{\alpha} W_{\alpha} \cdot \sum_{\beta} W_{\beta} \ln W_{\beta} \right) =$$

$$= -K \overline{\ln W_{\alpha}} - K \overline{\ln W_{\beta}} = S_1 + S_2 - \text{энтропия аддитивна.}$$

3. В статистической физике закон возрастания энтропии в замкнутой системе $\frac{dS}{dt} \geq 0$ ($dS \geq 0$ формулируется через изменение ФСР).

С течением времени вероятности различных микросостояний выравниваются. Энтропия монотонно возрастает, достигая максимума в состоянии равновесия.

Строгого и общего доказательства этого нет. Закон возрастания энтропии следует рассматривать как один из постулатов статистической физики. Противоречия между механической обратимостью и термодинамической необратимостью серьезнее, чем дает теорема Пуанкаре–Цермело. Рассмотрим основу решения вопроса – метод Больцмана.

Метод Больцмана

Этот метод применим к классу локально-равновесных систем. Допустим, что изучаемый объект можно разделить на две или более подсистемы. Объект неравновесен, равновесия между подсистемами нет, но каждая из них равновесна. Тогда энтропия всей системы равна (используем свойство аддитивности):

$$S = \sum_i S_i = K \sum_i \ln \Omega(E_i, N_i, \lambda_i) = K \ln \Omega ,$$

где $\Omega = \prod_i \Omega(E_i, N_i, \lambda_i)$.

Полученные значения S для локально-равновесных систем подобны полученным выше, а определение числа состояний Ω соответствует требованиям.

Микросостояния таких систем равновероятны, и взаимодействие между подсистемами проявляется в изменении Ω с течением времени в результате взаимодействия подсистем, перераспределения между ними энергии и частиц.

Движение частиц совершенно неупорядоченно, изменение параметров E , N , λ происходит беспорядочно. Всему этому соответствует набор микросостояний. Таких микроскопических состояний может быть не одно, и попадание системы в конкретное допускает толкование как случайное событие. Идея Больцмана

$$S = K \ln W_T,$$

где W_T – термодинамическая вероятность по Больцману $W_T = \Omega$ определяется числом микросостояний, через которые реализуется данное макросостояние.

Видим, что рост $S \Rightarrow$ рост Ω – уменьшение порядка, увеличение хаоса в микродвижении внутри системы. Здесь нет описания детальной эволюции системы, обозначены только тенденции. Отсюда идея флуктуаций, которые будут обсуждаться позднее.

Статистическое обоснование начал термодинамики

Третье начало термодинамики прямо следует из формулы $S = K \ln \Omega$. Охлаждение системы приводит к уменьшению ее энергии с результирующим выходом на основной уровень, $\Rightarrow \Omega = 1$, $\ln \Omega = 0$ и $S = 0$.

В целом статистическая физика и глубже, и шире термодинамики. Начала термодинамики можно получить методами статистической физики. Исходный пункт двух подходов совпадает – закон возрастания энтропии. Но в статистической физике существование внутренней энергии, теплообмена и свойства равновесных состояний, есть проявление движения и взаимодействия микрочастиц.

Обоснование первого и второго начал термодинамики дадим в виде вывода основного термодинамического равенства.

Рассмотрим множество состояний замкнутой равновесной системы с различными значениями энергии E , числа частиц N и внешних параметров λ . Равновесный процесс изображается некоторой кривой в пространстве точек E , N , λ . Изменение энтропии в этом процессе:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, \lambda} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T, N} d\lambda + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, \lambda} dN$$

Данное выражение совпадает с основным термодинамическим равенством, если принять

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, \lambda} ; \Lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T, N} ; \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, \lambda} .$$

Эти формулы следует рассматривать как статистические определения температуры, обобщенной силы и химического потенциала.

Величину $T \cdot dS \equiv \delta Q$ называем теплотой, $\Lambda d\lambda$ есть работа, энергия E имеет смысл внутренней энергии U системы.

$$\Rightarrow dU = \delta Q - \delta A + \mu dN .$$

Получили требуемое.

Каноническое распределение

Микроканоническое распределение – принципиальная основа статистической физики. В силу своего общего характера редко применяется на практике. Расчет с помощью этого распределения представляет термодинамические величины как функции E, N, λ . На практике интерес представляют уравнения состояния $L = L(T, N, \lambda)$, в которые входит температура. Переход от функции $L = L(E, N, \lambda) \rightarrow L(T, N, \lambda)$ возможен, но при наличии метода прямого определения (он предпочтителен).

Необходимое для этого распределение вероятности было также предложено Гиббсом

в 1901 году и называется каноническим распределением. Мы же вновь начнем с квантового случая.

Рассмотрим изолированную равновесную систему, состоящую из двух квазинезависимых подсистем: исследуемой системы и термостата. Считаем, что энергия изучаемой системы много меньше энергии всего комплекса $\varepsilon \ll E$. Число частиц и внешние параметры обеих частей считаются фиксированными. Энергия и квантовые состояния подсистем могут изменяться без нарушений равновесия системы в целом. При этом, в соответствии с определением термостата, его макросостояние изменяется настолько мало, что его температура постоянна, а его контакт с исследуемой системой поддерживает температуру и в ней постоянной.

Найдем вероятность пребывания системы в i -м квантовом состоянии W_i . При этом энергия исследуемой системы равна ε_i , а термостата $E - \varepsilon_i$. Очевидно, что эта вероятность определяется числом квантовых состояний с данной энергией $\Omega(E - \varepsilon_i)$ термостата. Действительно, микросостояния сложной системы равновероятны. Но большая их часть принадлежит по условию термостату. Рассматриваемому состоянию исследуемой системы с энергией ε_i соответствуют состояния термостата с энергией $E - \varepsilon_i$. Принимая число состояний

термостата за меру вероятности состояния исследуемой системы, мы получим некую приближенную формулу, выполняющуюся для макросистемы с точностью, превращающей практическую потребность (приближенную в отношении микроскопического распределения).

Итак,

$$W \sim \Omega(\varepsilon, n).$$

С учетом $\sum W = 1$ видим, что

$$W = \frac{\Omega_T(E-\varepsilon)}{\sum_i \Omega_T(E-\varepsilon)},$$

где сумма в знаменателе – полное число микросостояний термостата.

Для расчета числа микросостояний термостата используют следующий прием. Энтропия термостата

$$S_T = k \cdot \lg \Omega_T; \quad \Omega_T(E - \varepsilon) = e^{\frac{1}{k} S_T(E-\varepsilon)}.$$

Разложим экспоненту в ряд Тейлора. Учитывая $\varepsilon \ll E$, ограничимся первыми двумя членами разложения:

$$S_T(E - \varepsilon) = S_T(E) - \frac{\partial S_T}{\partial E} \varepsilon = S_T(E) - \frac{S_T}{T}.$$

В выводе используем статистическое определение температуры.

Тогда

$$W(\varepsilon, n) = \frac{e^{\frac{S(E)}{k}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{S(E)}{k}} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}.$$

Это и есть каноническое распределение, дающее вероятность нахождения системы в i -м квантовом состоянии.

Примечание. Дискретный квантовый спектр характеризует ограниченные квантовые системы. Так как реальная система ограничена, то мы получили выражения большой степени общности, но число квантовых состояний ограничено.

Каноническое распределение Гиббса обычно используют в виде распределения по энергиям. Вероятность, что система примет значение энергии ε , есть произведение числа различных квантовых состояний с энергиями $\varepsilon - \Omega(\varepsilon)$ на W :

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{Z}.$$

Свойства канонического распределения:

1. Каноническое распределение есть ФСР для равновесных систем с фиксированной температурой, числом частиц и внешними параметрами. Зависимость от температуры видна непосредственно, зависимость от числа частиц задается через число квантовых состояний и собственно их спектр.

2. В каноническом распределении два сомножителя: $\Omega(\varepsilon)$ и $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$. Первый, как правило, растет с увеличением энергии, так как увеличивается число доступных частицам квантовых

состояний. В результате функция $W(\varepsilon)$ имеет острый пик – это почти дельта-функция Дирака.

Для систем с большим числом частиц средняя энергия практически совпадает с наиболее вероятной.

Это верно не только для энергии, но и для любой функции энергии:

$$L(\varepsilon) = L(\varepsilon_{н.в.}) = L(\varepsilon).$$

Действительно,

$$\begin{aligned} L(\varepsilon) = L(\varepsilon) W(\varepsilon) &= \frac{\sum_{\varepsilon} L(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)} = \\ &= \frac{L(\varepsilon_{н.в.}) \Omega(\varepsilon_{н.в.}) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{н.в.}}{kT}\right) \Delta}{\Omega(\varepsilon_{н.в.}) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_{н.в.}}{kT}\right) \Delta} = L(\varepsilon_{н.в.}). \end{aligned}$$

С погрешностью, определяемой $1 / N$.

3. Рассмотрим систему, состоящую из двух квазинезависимых подсистем. Пусть энергия взаимодействия подсистем мала по сравнению с общей энергией системы. Тогда выполнение канонического распределения для каждой из подсистем влечет его выполнение для каждой из подсистем в целом. И наоборот, выполнение канонического распределения для системы будет означать его выполнение для каждой из подсистем в отдельности.

Действительно, пусть

$$W_1(\varepsilon_1) = \frac{1}{Z_1} \exp\left(\frac{-\varepsilon_1}{kT}\right) \Omega_1(\varepsilon_1);$$
$$W_2(\varepsilon_2) = \frac{1}{Z_2} \exp\left(\frac{-\varepsilon_2}{kT}\right) \Omega_2(\varepsilon_2).$$

По теореме умножения вероятностей, вероятность того, что система в целом имеет энергию ε (состоящую из ε_1 и ε_2), есть

$$W(\varepsilon) = W(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = W_1(\varepsilon_1)W_2(\varepsilon_2) =$$
$$\frac{\Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}\right)}{\sum_{\varepsilon_1} \sum_{\varepsilon_2} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}\right)} =$$
$$\frac{\Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}.$$

Что и требовалось доказать. Обратное утверждение очевидно ввиду возможности обратных вычислений.

Вычисление термодинамических параметров с использованием канонического распределения

Пусть требуется вычислить макроскопическую величину L . Ее микроскопический аналог теперь будем обозначать той же буквой. Пусть с микросостоянием связано значение L_i . Тогда

$$L = \sum_i L_i W_i = \frac{\sum_i L_i \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)}.$$

Если величина L является функцией энергии, то используем распределение по энергиям

$$L = \sum_i L_i W_i = \frac{\sum_i L(\varepsilon) \Omega(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}{\sum_i \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}.$$

Найдем внутреннюю энергию U :

$$U = \frac{\sum_\varepsilon \varepsilon \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}{\sum_\varepsilon \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}.$$

Используем математический прием

$$\sum_\varepsilon \varepsilon \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_\varepsilon \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right);$$

$$U = \frac{kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\sum_\varepsilon \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right))}{\sum_\varepsilon \Omega(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T};$$

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z ,$$

где Z – статистическая сумма.

Без вывода приведем выражения через статистическую сумму Z для свободной энергии F и энтропии S :

$$F = -kT \ln Z ;$$

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z .$$

В заключение проведем сравнение канонического и микроканонического распределений. Эти два распределения находятся во взаимно дополнительном отношении по температуре и энергии.

Каноническое распределение есть распределение с точно заданной температурой, но неопределенной энергией. При микроскопическом распределении строго фиксирована энергия и, очевидно, неопределенна температура. При этом связь E и T уже не выглядит раз и навсегда определенной.

Способы вычисления статистической суммы

Мы видим, что расчет той или иной термодинамической системы должен начинаться с вычисления статистической суммы. Как правило, точный расчет произвести не удастся, и используются приближенные методы.

Учитывая квазинепрерывность спектра макросистемы:

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \approx \int d\Omega \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Для коллектива N бесспиновых частиц, например

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{d\Gamma(\varepsilon)}{N! (2\pi\hbar)^{3N}};$$

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int d\Gamma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Для вычисления $d\Gamma$ используется классическая физика.

Считаем, что в элементе фазового объема $d\Gamma = dqdp$ с энергией $\varepsilon(p, q)$. Переходим к интегрированию по p и q :

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{kT}} dpdq.$$

Это приближенное выражение используется во многих приложениях статистической физики.

Классическое каноническое распределение

Классическая формула канонического распределения следует из квантовой. Вероятность того, что значение энергии попадет в интервал от ε до $\varepsilon + \Delta\varepsilon$:

$$\Delta W(\varepsilon) = \frac{\Delta\Omega(\varepsilon)\exp(-\frac{\varepsilon}{kT})}{\sum \Delta\Omega(\varepsilon)\exp(-\frac{\varepsilon}{kT})},$$

где $\Delta\Omega(\varepsilon)$ – число состояний, приходящихся на интервал энергии $\Delta\varepsilon$, а сумма берется по значениям энергий во всех интервалах $\Delta\varepsilon$.

Если каждый интервал настолько велик, что содержит много уровней энергии, и в то же время настолько мал, что в его пределах экспоненту допустимо считать постоянной величиной, то можно перейти к пределу $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$:

$$dW(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\Gamma(\varepsilon)}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\Gamma(\varepsilon)}.$$

Мы видим, что всегда $d\Omega(\varepsilon) = \text{const} \cdot d\Gamma(\varepsilon)$, подставляем и после сокращения получаем классическое выражение канонического распределения

$$dW(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon)}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon)}.$$

Это выражение можно записать в виде распределения по энергиям

$$\begin{aligned} dW(\varepsilon) &= p(\varepsilon) d\varepsilon; \\ p(\varepsilon) &= \frac{1}{I} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \frac{\partial \Gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}; \\ I &= \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{\partial \Gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Используя же обобщенные координаты и импульсы, вероятность попадания изображающей точки некоторого микросостояния системы в элемент объема фазового пространства $\partial\Gamma = dpdq$ запишем в виде

$$\begin{aligned} dW(q, p) &= \frac{1}{I} \exp\left(-\frac{\varepsilon(q, p)}{kT}\right) dpdq; \\ I &= \int \exp\left(-\frac{\varepsilon(q, p)}{kT}\right) dpdq. \end{aligned}$$

Величина I называется статистическим интегралом. Отметим, что в настоящее время трудоемкие расчеты статистических интегралов обычно заменяют приближенно статистическими суммами. Выражения для Z и I отличаются постоянным множителем. Учитывая ограниченную применимость всех классических соотношений, необходимо устанавливать критерий применимости (критерий вырождения).

Большое каноническое распределение

Для изучения макросистем с переменной энергией и числом частиц, но постоянными температурой и внешними параметрами применяется общий вид канонического распределения.

Рассмотрим комплекс, состоящий из исследуемой системы и термостата. Эта общая система считается термодинамически замкнутой, ее энергия E и число частиц N сохраняются.

Система в целом и обе ее подсистемы равновесны, но исследуемая система и термостат взаимодействуют, обмениваясь энергией и частицами. Внешние параметры всех тел постоянные, подсистемы квазинезависимы.

Пусть исследуемая система имеет энергию ε и число частиц n . Тогда энергия термостата равна $E_T = E - \varepsilon$, и он содержит $N_T = N - n$ частиц. Термостат велик $E_T \simeq E \gg \varepsilon$; $N_T \simeq N \gg n$, и его температура и химический потенциал μ , несмотря на взаимодействие с исследуемой системой, не изменяют своих значений.

Найдем вероятность того, что исследуемая система имеет энергию ε и число частиц n . Применяя микроканоническое распределение ко всему комплексу, получаем (Ω и Ω_T – число микросостояний системы и термостата):

$$W(\varepsilon) \sim \Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n).$$

Действительно, число частиц в системе изменяется, значит, число ее микросостояний Ω изменяется, следовательно, вероятность $W(\varepsilon)$ должна от этого зависеть. Несмотря на постоянство температуры, вероятность определяется не только числом состояний термостата, но (благодаря $T = \text{const}$) и общим числом состояний, которое определено для ε , так как изменение энергии с числом частиц (химический потенциал) здесь учтено.

Сумма

$$\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)$$

дает полное число микросостояний комплекса.

Тогда

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)}.$$

Число микросостояний термостата выразим через его энтропию

$$\Omega_T(E - \varepsilon, N - n) = \exp\left(\frac{1}{k} S_T(E - \varepsilon, N - n)\right).$$

Разложим функцию $S_T(E - \varepsilon, N - n)$ в двойной ряд по степеням переменной ε и n с точностью до линейных членов:

$$S_T(E - \varepsilon, N - n) = S_T(E, N) - \frac{\partial S_T}{\partial E} \varepsilon - \frac{\partial S_T}{\partial N} n.$$

Ранее мы получили формулы

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_T}{\partial E} &= \frac{1}{T} \frac{\partial S_T}{\partial E} = -\frac{\mu}{T} S_T(E - \varepsilon, N - n) = \\ &= S_T(E, N) - \frac{1}{T} \varepsilon + \frac{\mu}{T} n; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W(\varepsilon, n) &= \frac{\Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{S(E, N)}{k}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot e^{\frac{\mu n}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{S(E, N)}{k}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot e^{\frac{\mu n}{kT}}} = \\
 &= \frac{\Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}.
 \end{aligned}$$

Это так называемое большое каноническое распределение.

$$W = \frac{\Omega(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{Z};$$

$$\Sigma = \sum \Omega(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}};$$

$$W \sim \Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n);$$

$$W = \frac{\Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)};$$

$$\Omega_T(E - \varepsilon, N - n) = \frac{1}{k} S_T(E - \varepsilon, N - n);$$

$$S_T(E - \varepsilon, N - n) = S_T(E, N) - \frac{\partial S_T}{\partial E} \varepsilon - \frac{\partial S_T}{\partial N} n;$$

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}.$$

Большое каноническое распределение является обобщением обычного канонического распределения на системы с переменным числом частиц. С термодинамической точки зрения, как мы это видели в первой части нашего курса, находящаяся в тепловом и диффузионном равновесии

с термостатом исследуемая система имеет постоянную температуру T и химический потенциал μ (условия равновесия). Эти же параметры определяют систему и в статистическом смысле. От них зависит большое каноническое распределение, а значит, средние значения физических величин.

Запишем большое каноническое распределение в виде

$$W(\varepsilon, n) = \frac{1}{\phi} \Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}},$$

где $\phi = \sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \cdot \exp\left(\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}\right)$ – большая статистическая сумма.

Видим, что дифференцирование Φ по μ дает

$$kT \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \mu} = \sum_{\varepsilon} \sum_n n \Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}},$$

тогда среднее число частиц в исследуемой системе ($\bar{n} \equiv N$ уже не N комплекса)

$$N = \bar{n} = \sum_{\varepsilon} \sum_n n \cdot W(\varepsilon, n) = \frac{1}{\phi} \sum_{\varepsilon} \sum_n n \Omega(\varepsilon, n) \cdot e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} = kT \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \phi.$$

Совмещая с ранее доказанным, для внутренней энергии U получаем

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \phi + \mu \bar{n}.$$

Канонические распределения – основной инструмент статистической физики. Теперь мы можем приступить к анализу конкретных физических систем.

**Максвелл–Больцмановский
одноатомный газ. Классический
идеальный одноатомный газ.
Вычисление статистической суммы**

Начнем с простейшего случая классического идеального газа, когда все вычисления удастся провести в полном объеме. Воспользуемся полуклассической формулой

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int \exp\left(-\frac{\varepsilon(q, p)}{kT}\right) dq dp$$

В качестве обобщенных координат выбираем обычные декартовы всех N частиц системы $(x, y, z)_i; i = 1 \dots N$. Энергия газа

$$\varepsilon(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i$$

есть сумма кинетических энергий всех частиц.

Тогда

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \exp\left(\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i\right) \cdot \prod_{j=1}^N (d_x d_y d_z dp_x dp_y dp_z)$$

Определим пределы интегрирования. Изменение координат ограничено размерами сосуда V , в котором находится рассматриваемый газ. По им-

пульсам же предел (поскольку подинтегральная функция быстро убывает с ростом импульса) можно принять $\pm\infty$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{j=1}^N \int_V (dx dy dz)_j \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(p_x^2 p_y^2 p_z^2)}{2mkT}} \cdot (dp_x dp_y dp_z)_j = \\ &= (\text{экспонента суммы преобразуется в произведе-} \\ &\quad \text{ние экспонент}) = \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(p_x^2 p_y^2 p_z^2)}{2mkT}} \cdot dp_x dp_y dp_z \right)^N = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(p^2)}{2mkT}} \cdot dp \right)^{3N} = \\ &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} \cdot dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}}{(4\pi^2 \hbar^2)^{\frac{3N}{2}}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

Основные термодинамические функции и уравнение состояния идеального газа

В случае больших N для факториала справедлива приближенная формула Стирлинга

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (N > 10^3)$$

Тогда

$$\begin{aligned} Z &= \left(\frac{Ve}{N}\right)^N \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}, \\ \Rightarrow \ln Z &\cong N \cdot \ln\left(\frac{Ve}{N}\right) \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow U &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = kT^2 N \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{Ve}{N} \cdot \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \\ &= kNT^2 \frac{\frac{Ve}{N} \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{3}{2} T^{\frac{1}{2}}}{\frac{Ve}{N} \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{2} kNT \equiv \frac{3}{2} NkT \end{aligned}$$

Калорическое уравнение состояния идеального газа

$$F = -kT \ln Z \equiv -kNT \ln \left(\frac{Ve}{N} \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$

Согласно свойствам свободной энергии

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = kNT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{Ve}{N} \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) = \\ &= kNT \frac{\frac{e}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}}{V \frac{e}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{kNT}{V} = \frac{\nu R \cdot T}{V}, \end{aligned}$$

где $\nu = \frac{N}{N_A}$;

$R = kN_A$, N_A – число Авогадро.

Мы получили уравнение Менделеева-Клапейрона

$$S = \frac{U}{T} + k \ln z = \frac{3}{2} Nk + kN \ln \left(\frac{Ve}{N} \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$

При $T \rightarrow 0 \ln(\dots) \rightarrow \ln(0) \Rightarrow S \rightarrow -\infty$. Это противоречит третьему началу термодинамики.

Первое указание на неприменимость классической статистической физики в области низких температур. В целом видим, что в термодинамике и статистической физике под идеальным газом понимают одну и ту же систему, описываемую уравнением Менделеева–Клапейрона.

Распределение Максвелла–Больцмана

Энергия идеального газа складывается из кинетических энергий отдельных частиц. Механическое движение одной молекулы никак не связано с состояниями других молекул. Пределы изменения ее координат и импульсов ограничены только размерами сосуда и энергией газовой системы. Следовательно, каждую молекулу можно рассматривать как квазинезависимую подсистему, а все остальные образуют термостат.

Принимаем к такой подсистеме каноническое распределение Гиббса. Энергия молекулы есть

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) \quad (\text{внешнее поле}) \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dW = dW(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \\ dW = \frac{1}{I} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U(x, y, z)}{kT}\right) \cdot dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ I = \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U(x, y, z)}{kT}\right) \cdot dx dy dz dp_x dp_y dp_z \end{array} \right.$$

Эти соотношения называются распределением Максвелла–Больцмана. Данное распределение может быть представлено в виде произведения двух распределений вероятности:

1) распределение Максвелла по импульсам

$$dW(p_x p_y p_z) = \frac{1}{A} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \cdot dp_x dp_y dp_z$$

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 p_y^2 p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z ;$$

2) распределение Больцмана по координатам

$$dW(x, y, z) = \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz$$

$$B = \iiint_V \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz.$$

С физической точки зрения, возможность разделения связана с представлением классической энергии как суммы кинетической (зависит только от импульса) и потенциальной (только от координат). А при хаотическом движении молекул их положение в пространстве никак не связано с величиной и направлением импульсов.

Распределение Максвелла

Распределение Максвелла универсально, то есть его вид не зависит ни от сорта частиц, ни от действующих полей. Параметрами распределения являются только температура и масса частиц. Распределение Максвелла выполняется и для не-

идеального классического газа в силу $\varepsilon = \frac{P^2}{2m}$.

С помощью известного интеграла $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} \cdot dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ легко получаем $A = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$.

Элемент объема импульсного пространства

$$dp_x dp_y dp_z \Rightarrow 4\pi P^2 dP \Rightarrow dW(P) = \frac{4\pi P^2}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{P^2}{2mkT}}$$

$$\text{Или } f(P) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{P^2}{2mkT}} P^2$$

Вывод распределения Максвелла на основе законов статистической физики согласуется с молекулярно-кинетической теорией.

Распределение Больцмана

Если внешнее поле отсутствует ($U(x, y, z) = 0$), то $B = V$ и

$$dW(x, y, z) = \frac{1}{V} dx dy dz$$

Как и следовало ожидать, все положения частиц в пространстве равновероятны.

В общем случае вид распределения зависит от того, какое именно поле действует на газ. В однородном поле тяготения вблизи поверхности Земли

$$U = mgh \equiv mgZ \text{ и } dW(Z) = \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{mgZ}{kT}\right) dZ,$$

где

$$B = \int_0^H \exp\left(-\frac{mgZ}{kT}\right) dZ = -\frac{kT}{mg} \left(e^{-\frac{mgH}{kT}} - e^0\right) = \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}\right).$$

Плотность частиц меняется с высотой пропорционально плотности вероятности, следовательно,

$$n(Z) = n(0) e^{-\frac{mgZ}{kT}}.$$

При заданной температуре давление пропорционально плотности. Отсюда барометрическая формула

$$P(Z) = P(0) e^{-\frac{mgZ}{kT}}.$$

Качественно барометрическая формула верно передает падение давления с высотой. Но реальная атмосфера не равновесна, и действительный ход изменения давления с высотой значительно сложнее.

Квантовые идеальные газы. Распределение Ферми и Бозе

Фактически мы будем использовать модель идеального газа, но с существенной оговоркой. Движение частиц подчиняется законам квантовой механики.

На первый взгляд, для этого нет каких-либо препятствий. Квантовые канонические распределения нами установлены, дискретность квантовых состояний и уравнение энергии учтены. Но возникают трудности с вычислением числа уравнений энергии $\Omega(\varepsilon)$. Известный классический подход здесь заведомо не годится – движение полностью квантовое. И одним лишь введением множителя $N!$ не учитываются эффекты квантовой тождественности частиц.

Квантовые микрочастицы совершенно неотличимы по своим свойствам. Два состояния системы, различающиеся только перестановкой частиц (по допустимым для них квантовым состояниям), оказываются совпадающими. Их необходимо рассматривать как одно и то же состояние. Мы не можем конкретизировать – к какой именно частице относится тот или другой набор квантовых чисел. Можно говорить лишь о среднем числе частиц в квантовом состоянии. Но именно вопрос о числе частиц в состоянии и разделяет квантовые частицы на два вида – фермионы и бозоны.

Взаимное влияние частиц друг на друга путем обменного взаимодействия запрещает двум фермионам одного сорта находиться в одном квантовом состоянии – принцип Паули. Бозоны, напротив, имеют свойство скапливаться в одном и том же состоянии.

При изучении квантового газа невозможно применить квантовое распределение к одной частице. Для бозонов вообще минимальной квазинезависимой системой может быть лишь совокупность всех частиц, находящихся в одном и том же состоянии.

Вывод распределений Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна

Равновесное состояние квантового газа будет полностью задано, если будут определены значения чисел \bar{N}_α , определяющие среднее число частиц в каждом α -одночастичном по сути квантовой механики состоянии. Подчеркнем, речь идет о средних значениях количества частиц в определенном квантовом состоянии, которое все время изменяется вследствие хаотического внутреннего движения в квантовой макросистеме.

Введем квазинезависимую подсистему, состоящую из всех частиц, находящихся в α -состоянии. Считаем, что температура и химический потенциал комплекса, в котором роль термо-

стата играют все остальные состояния, заданы. Применим большое каноническое распределение. Для большой статистической суммы и среднего числа частиц имеем

$$\bar{N}_\alpha = kT \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \mu}$$

$$\Phi = \sum_{E_\alpha} \sum_{N_\alpha} \Omega_\alpha(E_\alpha, N_\alpha) \cdot \exp\left(\frac{\mu N_\alpha - E_\alpha}{kT}\right)$$

Все частицы в α -квантовом состоянии имеют одну и ту же энергию $\varepsilon_\alpha \Rightarrow \alpha \Rightarrow N_\alpha \varepsilon_\alpha$, следовательно, двойная сумма Φ превращается в однократную:

$$\Phi = \sum_{N_\alpha} \Omega_\alpha(N_\alpha) \cdot \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} N_\alpha\right)$$

Мы рассматриваем одно квантовое состояние, безразлично в силу тождественности частиц, сколько частиц (N_α) его образуют $\Rightarrow \Omega_\alpha(N_\alpha) = 1$. Тогда

$$\Phi = \sum_{N_\alpha} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} N_\alpha\right)$$

Пусть газ составляют фермионы. Тогда N_α может принимать только два значения: 0 и 1.

Тогда

$$\Phi = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}\right)$$

Получаем

$$\bar{N}_\alpha = kT \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \mu} = kT \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} \cdot \frac{1}{kT}}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} N_\alpha\right) + 1} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} + 1} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{N}_\alpha \equiv f_F = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}.$$

Полученное выражение называют распределением Ферми–Дирака.

Число бозонов в одном квантовом состоянии ничем не ограничено $N_\alpha = 0, 1, 2, \dots, N$. Верхний предел при суммировании можно положить равным бесконечности. Бозоны – полевая форма материи.

$$\Phi = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \left(\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}\right) \right)^{N_\alpha}.$$

Геометрическая прогрессия с $q = e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}$.

$$\Rightarrow \Phi = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}},$$

при условии (ε_α) , что $\mu \leq 0$. Отсюда

$$\bar{N}_\alpha = kT \frac{\frac{1}{kT} e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} - 1}.$$

$$\bar{N}_\alpha \equiv f_B = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}.$$

Полученное выражение называют распределением Бозе–Эйнштейна.

Отметим, что начало отсчета энергии ведется от основного квантового состояния $\varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_\alpha > 0$.

Распределение квантовых частиц по энергиям. Полная функция распределения

В конкретных расчетах часто используют тот факт, что уровни энергии квазинепрерывны. Допустим, что в интервале энергии от ε до $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ имеется много квантовых уровней. Их число обозначим $\Delta\Omega(\varepsilon)$. Если интервал $\Delta\varepsilon$ достаточно мал, то в его пределах можно принять для любого состояния α : $\mu < 0$, то есть прибытие новых частиц уменьшает энергию системы. Это свойство бозонов скапливаться.

$$\bar{N}_\alpha = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1}.$$

Здесь выбор знака соответствует выбору типа частиц. Тогда число частиц $\Delta N(\varepsilon)$, у которых значение энергии попадает в интервал $\Delta\varepsilon$:

$$\Delta N(\varepsilon) = \frac{\Delta\Omega(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} \equiv \bar{N} \Delta\Omega(\varepsilon).$$

Переходя к пределу,

$$dN(\varepsilon) = \frac{\Delta\Omega(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right) \pm 1}.$$

При анализе частиц в фазовом пространстве мы показали, что $\Delta\Omega(\varepsilon)$ можно представить в виде $g(\varepsilon)d\varepsilon$, где $g(\varepsilon)$ – число состояний в бесконечно малом интервале энергии. Тогда полная функция распределения

$$dN(\varepsilon) = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon,$$

где $f(\varepsilon)$ – какая-либо функция распределения;

$g(\varepsilon)$ – плотность состояний.

Определение $g(\varepsilon)$ будет важной задачей. Отметим, что плотность состояний может быть функцией других величин, например импульса.

Распределение Больцмана. Критерий вырождения

При выполнении неравенства $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ распределения Ферми и Бозе совпадают

$$\bar{N}_\alpha = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \equiv f_{\text{Бол}}.$$

Это распределение называют распределением Больцмана для квантового идеального газа. Видим, что

$$dN(\varepsilon) \sim e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Формула имеет вид классических распределений. Видим, что формула $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ фактически есть

критерий применимости классической статистической физики.

Распределение Больцмана является квантовым аналогом распределения Максвелла. Его используют, когда уже применима классическая физика, но нужно явно подчеркнуть дискретность уровней энергии и квантовых состояний.

Условие $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ фактически означает, что \bar{N}_α невелико. По сути, \bar{N}_α характеризует частоту встреч частиц, то есть их попадание в одно состояние (или достаточно близкие). Предположим, что на N частиц приходится Ω состояний. Это различные состояния, в каждом из них могут быть частицы. Мерой частоты встреч частиц, очевидно, является $\frac{N}{\Omega}$.

Микрочастицы будут встречаться редко, если $\frac{N}{\Omega} \ll 1$. В этом случае число вакантных состояний намного больше, чем число микрочастиц. В этих условиях специфика фермионов или бозонов проявляться, очевидно, не будет, так как в распоряжении каждой микрочастицы множество свободных состояний. Следовательно, свойства коллектива частиц не будут зависеть от специфики составляющих его частиц. Такие системы называют невырожденными, а условие $\frac{N}{\Omega} \ll 1$ — условием невырожденности.

Если же число состояний Ω сравнимо с числом частиц N ($\frac{N}{\Omega} \approx 1$), то это критерий вырождения. Такие системы называют вырожденными. Здесь вопрос о способе заселения состояния (вместе или поодиночке) актуален.

Физическая статистика невырожденных систем – классическая статистика.

Физическая статистика, изучающая свойства вырожденных систем, называется квантовой статистикой. Здесь различают статистику Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна.

Ферми-газ

Ферми-газ – это одна из модельных систем физики твёрдого тела, применяемая к описанию электронов в твёрдых телах. Разумеется, электроны не единственная ферми-система. С другой стороны, ряд явлений не описывается моделью газа, и существует теория ферми-жидкости. Поведение электронного ферми-газа рассмотрим на примере электронов в металлах.

Плотность состояний

Представим элемент фазового пространства $\Delta\Gamma = dx dy dz$ как $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_v \Delta\Gamma_p$.

Для свободных частиц $\Delta\Gamma_v$ равен объёму V , в котором движется эта частица. Из соотношения

неопределенностей Гейзенберга следует, что $\Delta\Gamma_v = h^3$. Реальным состояниям квантовой системы отвечает определенный объем фазового пространства, которое само разбито на элементарные ячейки. Видим, что для свободной квантовой частицы $\Delta\Gamma_p = \frac{h^3}{v}$.

Рассмотрим сферу радиуса P в подпространстве импульсов частиц. Тогда число состояний частиц с импульсами в интервале от P до $P + dP$ определяется отношением объема сферического слоя к $\Delta\Gamma_p$:

$$\frac{(2S+1)4\pi P^2 \cdot dP}{\Delta\Gamma_p} = \frac{(2S+1)}{h^3} \cdot 4\pi P^2 \cdot V \cdot dP.$$

Перейдем к другим переменным: ε – энергия частицы, $P = \sqrt{2m\varepsilon}$

$$dP = \frac{1}{2}\sqrt{2m} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon = \sqrt{\frac{m}{4\varepsilon}} \cdot d\varepsilon$$

число состояний на интервале $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ есть $d\Omega(\varepsilon)$:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{(2S+1)}{h^3} \cdot 4\pi \cdot 2m\varepsilon \cdot \sqrt{\frac{2m}{4\varepsilon}} \cdot V \cdot d\varepsilon = \frac{(2S+1)V}{h^3} \cdot 2\pi \cdot (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon.$$

Для электронного газа $S = 1/2 \rightarrow 2S + 1$.
Отсюда

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon.$$

Отметим, что фактически речь идет об эффективной массе электрона.

Мы видим, что число состояний растет как корень из энергии. Увеличение числа состояний отражает применимость квантовой статистики.

Критерий вырождения ферми-газа

Интегрируя в пределах от 0 до E, найдем число состояний Ω в этом интервале:

$$\Omega = \int_0^E g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^E \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot (\varepsilon)^{1/2} \cdot$$

$$d\varepsilon = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2}{3} E^{3/2}.$$

Для свободной частицы $E = \frac{3}{2} kT \rightarrow$

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2} kT\right)^{3/2} = \frac{8\pi V}{3 h^3} (3mkT)^{3/2} = \\ &= \frac{8}{3} \pi V \left(\frac{3mkT}{h^3}\right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Учитывая, что $N/V \equiv n$, получаем

$$\frac{N}{\Omega} = \frac{3n}{8\pi} \left(\frac{h^2}{3mkT}\right)^{-3/2} \approx 1.$$

Теперь критерий вырождения имеет характер расчетной формулы.

Для электронов в металле $n \sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$. Температура получается $\sim 10^5 \text{ К}$, это за пределами реальных условий. Таким образом, электронный газ в металлах всегда вырожден и описывается статистикой Ферми–Дирака.

Вырожденный газ фермионов

Введем определения. Распределение Ферми–Дирака имеет вид

$$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \equiv \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1},$$

где μ – химический потенциал вырожденно-го газа фермионов. В этом случае для него существует специальное название – энергия Ферми $E_F \equiv \mu$.

Видим, что при $\varepsilon = \mu$, $e^0 = 1 \rightarrow f_F = \frac{1}{2}$.

Энергетический уровень с энергией Ферми – уровень Ферми – это уровень, вероятность заполнения которого равна $\frac{1}{2}$. В квантовой статистике химический потенциал имеет простой физический смысл.

Рассмотрим важный пример электронов в металле. Для свободных электронов металл является своего рода потенциальной ямой, выход из которой потребует затрат энергии (работы) на преодоление сил связи (работа выхода, например фотоэффект). Пусть температура $T = 0$ К, по сравнению с температурой вырождения это приближение охватывает реальный диапазон температур. Возможны два случая (рис. 2).

Если $\varepsilon < E_F$, $e^{\frac{\varepsilon-E_F}{kT}} \rightarrow e^{-\infty} \rightarrow 0 \rightarrow f_F \rightarrow 1$.

Если $\varepsilon > E_F$, $e^{\frac{\varepsilon-E_F}{kT}} \rightarrow e^{\infty} \rightarrow \infty \rightarrow f_F \rightarrow 0$.

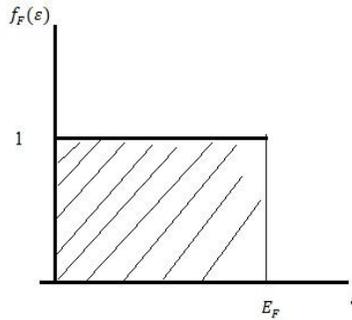


Рис. 2. Функция статистического распределения Ферми–Дирака для $T = 0$ К

Итоговое распределение имеет вид

$$f_F(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < E_F \\ 0, & \varepsilon > E_F \end{cases}$$

Функция обрывается при значениях $\varepsilon = E_F$.

Составим схему энергетических уровней металла при $T = 0$ К (рис. 3). Горизонтальные линии изображают квантовые состояния электронного газа в металлах. Согласно принципу Паули на каждом уровне находятся по два электрона с противоположно направленными спинами. Если всего N электронов, то последний заполненный уровень $N/2$. Это и есть по своему определению уровень Ферми. Он соответствует энергии Ферми E_F , то есть максимальной кинетической энергии, которой могут обладать электроны в металле при $T = 0$ К.

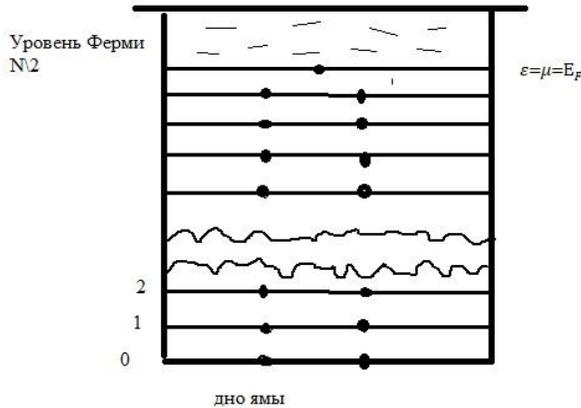


Рис. 3. Схема энергетических уровней в металле при $T = 0 \text{ К}$

Итак, при $T = 0 \text{ К}$ все состояния с энергией $\varepsilon < E_F$ заняты электронами, а состояния с $\varepsilon > E_F$ свободны.

Отметим, мы понимаем, что речь идёт о средних числах заполнения. Обменные взаимодействия постоянно меняют конкретные электроны на конкретном уровне.

Энергетические уровни электронного газа не эквидистантны $g(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$. Полная функция распределения вида

$$dN = f(\varepsilon) \cdot g(\varepsilon) d\varepsilon$$

принимает следующий вид (рис. 4):

$$dN = \begin{cases} \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon, & \varepsilon < E_F \\ 0, & \varepsilon > E_F \end{cases}$$

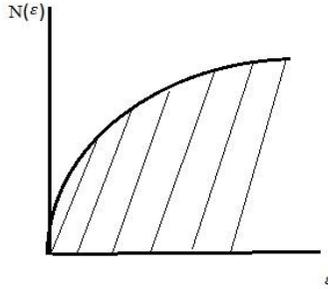


Рис. 4. График зависимости полной функции распределения от энергии

На графике заштрихована область занятых состояний. Знание полной функции распределения позволяет найти величину энергии Ферми. Действительно, полное число частиц с энергиями в интервале от 0 до E_F и есть N .

Случай, когда $N = \Omega$, соответствует сильно-му вырождению.

$$N = \int_0^{E_F} \varepsilon \cdot dN(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \int_0^{E_F} \varepsilon^{3/2} \cdot$$

$$d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot \frac{2}{3} \cdot (2mE_F)^{3/2},$$

$$n = \frac{N}{V} \rightarrow \frac{3n}{8\pi} = \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot E_F^{3/2} \rightarrow E_F = \frac{h^2}{2m} \frac{3n^{2/3}}{8\pi}.$$

Таким образом, уровень Ферми определяется постоянными величинами и концентрацией электронов.

Внутренняя энергия ферми-газа U определяется через E_F :

$$U = \int_0^{E_F} \varepsilon \cdot dN(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \int_0^{E_F} \varepsilon^{3/2} \cdot d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{5} (E_F)^{5/2} = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{5} (E_F)^{3/2} \cdot E_F = N \cdot \frac{3}{5} E_F.$$

Тогда средняя энергия $\varepsilon \equiv \frac{U}{N} = \frac{3}{5} E_F$. Зная энергию Ферми, можно определить максимальную $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$ и среднюю $v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{2E_v}{m}}$ скорости движения свободных электронов. Также вводят температуру Ферми $T_F = \frac{E_F}{K}$. Мы видим, что число состояний Ω и число частиц N определяются идентичными выражениями. Действительно, полное число состояний мы нашли, интегрируя именно до E_F . Поэтому за температуру вырождения принимаем именно температуру Ферми T_F .

Приведем в таблице пример величин параметров ферми-газа.

Металл	$E_F, \text{эВ}$	$E_{0,\text{эВ}}$	$v_F, 10^6 \frac{\text{M}}{\text{c}}$	$v_{\text{KB}}, 10^6 \frac{\text{M}}{\text{c}}$	$T_F, 10^4 \text{K}$
Na	3,12	1,9	1,1	0,85	3,7
Cu	7,1	4,3	1,6	1,25	8,2
Ag	5,5	3,3	1,4	1,1	6,4

Видим, что температура Ферми, вырождения ферми-газа электронов очень велика

$$T_F = \frac{h^3}{2mk} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}.$$

Но если газ составлен из тяжелых частиц, поскольку масса одного нуклона почти в 2000 раз больше массы электрона, то температура вырождения составляет максимум десятки кельвинов, когда все газы, кроме гелия, ожижены. В действительности и гелий, который имеет 4 нуклона, вполне вписывается в ряд. Поэтому в реальных условиях к газам обычных молекул применима классическая статистика.

Мы рассмотрели ферми-газ при $T = 0$ К. Частицы в состояниях с $\varepsilon > E_F$ не участвуют фактически в тепловом движении. Переходы на соседние, уже занятые уровни, для них запрещены. Выходы на свободные уровни выше E_F для большинства электронов маловероятны. Но давление такого ферми-газа велико, о чем свидетельствует высокое значение средней энергии E_0 , которая того же порядка, что и энергия Ферми. Для вычисления энергии Ферми в предположении, что каждый атом отдал один электрон, достаточно знать плотность металла. Рассмотрим влияние конечной температуры $T \ll T_F$.

Влияние температуры на распределение Ферми–Дирака

С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению и переходят на более высокие энергетические уровни, что изменя-

ет их исходное распределение по состояниям (рис. 5). Реально энергия kT значительно меньше уровня Ферми, и тепловому возбуждению подвергаются лишь электроны непосредственно вблизи уровня Ферми в узкой полосе шириной kT . Электроны более глубоких уровней останутся практически не затронутыми.

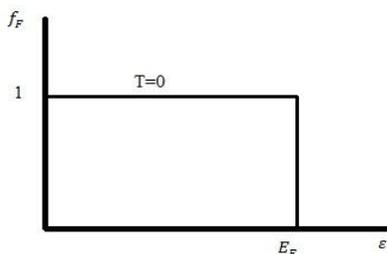


Рис. 5. Исходная функция статистического распределения Ферми–Дирака для $T = 0$ К

Повышение температуры вызывает размытие распределения на глубину kT и появление так называемого «хвоста» распределения (рис. 6).

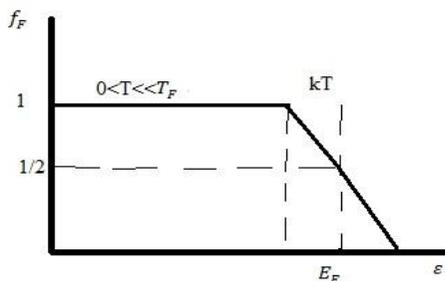


Рис. 6. Влияние температуры на распределение Ферми–Дирака

Чем выше температура, тем более существенно изменение формы распределения. Действительно, при $T \rightarrow T_F$ распределение Ферми–Дирака должно перейти в классическое. Итак, в тепловых и кинетических явлениях участвует лишь малое число электронов.

Примечание: сферу в пространстве импульсов называют ферми-сферой, в общем случае поверхностью Ферми.

Бозе-газ

Функция статистического распределения бозонов – распределение Бозе–Эйнштейна – имеет вид

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}.$$

Для этих частиц нет ограничений на их число в одном состоянии. Примем, что

$g(\varepsilon) = a \cdot V \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$, согласно результатам нашего рассмотрения числа состояний частицы в фазовом пространстве, не уточняя вид коэффициента a . Здесь V – объем, в котором движется частица, ε – ее энергия. Для бозонного газа число частиц

$$N = \int_0^{\infty} \frac{aV\sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1},$$

где $\mu \leq 0$ (иначе при $\varepsilon = \mu$ имеем расходящийся интеграл, что лишено физического смысла),

а предел ∞ соответствует условию теоретически неограниченной энергии бозона.

Конденсация Бозе–Эйнштейна

Будем уменьшать температуру T , оставляя постоянными V и N . Тогда знаменатель дроби в показателе экспоненты убывает. Поскольку определяющий N интеграл должен сохранять свое значение, то числитель этой дроби тоже должен уменьшаться. Это может происходить только за счёт уменьшения химического потенциала при охлаждении бозе-газа. Самое большое значение μ достигается при некотором значении температуры T_0 и составляет $\mu = 0$. Тогда формула для N принимает вид

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = \\ = aV(kT_0)^{3/2} \cdot I,$$

произведена замена переменной на $x = \frac{\varepsilon}{kT_0}$,

где $I = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} \approx 2,31$.

Отсюда можно определить температуру вырождения T_0 . За исключением гелия, температура T_0 для обычных газов существенно ниже температуры их обычной конденсации. Для таких систем состояние с $\mu = 0$ недостижимо за обсуждаемым ниже исключением.

При $T < T_0$ $\mu = 0$. Следовательно, число частиц в каждом состоянии

$$\overline{N}_\alpha = \frac{1}{\frac{\varepsilon_\alpha}{e^{\pi T}} - 1} = f_B$$

При $T \rightarrow 0$ $\overline{N}_\alpha \rightarrow 0$. Однако по условию N сохраняется. При этом частицы покидают все состояния и скапливаются на самом низшем, основном, энергетическом состоянии с $\varepsilon_\alpha = 0$. Но часть из них обладает ненулевой энергией:

$$N^* = av(kT)^{3/2} \cdot I; T < T_0; N^* < N.$$

Это явление называется конденсацией Бозе–Эйнштейна, а система частиц – бозе-конденсатом. Формально в состоянии с

$$\varepsilon = 0 \quad (e^0 - 1 = 1 - 1 = 0 \Rightarrow \overline{N}_0 \rightarrow \infty)$$

может быть бесконечно много частиц. Данное явление впервые было описано в 20-е годы 20 века.

Равенство $\mu = 0$ означает, что число частиц бозе-газа может изменяться без изменения его энергетического состояния.

Прибавление и убавление частиц – это излучение и поглощение. Именно так в статистической физике представляют полевую форму материи. Долгое время это и было задачей теории. Но представления о бозе-конденсации были привлечены

для объяснения явлений сверхтекучести (30-е годы) и сверхпроводимости (50-е годы 20 века) металлов. Действительно, обратный переход частицы из основного состояния в первое возбужденное требует затрат конечного некоторого количества энергии. Если величина kT меньше интервала энергии между этими уровнями (энергетическая щель), то большая часть частиц так и остается в основном энергетическом состоянии. Они не могут изменить свое квантовое состояние и не участвуют в хаотическом тепловом движении.

Отметим, что термин «конденсация» в данном случае условен. Частицы скапливаются в квантовом состоянии, а не в каком-либо месте обычного физического пространства, где их распределение остается неизменным. Перемещения в обычном пространстве частиц бозе-конденсата: сверхток в сверхпроводнике; формирование экситонных капель в полупроводнике; электромагнитное излучение.

Электромагнитное излучение как фотонный газ

По современным представлениям микрочастицы есть возбуждения соответствующих квантовых полей. Кванты возбуждения электромагнитного поля называются фотонами.

Фотоны имеют нулевую массу, движутся постоянно со скоростью C , имеют энергию $\varepsilon = h\nu$ и импульс $p = \frac{\varepsilon}{C}$. При излучении или поглощении фотона момент импульса атомной системы изменяется на постоянную Планка. Фотоны имеют целочисленный спин. Это бозоны со спином 1. Спин фотона может быть направлен вдоль или против направления вектора его импульса \vec{p} . Фотону сопоставляется монохроматическая плоская электромагнитная волна с частотой $\nu = \frac{\varepsilon}{h}$, волновым вектором $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\pi}$ и двумя поляризациями согласно возможным направлениям спина фотона. Электромагнитное излучение представляют как совокупность множества фотонов.

В макроскопических наблюдениях обычный газ, состоящий из множества отдельных молекул, проявляет себя как сплошная среда с определенной плотностью, давлением и другими характеристиками в каждой точке. Ее макропараметры могут быть рассчитаны методами статистической физики.

Соответственно, и коллектив множества фотонов проявит себя в макроскопических наблюдениях как классическое электромагнитное поле, характеризуемое векторами E и H . Это другой,

полевой, вид материи (по отношению к веществу). Но статистический метод расчета его характеристик, по существу, тот же.

Газ фотонов является идеальным, они не взаимодействуют друг с другом. Столкновений нет. Поэтому равновесие в такой системе устанавливается особым образом. Излучение считается ограниченным в пространстве некоей полостью. Вещество стенок полости непрерывно излучает и поглощает фотоны, так что их общее число не сохраняется. Равновесие наступает, когда стенка поглощает и излучает в среднем столько же фотонов каждого сорта. При этом внутри данного объема устанавливается распределение фотонов по квантовым состояниям. Среднее число частиц в каждом состоянии остается неизменным, в среднем постоянно и общее количество частиц. Это параметры макроскопического состояния равновесного излучения.

Равновесный фотонный газ описывается термодинамическими параметрами, как и газовая система. Он имеет определенный объем, внутреннюю энергию, температуру (равную температуре стенок), давление, энтропию и т. д.

Мы рассмотрели основные идеи квантовой теории света, теории электромагнитного поля. Но необходимо выяснить, что именно представляет собой идеальный бозе-газ фотонов. Его способность без затруднений обмениваться частицами со

стенками полости (не столкновение, а поглощение и переизлучение фотона) уже указывает на значение его химического потенциала μ .

Суммарное число фотонов внутри полости хаотически меняется (микроскопический переход), постоянно оно только в среднем (макропараметр). Следовательно, N в условиях равновесия постоянно. В переменных T , V и N характеристической функцией является свободная энергия F , которая имеет минимум в равновесии $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0$. Но

$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \equiv \mu$. Следовательно, химический потенциал равновесного излучения всегда равен нулю. Это следствие того, что фотоны не сохраняются.

Для бозонов $\mu = 0$ – наибольшие возможные значения химического потенциала. Делаем вывод: равновесные излучения есть вырожденный фотонный газ при любых температурах.

Плотность состояний бозе-газа

Число состояний одного вида фотонов с импульсом в интервале от p до $p + dp$ определим обычным образом:

$$d\Omega(p) = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3 / V} = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}.$$

Но связь импульса и энергии фотона $p = \frac{\varepsilon}{C} \Rightarrow$

$$\Rightarrow d\Omega(p) = \frac{4\pi V \varepsilon^2 d\varepsilon}{h^3 C^3}.$$

Для фотонов и фононов плотность состояний часто определяют (от ν до $\nu + d\nu$): $\varepsilon = h\nu$

$$d\Omega(\nu) = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{C^3}.$$

Фотоны бывают двух видов (поляризаций): спин по направлению импульса и спин против направления импульса, тогда

$$d\Omega(p) = \frac{8\pi V p^2 dp}{h^3}; \quad d\Omega(\varepsilon) = \frac{8\pi V \varepsilon^2 d\varepsilon}{h^3 C^3}; \quad d\Omega(\nu) = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{C^3};$$

при использовании циклической частоты $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ получим

$$d\Omega(\omega) = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 C^3}.$$

Формула Планка

Для классических систем была доказана так называемая теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы: на каждую степень свободы макроскопической равновесной системы приходится в среднем одна и та же энергия, равная половине kT : $\frac{1}{2}kT$. Формулы для числа состояний фотона в классической физике были получены

Релеем и Джинсом как представляющие число собственных колебаний электромагнитного поля в резонаторе. Принимая во внимание, что фотону соответствует одна плоская волна, совпадение результатов выглядит естественно. Но в классической статистической физике энергия электромагнитного поля $\frac{1}{2}kT\varepsilon\alpha\Omega(\omega)$ с ростом частоты неограниченно возрастала – «ультрафиолетовая катастрофа». Классическая статистика столкнулась с неразрешимой для себя проблемой.

Для квантовой статистики распределение Бозе–Эйнштейна определяет число частиц в состоянии, и это число отнюдь, как мы видим, не постоянно для различных состояний, зависит от температуры системы и энергии конкретного ее состояния:

$$\overline{N}_\alpha = \frac{1}{\frac{\varepsilon\alpha}{e^{kT}} - 1}.$$

Представляя $\varepsilon = h\omega$ для распределения частиц бозе-газа фотонов по состояниям (полное распределение), имеем

$$dN(\omega) = f_B(\omega) \cdot g(\omega) \cdot d\omega = \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} \cdot \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 C^3} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 C^3 \cdot \left(e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1 \right)}.$$

Эти частицы, вместе взятые, обладают энергией

$$dE(\omega) = p(\omega, T) \cdot V \cdot d\omega,$$

тогда

$$p(\omega, T) = \frac{h}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1},$$

$$\frac{h\omega}{kT} \gg 1,$$

$$p \approx \frac{kT}{\pi^2 C^3} \omega^2.$$

Это и есть формула Планка, впервые полученная в 1900 году.

Закон Кирхгофа для излучения абсолютно черного тела

Если фотонный газ находится в состоянии равновесия, то все направления движения фотонов равновероятны. Поэтому вероятность того, что направление вектора скорости фотона лежит в пределах малого телесного угла dg : $dW(g) = \frac{dg}{4\pi}$ — геометрическое определение вероятности.

Найдем отсюда вероятность того, что направление движения составит угол θ с осью z . Пусть $dg = \sin\theta d\theta d\varphi$, и проинтегрируем по φ :

$$dW(\theta) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta$$

Зная $dW(\theta)$, поскольку все фотоны имеют скорость C , находим среднее значение проекции скорости на выбранное направление – ось z :

$$\overline{C^+} = \overline{C \cdot \cos\theta} = \frac{C}{2} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \cdot \sin\theta d\theta = \frac{C}{2} \left(\frac{\sin^2\theta}{2} \right) \Big|_0^{\pi/2} = \frac{C}{4}$$

Интегральная плотность потока излучения (энергетическая светимость) черного тела (окружающий газ фотонов полости) определяется из условия равенства излучения и поглощения фотонов. Обозначим энергетическую светимость L . Тогда участок поверхности dS за время dt потеряет энергию $L \cdot dS \cdot dt$. Получим энергию $p(\omega, T) \cdot dS \cdot \overline{C^+} \cdot dt$, где $dS \cdot \overline{C^+} \cdot dt$ – объем, находящийся в котором фотоны за время dt долетят до стенки. Тогда из равенства

$$L \cdot dS \cdot dt = p(\omega, T) \cdot dS \cdot \overline{C^+} \cdot dt$$

следует, что

$$L(\omega, T) = p(\omega, T) \cdot \overline{C^+} = \frac{p(\omega, T)C}{4}$$

Это так называемый первый закон Кирхгофа. Определенная таким образом L есть спектральная характеристика. Интегральная светимость черного тела задается

$$L(T) = \int_0^{\infty} L(\omega, T) d\omega = \frac{C}{4} \int_0^{\infty} p(\omega, T) \cdot d\omega = \frac{p(T) \cdot C}{4},$$

$$p(T) = \int_0^{\infty} p(\omega, T) d\omega$$

Исследования излучения черного тела с высокой точностью подтверждают формулу Планка.

Закон Стефана–Больцмана

Мы ввели интегральную плотность равновесного электромагнитного излучения $p(T)$. Получим ее явный вид, проинтегрировав формулу Планка:

$$p(T) = \frac{h}{\pi^2 C^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 \cdot d\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}.$$

Делаем подстановку $\aleph = \frac{h\omega}{kT}$, тогда $\omega = \frac{kT}{h} \aleph$;

$$d\omega = \frac{kT}{h} d\aleph; \quad p(T) = \frac{h}{\pi^2 C^3} \cdot \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \cdot \int_0^{\infty} \frac{\aleph^3 \cdot d\aleph}{e^{\aleph} - 1}.$$

Интеграл в этом выражении равен $\frac{\pi^4}{15}$.

Тогда

$$p(T) = \frac{h}{\pi^2 C^3} \cdot \frac{k^4}{\pi^4} \cdot \frac{\pi^4}{15} \cdot T^4 = \frac{\pi^2 k^4}{15 C^3 h^3} \cdot T^4 .$$
$$p(T) = G \cdot T^4 , \text{ где } G = \frac{\pi^2 k^4}{15 C^3 h^3} .$$

Это закон Стефана–Больцмана.

Для энергетической светимости:

$$L = \frac{C}{4} p = \sigma_o T^4 ,$$

где $\sigma_o = \frac{C}{4} \sigma$.

Именно эта константа (σ_o) обычно и приводится в справочниках как постоянная Стефана–Больцмана.

Закон Вина (закон смещения Вина)

Спектральная плотность $p(\omega, T)$ имеет максимум при некоей частоте ω . Продифференцируем формулу Планка по ω и приравняем производную нулю (постоянный множитель $\frac{h}{\pi^2 C^3}$ опустим сразу):

$$\frac{d}{d\omega} \left(\frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} \right) = \frac{3\omega^2}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} - \frac{\omega^3 \cdot e^{\frac{h\omega}{kT}} \cdot \frac{h}{kT}}{\left(e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1 \right)^2} = 0$$

$$\Rightarrow 3 - \frac{\omega \cdot \frac{h}{kT} \cdot e^{\frac{h\omega}{kT}}}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} = 0; \aleph \equiv \frac{h\omega}{kT}$$

$$\Rightarrow \frac{\aleph}{1 - e^{-\aleph}} = 3$$

Решение этого трансцендентного уравнения $\aleph = \aleph_0 = 4,965$. Тогда $\frac{h\omega_0}{kT} = 4,965$ – условие максимума, где ω_0 – соответствующая максимуму частота излучения:

$$\omega_0 = \frac{4,965k}{h} \cdot T$$

Видим, что с ростом температуры положение максимума смещается в область больших частот, причем ω_0 растет прямо пропорционально температуре. Это закон смещения Вина.

Мы получили основные законы излучения на основе модели вырожденного фотонного газа.

Отметим, что фактически уже найдена внутренняя энергия фотонного газа в объеме V :

$$u = p(T) \cdot V = \sigma VT^4$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Актуальные проблемы – важные для данного времени. Рассмотрим нерешенные проблемы физики.

Темная энергия и будущее Вселенной

Темная энергия занимает 74 % в составе Вселенной.

Согласно сегодняшним представлениям Вселенная расширяется. Причем, по данным анализа реликтового излучения и излучения сверхновых, расширяется с ускорением. Расширение происходит за счет темной энергии, которая не взаимодействует с материей известными нам способами, и ее природа – большая загадка.

Если плотность темной энергии растет, то нас ждет Большой разрыв, в котором вся материя развалится. Еще один вариант – Большое сжатие, когда гравитационные силы победят, расширение остановится и сменится сжатием. При таком сценарии все, что было во Вселенной, сначала коллапсирует в отдельные черные дыры, а потом схлопнется в одну общую сингулярность.

Множество неразрешенных вопросов связано с черными дырами и их излучением.

Материя и антиматерия

Все, что мы наблюдаем вокруг себя, – материя, состоящая из частиц. Антиматерия – это вещество, состоящее из античастиц. Античастица – это двойник частицы. Единственное отличие частицы и античастицы – это заряд.

При взаимодействии (столкновении) материя и антиматерия аннигилируют, в результате образуются фотоны. Почему во Вселенной преоб-

ладает именно вещество – большой вопрос современной физики. Предполагается, что эта асимметрия возникла в первые доли секунды после Большого взрыва. Ведь, если бы вещества и антивещества было поровну, все частицы бы аннигилировали, оставив в результате только фотоны. Есть предположения, что дальние и совсем неизученные области Вселенной заполнены антивеществом. Но так ли это, еще предстоит выяснить, проведя огромную мозговую работу.

Теория всего

Есть ли теория, которая может объяснить абсолютно все физические явления на элементарном уровне? Наверное, есть. Другой вопрос – можем ли мы до нее додуматься. Теория всего, или Теория Великого объединения, – это теория, которая объясняет значения всех известных физических констант и объединяет 5 фундаментальных взаимодействий:

- сильное взаимодействие;
- слабое взаимодействие;
- электромагнитное взаимодействие;
- гравитационное взаимодействие;
- поле Хиггса.

Одним из самых перспективных направлений в этом вопросе является объединение квантовой механики и общей теории относительности в теорию квантовой гравитации.

Сколько существует измерений?

Мы привыкли к трехмерному миру. Можем двигаться в известных нам трех измерениях вперед-назад, вверх и вниз, чувствуя себя комфортно. Однако существует М-теория, согласно которой есть 11 измерений, только 3 из которых доступны нам.

Представить это достаточно сложно, если не невозможно. Правда, для таких случаев существует математический аппарат, который помогает справиться с проблемой. Приведем цитату физика Стивена Хокинга: «Мы всего лишь развитые потомки обезьян на маленькой планете с ничем не примечательной звездой. Но у нас есть шансы постичь Вселенную. Это и делает нас особенными».

Что говорить о далеком космосе, когда мы знаем далеко не все о нашем родном доме. Например, до сих пор нет четкого объяснения происхождения магнитного поля Земли и периодической инверсии его полюсов.

Загадок и задач очень много. Разгадывая одну тайну, мы получаем две взамен. В этом и есть радость познания. Напомним, что с любой задачей, какой бы она не была сложной, Вам помогут справиться знания в области теоретической физики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ландау Л. Д. Теоретическая физика: учеб. пособие: в 10 т. Т. 5. Ч.1: Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. В. Лифшиц; под ред. Л. П. Питаевского. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.
2. Базаров И. П. Термодинамика / И. П. Базаров. – М.: Физ-матлит, 1980. – 85 с.
3. Терлецкий Я. П. Статистическая физика: учеб. пособие для физ. фак. ун-тов / Я. П. Терлецкий. – М.: Высш. шк., 1994. – 349 с.
4. Румер Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика: учеб. пособие для физ. спец. вузов / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977. – 552 с.
5. Кубо Р. Статистическая механика / Р. Кубо. – М.: Мир, 1967. – 452 с.
6. Кубо Р. Термодинамика / Р. Кубо. – М.: Мир, 1970. – 304 с.
7. Варикаш В. М. Сборник задач по статистической физике / В. М. Варикаш, А. И. Болсун, В. В. Аксенов. – Минск: Вышэйшая школа, 1979. – 283 с.
8. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах / Г. Шиллинг; под ред. Д. Н. Зубарева, Э. Л. Нагаева. – М.: Мир, 1976. – 431 с.

9. Задачи по термодинамике и статистической физике / под ред. П. Ландсберга. – М.: Мир, 1974. – 640 с.

10. Сборник задач по теоретической физике: учеб. пособие для вузов / Л. Г. Гречко [и др.]. – М.: Высш. шк., 1984. – 319 с.

11. Куни Ф. М. Статистическая физика и термодинамика: учеб. пособие для физ. спец. / Ф. М. Куни. – М.: Наука, 1981. – 351 с.

12. Киттель Ч. Статистическая термодинамика / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1977. – 418 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Статистический метод. Пространство состояний.....	8
Микросостояния классической системы	10
Уравнения Гамильтона.....	11
Фазовое пространство (пространство состояний)	11
Фазовый объем микросостояний в интервале энергий ϵ ...	13
Микросостояния квантовых систем	14
Теорема Лиувилля.....	16
Следствия теоремы Лиувилля.....	17
Статистические распределения. Вероятность осуществления микросостояния	19
Макроскопические величины как средние по внутреннему движению системы	20
Функция статистического распределения	22
Микроканоническое распределение	23
Статистическое определение энтропии	26
Метод Больцмана	28
Статистическое обоснование начал термодинамики	30
Каноническое распределение	31
Вычисление термодинамических параметров с использованием канонического распределения	36
Способы вычисления статистической суммы.....	38
Классическое каноническое распределение.....	39
Большое каноническое распределение	41
Максвелл–Больцмановский одноатомный газ. Классический идеальный одноатомный газ. Вычисление статистической суммы.....	45
Основные термодинамические функции и уравнение состояния идеального газа	46
Распределение Максвелла–Больцмана	48
Распределение Максвелла.....	50

Распределение Больцмана.....	50
Квантовые идеальные газы. Распределение Ферми и Бозе.....	52
Вывод распределений Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна	53
Распределение квантовых частиц по энергиям. Полная функция распределения.....	56
Распределение Больцмана. Критерий вырождения.....	57
Ферми-газ.....	59
Плотность состояний.....	59
Критерий вырождения ферми-газа.....	61
Вырожденный газ фермионов.....	62
Влияние температуры на распределение Ферми–Дирака.....	67
Бозе-газ.....	69
Конденсация Бозе–Эйнштейна	70
Электромагнитное излучение как фотонный газ.....	72
Плотность состояний бозе-газа	75
Формула Планка.....	76
Закон Кирхгофа для излучения абсолютно черного тела ..	78
Закон Стефана–Больцмана.....	80
Закон Вина (закон смещения Вина)	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	82
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	86

Учебное издание

**Шушлебин Игорь Михайлович
Янченко Лариса Ивановна**

**ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ: СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА**

Учебное пособие

Редактор Сахарова Д. О.

Подписано к изданию 22.05.2019.

Объем данных 1,1 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»
394026 Воронеж, Московский проспект, 14