

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Статистические распределения.

§1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.

§. 1.2. Основные понятия теории вероятностей.

§1.3. Среднее значение случайных величин. Флуктуации.

§1.4. Биномиальное распределение молекул в объеме.

§1.5. Статистическое распределение. Квазизамкнутость.

§1.6. Фазовое пространство. Функция распределения.

§1.7. Функция распределения по энергиям.

§1.8.Энтропия.

Глава 2. Распределение Гиббса.

§2.1. Канонический ансамбль. Распределение Гиббса.

§2.2. Распределение Максвелла и его свойства.

§2.3. Распределение Больцмана и его свойства.

Глава 3. Квантовые статистические распределения.

§3.1. Статистическая сумма. Большой канонический ансамбль.

§3.2. Идеальный газ Бозе - Эйнштейна.

§3.3. Идеальный газ Ферми - Дирака.

§3.4. Статистический оператор (матрица плотности) и корреляционные функции.

Литература.

Глава 1. Статистические распределения.

§1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.

Статистическая физика изучает движение больших совокупностей молекул. В природе мы постоянно сталкиваемся с телами, состоящими из колоссального числа атомов и молекул. Так в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, а в 1 см^3 жидкости (твердого тела) $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Под **макроскопическими телами** понимаются тела, состоящие из очень большого числа молекул. Молекулы или атомы находятся в непрерывном (броуновском) движении. Энергия, связанная с этим движением, является внутренней энергией тела.

Известно, что материальные тела состоят из атомов или молекул. После появления квантовой механики выяснилось, что атом - сложная система, состоящая из электронов и ядра, и имеющая дискретную энергетическую структуру. Попытки описания свойств макротел на основании известных законов движения каждого отдельного атома или молекулы оказываются несостоятельными. Представим модель: молекулы - твердые шары, которые взаимодействуют только при непосредственном столкновении друг с другом, а между столкновениями движутся по прямым линиям. Положения (координаты) и скорости всех частиц в момент времени t дают наиболее полную информацию о системе частиц. Однако вся эта информация превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже об обработке. Так в 1 см^3 содержится примерно $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, т.е. надо запомнить $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если будем фиксировать 10^6 чисел в секунду, то время необходимое для “запоминания” $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 5 \cdot 10^6$ лет. Но даже если бы удалось запомнить ее, то малейшая неточность в определении координат (например, погрешность $\sim 10^{-10}$), через секунду привела бы к неопределенности дальнейшего развития. Очевидно, что такое динамическое описание неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Эксперимент показывает, что свойства газа не зависят от начальных условий. В результате столкновений в системе устанавливается **состояние равновесия**, макроскопические характеристики (P , V , T) которого не зависят от времени t . Термодинамика позволяет найти общие закономерности при установлении равновесия в газах и телах. В ней не делается выводов о скорости приближения тел к равновесию (этим занимается физическая кинетика), но определяется направление протекания процессов.

Статистическая физика занимается изучением хаотического теплового движения атомов и молекул, основанным на представлениях теории вероятностей. Общий характер статистических закономерностей несущественно зависит от классического или квантового описания движения отдельной молекулы.

§. 1.2. Основные понятия теории вероятностей.

Случайные события - обычное явление в жизни (бросаем монету, кубик (кости), упал на голову кирпич и т.д.). Случайными событиями могут быть координаты и скорости отдельных частиц. **Вероятность** случайного события можно определить как отношение “положительного” результата к полному числу испытаний при достаточно большом их числе. Это частотное определение вероятности. Рассмотрим, для примера, бросание кубика. Вероятность выпадения какого-либо числа i равна

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (1.1)$$

В силу равно вероятности выпадения каждой грани $P(1) = P(2) = \dots = P(6) = \frac{1}{6}$.

Сумма вероятностей всех событий всегда должна равняться единице

(условие нормировки)

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1 \quad (1.2)$$

Для молекулы в сосуде объемом V можно рассмотреть вероятность того, что частица попадет в элемент объема ΔV . Для этого в течение длительного периода τ будем измерять положение частицы через промежутки времени Δt .

Тогда число измерений равно $N = \frac{\tau}{\Delta t}$. Пусть за время τ частица проводит

внутри малого объема ΔV время t_i , тогда число “положительных” измерений будет равно $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$, а вероятность того, что частица находится в ΔV , -

$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_i}{\tau}$. Если время наблюдения достаточно велико, то время пре-

бывания $t_i \sim \Delta V$, а $P = \frac{\Delta V}{V}$.

Если случайная величина (координата частицы) принимает дискретный ряд

значений x_α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots$), то $P_\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\alpha}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha}{\tau}$, где N_α - число измерений,

при которых найдено значение x_α , N - полное число измерений, t_α - время, которое частица проводит в состоянии x_α .

Однако, если учитывать непрерывное распределение координат, то тогда бессмысленно говорить о вероятности нахождения частицы точно в точке x , т.к. она имеет размерность нуль и в ней частица находится бесконечно малое время. В этом случае следует говорить о вероятности того, что частица находится в интервале от x до $x + dx$. Время t_x , которое частица проводит в интервале координат от x до $x + dx$, пропорционально малому интервалу dx , и тогда вероятность попадания в этот интервал

$$dP_x = \rho(x)dx \quad (1.3)$$

Здесь $\rho(x)$ - *плотность вероятности* распределения случайной величины.

Для частицы в объеме V плотность вероятности $\rho(x, y, z) = \frac{dP}{dV}$. Если производится N измерений, то число измерений dN , дающих попадание частицы в бесконечно малый объем dV , равно (под N в будущем будем понимать число частиц в объеме, которые независимы друг от друга):

$$dN = NdP = N \cdot \rho(x, y, z)dV = N \cdot \rho(x, y, z)dxdydz,$$

а в конечный объем V_1 - $N(V_1) = N \int_{V_1} \rho(x, y, z)dxdydz$.

Вероятность попасть в конечный объем равна $P(V_1) = \frac{N(V_1)}{N} = \int_{V_1} \rho(x, y, z)dxdydz$,

$$\int_V dP = \int_V \rho(x, y, z)dxdydz = 1.$$

Теорема сложения вероятностей.

Пусть мы имеем дискретный набор случайных величин, характеризующих состояние системы. Допустим, что система находится либо в состоянии α , либо в состоянии β . Времена нахождения системы в этих состояниях обозначим t_α и t_β соответственно. Тогда вероятность системе попасть в состояния α или β есть

$$P_{\alpha+\beta} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha + t_\beta}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\beta}{\tau} = P_\alpha + P_\beta \quad (1.4)$$

Выражение (1.4) есть теорема сложения вероятностей для двух *взаимоисключающих* событий.

Исходя из этого, формируется условие нормировки вероятностей:

$$P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_1}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_2}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_3}{\tau} + \dots = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (t_1 + t_2 + t_3 + \dots) = 1,$$

т.к. сумма по всем возможным состояниям, или по всем временам $\sum_i t_i = \tau$, дает единицу. Для непрерывного распределения x - $\int dP = \int \rho(x)dx = 1$.

Теорема умножения вероятностей.

Рассмотрим 2 независимые физические системы, состояния которых характеризуются наборами величин L и M . Системы называются статистически независимыми, если вероятность P_α того, что система 1 находится в состоянии α со значением L_α , никак не зависит от вероятности P_β того, что система 2 находится в состоянии β со значением M_β . Найдем вероятность того, что 1-ая система в состоянии α , а вторая - в состоянии β :

$$P_{\alpha\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\alpha\beta}}{N}, \quad (1.5)$$

где $N_{\alpha\beta}$ - число измерений, когда в результате получаем одновременно L_α и M_β . Нетрудно получить число измерений, когда в системе 1 получено значение L_α , - $N_\alpha = P_\alpha \cdot N$. Из них только доля этих измерений дают у системы 2 значение M_β , поэтому $N_{\alpha\beta} = P_\beta \cdot N_\alpha$. Таким образом, получаем теорему умножения вероятностей для **статистически независимых** систем

$$P_{\alpha\beta} = P_\alpha \cdot P_\beta \quad (1.6)$$

Пример 1. Бросаем 2 кубика и интересуемся вероятностью выпадения у одного кубика “6”, а у второго - “5”. Имеем $P_{6,5} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$. Если нам безразличен порядок выпадения этих чисел, то $P_{6,5} = \frac{2}{36}$.

Пример 2. Рассмотрим 2 молекулы в объеме ΔV . Вероятность оказаться в этом объеме равна $P_2 = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2$.

§.1.3. Среднее значение случайных величин. Флуктуации.

Определим среднее значение случайных величин или **математическое ожидание**. Пусть некоторая физическая величина L имеет дискретный ряд значений: L_1, L_2, L_3, \dots с соответствующими вероятностями: P_1, P_2, P_3, \dots их появления. Часто удобно знать не все наборы значений и их вероятности, а среднее значение - $\langle L \rangle$. **Среднее значение** определяется, как:

$$\langle L \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{\alpha} N_{\alpha} L_{\alpha}}{N} = \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha} \langle L \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha} . \quad (1.7)$$

Среднее значение любой функции от L равно:

$$\langle f(L) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) \quad (1.8)$$

Для непрерывных величин имеем (например, координаты x):

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x dP_x = \int x \rho(x) dx, \\ \langle f(x) \rangle &= \int f(x) \rho(x) dx, \end{aligned} \quad (1.9)$$

где интегрирование проводится по всем возможным значениям x .

Свойства средних значений.

- 1) Пусть имеем две различные функции от случайной величины $f(L)$ и $\varphi(L)$. Тогда среднее значение от суммы равно

$$\langle f(L) + \varphi(L) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} (f(L) + \varphi(L)) = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) + \sum_{\alpha} P_{\alpha} \varphi(L_{\alpha}) = \langle f(L) \rangle + \langle \varphi(L) \rangle. \quad (1.10)$$

- 2) Если C постоянная, то

$$\langle C \varphi(L) \rangle = C \sum_{\alpha} \varphi(L_{\alpha}) P_{\alpha} = C \langle \varphi(L) \rangle. \quad (1.11)$$

- 3) Пусть $f(L)$ функция L , а $\varphi(M)$ функция другой случайной величины M , тогда

$$\langle f(L) \varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta} f(L_{\alpha}) \varphi(M_{\beta}) \quad (1.12)$$

Если переменные L и M описывают две статистически независимые системы, то вероятности перемножаются $P_{\alpha\beta} = P_{\alpha} \cdot P_{\beta}$ и

$$\langle f(L) \varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) \sum_{\beta} P_{\beta} \varphi(M_{\beta}) = \langle f(L) \rangle \langle \varphi(M) \rangle. \quad (1.13)$$

Флуктуация - отклонение от среднего значения. Флуктуация характеризует, как часто состояние системы отклоняется от своего среднего значения.

$$\Delta L = L - \langle L \rangle \quad (1.14)$$

Поскольку отклонения от среднего значения могут быть различными, то удобнее характеризовать их тоже средней величиной. Но для этого определение (1.14) не годится, поскольку среднее значение от него равно нулю:

$\langle \Delta L \rangle = \langle (L - \langle L \rangle) \rangle = \langle L \rangle - \langle L \rangle = 0$. Поэтому берут не само отклонение ΔL , а квадрат флуктуации $(\Delta L)^2 = (L - \langle L \rangle)^2$ и рассматривают **среднюю квадратичную флуктуацию** величины L

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle. \quad (1.15)$$

Очевидно, что

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle = \langle (L^2 - 2L\langle L \rangle + \langle L \rangle^2) \rangle = \langle L^2 \rangle - 2\langle L \rangle^2 + \langle L \rangle^2 = \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2 \quad (1.16)$$

Часто флуктуации характеризуют так называемой **дисперсией**, определяемой как квадратный корень из средней квадратичной флуктуации

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}. \quad (1.17)$$

Относительная квадратичная флуктуация определяется выражением

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}}{\langle L \rangle}. \quad (1.18)$$

§1.4. Биномиальное распределение молекул в объеме.

Пусть N молекул находятся в объеме V . Выделим объем V_1 в объеме V . Будем интересоваться макросостоянием, когда в объеме V_1 находится n частиц, а в оставшемся объеме $(V - V_1)$ находится $(N - n)$ молекул. Вероятность того, что одна молекула находится в V_1 , равна V_1/V . Вероятность, что две частицы находятся в объеме V_1 , равна $\left(\frac{V_1}{V}\right)^2$. Вероятность того, что n частиц в V_1 : $\left(\frac{V_1}{V}\right)^n$. Остальные $(N - n)$ молекул должны быть в оставшемся объеме $(V - V_1)$, т.е. нужно учесть вероятность того, что они попали в этот объем, которая равна

$\left(\frac{V - V_1}{V}\right)^{N-n}$. Итак, полная вероятность такого “микросостояния”

$$P_{\text{микро}} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(\frac{V - V_1}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.19)$$

Введем понятие **статистического веса** (Ω), т.е. числа способов, которым реализуется данное макросостояние из различных микросостояний. Так как макросостояние газа не зависит от перестановок частиц, то

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.20)$$

Итак, полная вероятность данного макросостояния равна

$$P_{n \in V_1} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(\frac{V-V_1}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.21)$$

Введем обозначения

$$p = \frac{V_1}{V} \text{ и } q = 1 - \frac{V_1}{V}, \quad p + q = 1. \quad (1.22)$$

Полученное распределение вероятностей

$$P_{n \in V_1} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.23)$$

называется **биномиальным распределением**. Название произошло от сходства с алгебраическим биномом Ньютона:

$$(p+q)^N = C_N^0 p^0 q^N + C_N^1 p^1 q^{N-1} + C_N^2 p^2 q^{N-2} + \dots + C_N^n p^n q^{N-n} + \dots + C_N^N p^N q^0.$$

Свойства биномиального распределения:

1) По определению, $p + q = 1$,

$$P = \sum_{n=0}^N P_{n \in V_1} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1.$$

2) Ясно, что вероятность состояния с очень малыми n или $(N-n)$ при фиксированных V_1 и V очень мала, так как при этом или $\left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N-n} \rightarrow 0$, или $\left(\frac{V_1}{V}\right)^n \rightarrow 0$.

В общем случае нас интересуют достаточно большие N и n , когда переход от вероятности P_n к вероятности P_{n+1} осуществляется непрерывным образом. Иначе говоря, мы полагаем, что $dn = 1$ мала по сравнению с N . Возьмем теперь разность вероятностей двух соседних состояний и приравняем ее нулю, чтобы найти максимум вероятности:

$$dP = P_{n+1} - P_n = \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!} p^{n+1} q^{N-n-1} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} =$$

$$= \frac{N!}{n!(N-n-1)!} p^n q^{N-n-1} \left(\frac{p}{n+1} - \frac{q}{N-n} \right) = 0. \quad (1.24)$$

Из равенства нулю выражения в скобках имеем: $Np - np = qn + q$, $n = Np - q$.

Так как $N \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем

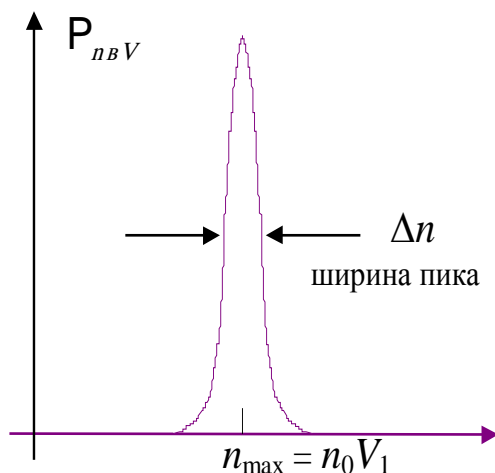
$$n = N \frac{V_1}{V} = pN. \quad (1.25)$$

Поскольку $\frac{N}{V} = n_0$ - концентрация молекул в объеме, то наиболее вероятное состояние осуществляется тогда, когда число молекул в объеме V_1 равно

$n = n_0 V_1$, т.е. когда осуществляется **равномерное распределение** молекул по всему объему. Такое состояние называется **стационарным** или **равновесным**.

Определение: равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.

Схематически картина распределения вероятности при достаточно больших значениях числах частиц N и n выглядит как показано на рисунке (дискретные точки соединены сплошной линией) в виде острого максимума в окрестности $n_{\text{вер}}$ с очень маленькой шириной Δn . Условие нормировки может быть записано



$$\Delta n \cdot (P_n)_{\text{max}} \approx 1$$

Если за газом наблюдать достаточно большое время, то окажется, что более вероятные распределения молекул возникают чаще, чем менее вероятные. Поэтому с течением времени газ именно и переходит в наиболее вероятные состояния, причем, достигнув наиболее вероятного состояния, газ в нем практически и остается. Существенно, что равновесное состояние газа не зависит от предыстории (или начального состояния), т.е. от “пути”, которым газ шел

к равновесию. Независимость от предыстории и постоянство во времени свойств газа в равновесии имеют своим следствием то, что равновесный газ можно описать небольшим числом макроскопических величин, характеризующих газ в целом (для идеального газа - P , V , T).

Итак, вероятность того, что число частиц в объеме V_1 отклонится даже незначительно от n_{\max} , ничтожна и быстро убывает с величиной отклонения. Но, тем не менее, число молекул в V_1 не всегда строго равно n_{\max} , а колеблется (флуктуирует) около этой величины.

Флуктуации числа молекул в объеме.

Ранее мы ввели дисперсию $\sigma = \sqrt{\langle(\Delta L)^2\rangle}$ и относительную квадратичную флуктуацию $\eta = \frac{\sigma}{\langle L \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, где N - число испытаний (число молекул). Рассмотрим флуктуации для биномиального распределения.

Среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ в объеме V_1 равно

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (1.26)$$

Чтобы сосчитать данную сумму, воспользуемся красивым формальным приемом. Запишем среднее значение через производную:

$$\langle n \rangle = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N. \quad (1.27)$$

На самом деле $p + q = 1$, но такое значение подставлять сразу нельзя. Этим можно воспользоваться только после вычисления производной.

$$\langle n \rangle = pN(p+q)^{N-1} = pN = \frac{V_1}{V} N. \quad (1.28)$$

Интересно отметить, что среднее значение совпадает с наиболее вероятным значением n , т.е. соответствует равномерному заполнению всего сосуда. Когда $V_1 = V/2$, получаем $\langle n \rangle = \frac{N}{2}$.

Относительная квадратичная флуктуация.

Чтобы сосчитать квадратичную флуктуацию (дисперсию) необходимо знать $\langle n^2 \rangle$. Вычислим $\langle n^2 \rangle$ аналогично тому, как это делалось в предыдущем пункте:

$$\begin{aligned}
\langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N n^2 P_n = \sum_{n=0}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] = \\
&= p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \right) = p \frac{\partial}{\partial p} (Np(p+q)^{N-1}) = pN(N-1)p(p+q)^{N-2} + Np(p+q)^{N-1} = \\
&= N^2 p^2 + Np(1-p) = N^2 p^2 + Npq.
\end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались тем, что $p + q = 1$. Итак,

$$\langle n^2 \rangle = N^2 p^2 + Npq = N^2 \left(\frac{V_1}{V} \right)^2 + N \frac{V_1}{V} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right). \quad (1.29)$$

Сосчитаем теперь относительную квадратичную флуктуацию. Сначала запишем дисперсию, которая равна

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle} = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{N^2 p^2 + Npq - N^2 p^2} = \sqrt{Npq}, \quad (1.30)$$

и тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{pN} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.31)$$

Важно, что **относительная квадратичная флуктуация убывает с ростом числа частиц в системе** $\eta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$. Физическое содержание полученного

выражения очень важно. Исследуем его. Подставим в относительную квадратичную флуктуацию выражения для p и q из (1.22):

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.32)$$

Рассмотрим большой объем $V_1 \rightarrow V$, тогда относительная флуктуация стремится к нулю ($\eta \rightarrow 0$), т.к. число частиц в объеме V фиксировано.

При уменьшении объема V_1 ($V_1 \rightarrow 0$) относительная флуктуация возрастает,

т.е. при $V_1 \ll V$ имеем
$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{V_1}{V} N}} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}.$$

Для $\langle n \rangle = 10$ частиц в рассматриваемом объеме $V_1 = V/2$ относительная флуктуация равна $\frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{10}} \sim \frac{1}{3}$.

Для газа, находящегося в нормальных условиях, $\langle n \rangle = 2.7 \cdot 10^{16}$ частиц/мм³. При $V_1 \ll V$ получаем очень малую величину относительной квадратичной флуктуации $\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \approx 10^{-8}$.

Итак, в макроскопических системах **статистические флуктуации незначительны**. С большой точностью все величины равны своим средним значениям. Иначе говоря, подавляющую часть времени газ находится в состояниях, в которых отклонения числа молекул от среднего *не превышают относительную флуктуацию*.

§1.5. Статистическое распределение. Квазизамкнутость.

Рассмотрим систему с огромным числом частиц как реальное макроскопическое тело. При этом о такой системе говорят как о системе с большим числом степеней свободы.

Определение: *числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.*

Положение материальной точки (частица, молекула) задается тремя координатами (x, y, z или r, θ, φ), следовательно, она имеет три степени свободы. Для сложных систем, состоящих из большого числа частиц, различают поступательные, вращательные и колебательные степени свободы.

Предположим, что система **замкнутая**, т.е. не взаимодействует ни с какими другими телами. Тогда состояние системы можно характеризовать энергией E , причем $E = const$. Но энергии отдельных кусочков системы могут не оставаться постоянными.

Итак, рассматриваем **замкнутую макросистему** с большим числом степеней свободы (частиц). Выделим из этой системы некоторую подсистему, весьма малую по сравнению со всей системой, но тоже имеющей большое число частиц (т.е. с большим числом степеней свободы). **Подсистема** является тоже макросистемой, но она уже **не является замкнутой**, она испытывает всевозможные внешние взаимодействия со стороны остальных частей системы.

Благодаря огромному числу степеней свободы остальных частей эти взаимодействия будут иметь весьма сложный и запутанный характер. Поэтому состояние рассматриваемой части системы будет меняться со временем также весьма сложным и запутанным образом. Точное решение проблемы о поведении такой системы является невыполнимой задачей. Необходимо **статисти-**

ческий подход описания поведения такой подсистемы. Он состоит в том, чтобы рассматривать различные состояния подсистемы как случайные величины, которые появляются в соответствии со своей вероятностью (как некоторое количество частиц в объеме V_1 , рассмотренное ранее).

В самом деле, в силу сложности и запутанности внешних воздействий со стороны других частей системы, за достаточно долгий промежуток времени τ выделенная нами подсистема пройдет через все возможные состояния. Вводя вероятность каждого состояния $\Delta t_i / \tau$ (где Δt_i - время нахождения в i -ом состоянии), мы получим какое-то распределение вероятностей, которое назовем **статистическим распределением**.

Статистическое распределение **малой** подсистемы не зависит:

- 1) от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, т.к. влияние этого начального состояния будет в течение времени τ вытеснено влиянием остальных обширных частей макросистемы;
- 2) от начального состояния самой подсистемы, поскольку данная подсистема с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального.

Если статистическое распределение малой макроскопической подсистемы найдено, то можно вычислить вероятности различных значений любых величин, зависящих от состояния рассматриваемой подсистемы.

Выделенная подсистема незамкнута, она подвергается непрерывному воздействию со стороны прочих частей системы, именно благодаря этому и будет иметь место статистическое распределение. Однако энергия взаимодействия для достаточно большой макросистемы (с большим числом частиц) будет меньше энергии, содержащейся внутри подсистемы. Обмен внутренней энергией (тепловое взаимодействие) происходит через ограничивающую подсистему поверхность, т.е. во взаимодействии с окружающими частями участвуют преимущественно те частицы выделенной подсистемы, которые находятся вблизи поверхности. Обмен внутренней энергией - это *поверхностный эффект*. Наряду с этими взаимодействиями существуют взаимодействия отдельных частиц выделенной подсистемы друг с другом, которые являются уже *объемным эффектом*. С увеличением числа частиц в подсистеме объемные эффекты растут значительно быстрее, чем поверхностные, и при достаточно большом размере подсистемы ее взаимодействие с окружающими частями будет мало по сравнению с внутренними взаимодействиями.

Подобные подсистемы трактуются как **квазизамкнутые системы**, т.е. как системы, которые, по крайней мере, в течение малых промежутков времени Δt ведут себя приблизительно так же, как и замкнутые системы. Таким образом, в течение достаточно малого промежутка времени всякая макроскопическая система, являющаяся малой частью замкнутой макроскопической си-

стемы, ведет себя приблизительно как замкнутая система, т.е. является **квазизамкнутой**.

При этом практически все величины, представляющие физический интерес, становятся **аддитивными**. В частности, полная энергия системы представима в виде суммы $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n = \sum_i \varepsilon_i$, где ε_i - энергия i -ой квазизамкнутой подсистемы. Это равенство приближительное, но точность его выполнения тем больше, чем больше частиц в системе и подсистемах.

Статистическое равновесие.

Если замкнутая макросистема находится в состоянии, в котором для каждой ее части, также являющейся самой по себе макросистемой, физические величины с большой относительной точностью равны своим средним значениям, то рассматриваемая замкнутая система находится в состоянии **статистического равновесия**.

Если система наблюдается в течение достаточно большого промежутка времени, то подавляющую часть этого промежутка оно проводит в состоянии статистического равновесия.

Если в какой-то начальный момент времени система не находилась в состоянии статистического равновесия (например, искусственно была выведена из него внешними воздействиями, а потом снова стала замкнутой), то в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние статистического равновесия. Промежуток времени перехода в статистическое равновесие называется **временем релаксации**.

§1.6. Фазовое пространство. Функция распределения.

Рассмотрим идеальный газ (нет взаимодействия между молекулами). Полная энергия идеального газа есть сумма кинетических энергий отдельных молекул: $E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots$, где $E_i = \frac{mV_i^2}{2} = \frac{p_i^2}{2m}$. Поскольку молекулы не взаимодействуют, то каждая молекула может быть рассмотрена как квазизамкнутая подсистема. Обмен энергиями происходит при редких столкновениях молекул. Все молекулы обладают разными скоростями, даже в положении равновесия.

Подсистему (молекулу) будем характеризовать координатами и скоростями (или импульсами): x, y, z, p_x, p_y, p_z . Таким образом, 6 величин задают положение частицы и ее состояние.

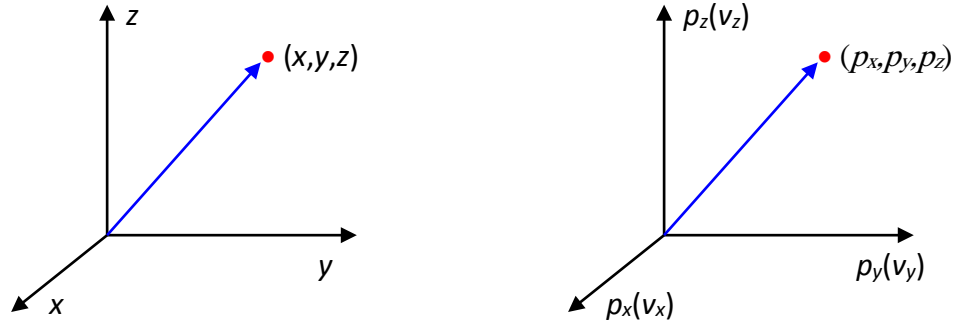


Рис.1.1. Координатное и импульсное фазовые пространства.

Введем понятие **фазового пространства** как пространства координат и импульсов (скоростей). Для подсистемы из одной молекулы это 6-ти мерное пространство. Различные состояния частицы можно изображать точками этого фазового пространства. С течением времени состояние частицы будет меняться, и тогда, соединяя все положения точек в различные моменты времени, получим *фазовую линию* в этом пространстве. Если система состоит из двух молекул, то их состояние задается $6+6 = 12$ величинами, и мы имеем 12-ти мерное фазовое пространство.

Рассмотрим фазовое пространство в общем случае. Пусть рассматриваемая макросистема имеет n степеней свободы, т.е. положение точек этой системы в пространстве характеризуется n координатами, которые обозначим за q_i ($i=1,2,3,\dots,n$). Состояние системы тогда определяется n координатами q_i и n скоростями $\dot{q}_i = v_i$ (или импульсами p_i). Введем фазовое пространство системы с числом измерений $2n$. С течением времени состояние системы меняется и в фазовом пространстве, и это описывается фазовой линией.

Каждая система имеет свое фазовое пространство. Вероятность реализации различных состояний системы есть функция от координат и импульсов той системы. Координаты и импульсы в этом пространстве меняются непрерывным образом, а для непрерывных значений необходимо задавать элемент объема фазового пространства (как произведение координатной и импульсной частей объема):

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p \quad (1.33)$$

Это малая область пространства, куда может попасть система (поскольку точка не имеет измерения). Для одной частицы имеем

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (1.34)$$

Для n частиц

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z} \dots dp_{nx} dp_{ny} dp_{nz} \quad (1.35)$$

Рассмотрим вероятность попадания системы в элемент этого фазового объема для **идеального** газа. Вероятность нахождения частицы в объеме ΔV известна: $P \sim \frac{\Delta V}{V}$, где ΔV - координатный кусок фазового пространства, V - весь пространственный объем. В силу равной вероятности нахождения частицы в любой точке пространства можно записать $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$. Причем в идеальном газе можно следить за состоянием 1 частицы в течение длительного времени (и определить Δt_i в каждом i -ом состоянии) или следить сразу за

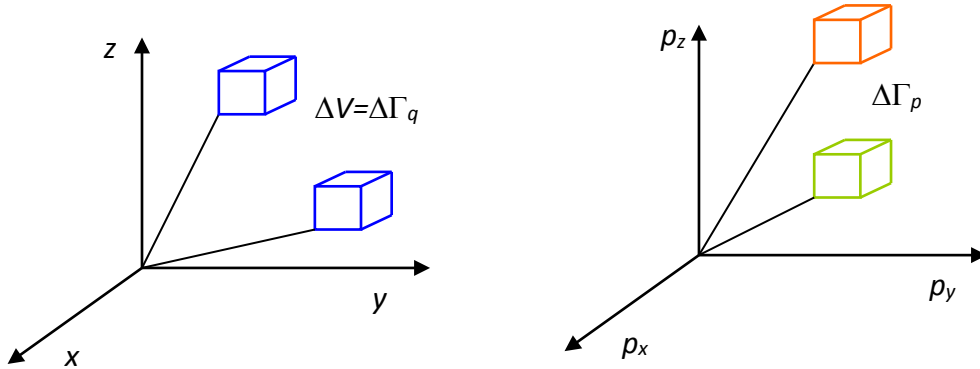


Рис.1.2. Элементы объёмов в координатном и импульсном фазовом пространстве.

всем коллективом и считать, сколько частиц попало в данный элемент фазового объема. Итак, для координатной части вероятность $dP \sim dx dy dz$ пропорциональна объёму (если нет внешнего поля). Для пространства импульсов энергия системы постоянна

$$E = const = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}, \quad (1.36)$$

что вносит ограничение на элементы объема импульсов.

В общем случае элемент фазового объема $d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p$, и тогда вероятность частицы попасть в этот элемент фазового объема можно записать

$$dP = \rho(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) d\Gamma, \quad (1.37)$$

где $\rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = \rho(q, p) = \rho$ - **плотность вероятности** (функции распределения) для системы иметь координаты и импульсы (скорости) в этом элементе объема. Запись (1.37) для вероятности справедлива для **любой квазизамкнутой системы**.

Свойства функции распределения.

Рассмотрим основные свойства функции распределения. Во-первых, выполняется условие нормировки $\int_{\Gamma} \rho(p, q) d\Gamma = 1$, где интегрирование ведется по всему фазовому объему. Во-вторых, среднее значение физической величины $L(p, q)$ определяется выражением

$$\langle L \rangle = \int_{\Gamma} L(p, q) \rho(p, q) d\Gamma \quad (1.38)$$

Наконец, в-третьих, функция распределения обладает свойством **стационарности**. Рассматриваем подсистему в течение большого промежутка времени, который разобьем на большое число маленьких промежутков с моментами времени между ними t_1, t_2, t_3, \dots . В эти моменты времени подсистема в фазовом пространстве изображается точкой. Количество этих точек в единице объема этого пространства (т.е. их плотность) будет пропорционально значению функции распределения $\rho(q, p)$.

Через момент времени Δt состояния всех одновременно рассматриваемых подсистем изменяется согласно уравнениям механики. Новые состояния подсистем (они совпадают с состояниями исходной подсистемы в моменты $t_1 + \Delta t, t_2 + \Delta t, \dots$) изобразятся в фазовом пространстве точками, которые с тем же правом, что и предыдущие, будут распределены с плотностью $\sim \rho(q, p)$. Логично предположить, что обе совокупности точек описываются *одной и той же функцией распределения*. Это свойство квазизамкнутых систем называется **свойством стационарности статистического распределения**. Имеет место теорема Лиувилля.

Теорема Лиувилля. *Всякий объем фазового пространства при своем движении соответствующего изменению состояния системы остается по величине неизменным.*

Другими словами, если в начальный момент времени фазовые точки q_i, p_i непрерывно заполняли некоторую область Γ в фазовом пространстве, а с течением времени перешли в другую область Γ_t этого пространства, то, согласно теореме Лиувилля, соответствующие фазовые объемы равны между собой.

Таким образом, движение точек, изображающих состояния системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости. Это означает, что плотности точек в этих объемах одинаковы и пропорциональны $\rho(q, p)$. Отсюда следует, что *функция распределения $\rho(q, p)$ постоянна вдоль фазовых линий, соответствующих движению (изменению состояния) рассматриваемой системы:*

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = 0 \quad (1.39)$$

Для того, чтобы функция распределения $\rho(q, p)$ была постоянной во времени в разрешенной области фазового пространства, она должна зависеть от такой комбинации переменных p_x, p_y, p_z , которая не зависит от t , т.е. от интегралов движения (инвариантов). Такие инварианты (интегралы движения) хорошо известны. Это *энергия*, *импульс* (3 компоненты) и *момент импульса* (3 компоненты). Импульс и момент импульса связаны с движением тела или газа как целого, поэтому в системе отсчета, где сосуд с газом покоится, импульс и момент импульса можно исключить из рассмотрения.

Таким образом, для идеального газа и вообще для любой квазизамкнутой системы функция распределения $\rho(q, p)$, описывающая статистическое состояние системы, **зависит** только от **энергии**. Вывод - **энергия** в статистике приобретает исключительную роль.

§1.7. Функция распределения по энергиям.

Учитывая определяющую роль энергии, естественно перейти от вероятности попадания молекулы в объем $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = d\Gamma_r d\Gamma_p$ к вероятности для молекулы иметь энергию E . Для идеального газа нет необходимости рассматривать пространственную часть объема фазового пространства $d\Gamma_r$, т.к. энергия не зависит от координат для невзаимодействующих молекул. Ищем вероятность состояния молекулы с энергией в интервале от E до $(E+dE)$, $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$.

Для определенной скорости v , или импульса p , область, соответствующая диапазону $(E \div E + dE)$, имеет вид тонкого шарового слоя, радиусом $p = \sqrt{2mE}$

Вероятность того, что энергия молекулы находится в диапазоне $(E \div E + dE)$, равна по теореме о сложении вероятностей

$$dP(E) = \int_p^{p+dp} \rho(E(p_x, p_y, p_z)) d p_x d p_y d p_z, \quad (1.40)$$

где интегрирование ведется по шаровому слою от p до $p + dp$. Так как шаровой слой очень тонкий, то ρ внутри можно считать постоянной. Тогда

$$dP(E) = \rho(E) \int_p^{p+dp} d\Gamma_p = \rho(E) d\Gamma_E. \quad (1.41)$$

Здесь введено обозначение $d\Gamma_E = \int_{p \div p+dp} d\Gamma_p$ - объем шарового слоя с радиусом p .

Объем шара в импульсном пространстве равен $\Gamma_{\text{шар}} = \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2}$.

Объем шарового слоя равен $d\Gamma_E = d\Gamma_{\text{шар}} = 4\pi p^2 dp$. Учитывая, что $p = \sqrt{2mE}$, запишем $d\Gamma_E = \frac{d\Gamma_{\text{шар}}}{dE} dE = 4\pi p^2 \frac{dp}{dE} dE$. Итак, вероятность для молекулы идеального газа иметь энергию в интервале от E до $E + dE$ равна

$$dP(E) = 4\pi m^{3/2} \sqrt{2E} \rho(E) \cdot dE = \rho_E(E) dE \quad (1.42)$$

Функция распределения молекул по их энергиям, следовательно, определяется соотношением $\rho_E(E) = 4\pi m^{3/2} \rho(E) \sqrt{2E}$.

Важно отличать друг от друга две функции распределения. Функция **микрораспределения** $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в единице фазового объема с координатами q и p .

Функция **макрораспределения** $\rho_E(E)$ представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в состоянии с определенной энергией при всех координатах и импульсах, соответствующих этой энергии (шаровой слой в фазовом пространстве).

Зависимость $\rho(E)$ от энергии. Используя вероятностные соображения, можно найти зависимость функции $\rho(E)$ от энергии. Выделим в газе квазизамкнутую подсистему из двух *невзаимодействующих* молекул. Энергия подсистемы - аддитивная величина - $E = E_1 + E_2$. Функция распределения подсистемы по теореме умножения вероятностей равна $\rho(E) = \rho(E_1) \cdot \rho(E_2)$. Таким образом, функция распределения не аддитивная величина. Так как всегда удобнее работать с аддитивными величинами, то будем в квазизамкнутой системе рассматривать логарифм распределения, который есть аддитивная величина от энергии:

$$\ln \rho(E) = \ln \rho(E_1) + \ln \rho(E_2). \quad (1.43)$$

Выражение (1.43) выполняется только тогда, когда $\ln \rho(E)$ является линейной функцией энергии E

$$\ln \rho(E) = \alpha + \beta E, \quad (1.44)$$

где α и β неизвестные пока постоянные. Итак, в общем случае

$$\rho(E) = \text{const} \cdot e^{\beta E}. \quad (1.45)$$

До сих пор рассматривали идеальный газ. Однако все эти рассуждения могут быть применены к произвольному макроскопическому телу (неидеальные газы, жидкость, твердое тело). Для этого надо выразить дифференциал $d\Gamma_E$ через дифференциал dE и ввести функцию макрораспределения подсистемы по энергиям:

$$d\Gamma_E = \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE, \quad dP(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE = \rho_E(E) dE, \quad \rho_E(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E}.$$

§1.8. Энтропия.

Флуктуации аддитивных величин. Итак, нам известно, что статистическое поведение и свойства замкнутой (квазизамкнутой) системы определяются *аддитивными интегралами движения*. Одним из наиболее важных свойств аддитивных величин является то, что их флуктуации в состоянии равновесия малы ($\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, где N число подсистем). Для доказательства разобьем квазизамкнутую подсистему на множество более мелких, квазизамкнутых **одинаковых** подсистем (каждая из них слабо взаимодействует с окружением). Пусть число таких подсистем N . Тогда энергия подсистемы равна сумме энергий более мелких подсистем: $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$. Для оценки средней энергии подсистемы можно считать, что средние энергии малых подсистем одинаковы, поскольку мы разбивали на мелкие одинаковые подсистемы. Тогда средняя энергия равна $\langle E \rangle = N \cdot \langle \varepsilon \rangle$. Сосчитаем среднюю квадратичную флуктуацию

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\Delta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle \quad (1.46)$$

При выводе этой формулы мы воспользовались тем, что $\langle \Delta \varepsilon_i \rangle = 0$. То, что формула справедлива, проще всего увидеть на примере двух малых подсистем с энергиями ε_1 и ε_2 . В самом деле, для двух подсистем $\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle [(\Delta \varepsilon_1)^2 + 2\Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 + (\Delta \varepsilon_2)^2] \rangle = \langle (\Delta \varepsilon_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \varepsilon_2)^2 \rangle + 2\langle \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \rangle$. В силу **квазине-зависимости** малых подсистем $\langle \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \rangle = \langle \Delta \varepsilon_1 \rangle \langle \Delta \varepsilon_2 \rangle = 0$, т.к. $\langle \Delta \varepsilon_i \rangle = 0$. Поэтому $\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta \varepsilon_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \varepsilon_2)^2 \rangle$. Аналогичный результат получается и для N малых подсистем. Воспользуемся еще раз тем, что малые подсистемы примерно одинаковы, и флуктуации в них в среднем также имеют одинаковые величины

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \approx N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle. \quad (1.47)$$

Тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}}{N \langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}}{\langle \varepsilon \rangle} \quad (1.48).$$

Как видно из этого соотношения, при больших значениях N относительные флуктуации ничтожно малы. Как и для распределения молекул по объему

квазизамкнутая система живет подавляющую часть времени в состоянии с энергией близкой к средней энергии. Иначе, энергия равновесной подсистемы E практически постоянна во времени и равна своему среднему значению: $E = \langle E \rangle$. Это означает, что функция распределения имеет резкий пик при энергии $E = \langle E \rangle$ и имеет качественную зависимость, изображенную на рисунке. Заметную величину $\rho_E(E)$ имеет только при ничтожно малых отклонениях E от среднего значения $E = \langle E \rangle$. Итак, любая квазизамкнутая система почти все время проводит в очень небольшой части фазового пространства, соответствующей энергии вблизи $\langle E \rangle$. Эту область можно оценить, исходя из того, что площадь под кривой равна единице :

$$\rho_E(\langle E \rangle) \cdot \Delta E \approx 1, \quad (1.49)$$

где $\rho_E(\langle E \rangle)$ высота области, а ΔE ширина этой области (на полувысоте).

Статистический вес. По порядку величины ΔE (т.е. тот интервал энергий, в котором допустимы малые отклонения энергии подсистемы от своего среднего значения) совпадает со средней квадратичной флуктуацией $\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}$. Поэтому для оценки разрешенной части фазового пространства, в которой рассматриваемая подсистема проводит подавляющую часть времени, можно в распределении по энергиям поставить среднее значение энергии. Тогда (1.49) можно записать в виде

$$\rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE} \Delta E \equiv \rho(\langle E \rangle) \cdot \Delta \Gamma_E \approx 1. \quad (1.50)$$

Здесь $\Delta \Gamma_E$ - та разрешенная часть фазового пространства, в которой рассматриваемая подсистема со средней энергией $\langle E \rangle$ проводит подавляющую часть времени. **Объем $\Delta \Gamma_E$ несет информацию о полном числе микроскопических состояний подсистемы, которые реализуют макроскопическое состояние равновесной подсистемы с энергией $\langle E \rangle$.**

Введем понятие **статистического веса** как числа микросостояний реализующих данное макросостояние. При статистическом описании тепловых свойств тел *роль статистического веса играет фазовый объем $\Delta \Gamma_E$* . Этот объем тем больше, чем больше число микроскопических реализаций макроскопического состояния подсистемы с энергией $\langle E \rangle$. Однако, статистический вес, как он вводится по определению, есть величина безразмерная, а фазовый объем $\Delta \Gamma_E$ - размерная величина. Поэтому определим **статистический вес макроскопического состояния $\Delta \Omega(\langle E \rangle)$** как величину, **пропорциональную фазовому объему $\Delta \Gamma_E$** :

$$\Delta \Omega(\langle E \rangle) = \alpha \Delta \Gamma_E \quad (1.51)$$

где α - **размерный** коэффициент пропорциональности.

Если подсистему со средней энергией $\langle E \rangle$ разбить на подсистемы меньшего размера, то состояние каждой малой подсистемы будет определяться ее средней энергией. Для каждой маленькой подсистемы можно определить статистический вес $\Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle)$ ее макросостояния с энергией в интервале от $\langle \varepsilon_i \rangle$ до $\langle \varepsilon_i \rangle + \Delta\varepsilon_i$. Так как маленькие подсистемы статистически независимы, то энергия рассматриваемой подсистемы $\langle E \rangle = \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle$, а её статистический вес по теореме об умножении вероятностей равен

$$\Delta\Omega(\langle E \rangle) = \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) \cdot \dots \cdot \Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle) \cdot \dots \quad (1.52)$$

Энтропия. Удобнее вводить аддитивную величину, характеризующую макроскопическое состояние подсистемы (аддитивные величины обладают малыми флуктуациями). **Энтропия подсистемы** определяется соотношением

$$S(\langle E \rangle) = \ln \Delta\Omega(\langle E \rangle). \quad (1.53)$$

Энтропия дает информацию, как и статистический вес, о полном числе микросостояний подсистемы, которые реализуют данное равновесное состояние системы с энергией $\langle E \rangle$. Термин **энтропия** на греческом языке означает “превращение”. Число микроскопических реализаций растет с увеличением степени беспорядка в подсистеме. Поэтому говорят, что *энтропия является мерой степени беспорядка в подсистеме*.

Из (1.51) получаем

$$S(\langle E \rangle) = \ln(\alpha \Delta\Gamma_E). \quad (1.54)$$

Энтропия большой подсистемы, статистический вес которой равен произведению статистических весов малых подсистем

$$\Delta\Omega(\langle E \rangle) = \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) \cdot \dots ,$$

равна сумме энтропий её малых равновесных частей

$$S(\langle E \rangle) = S_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) + S_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) + \dots \quad (1.55)$$

Энтропия - *аддитивная величина*. Следовательно, для энтропии флуктуации также малы $\sim \frac{1}{N^{1/2}}$. Из свойства аддитивности следует, что энтропия помимо энергии зависит от объема тела V , но не зависит от формы тела, т.к. изменение формы тела - это только перестановка его частей, соответствующая перестановке слагаемых в сумме энтропий отдельных малых подсистем. Таким образом, энтропия $S = S(E, V)$, т.е. макроскопическое состояние определяется всего двумя параметрами: энергией тела E и его объемом V . Небольшое из-

менение макроскопического состояния тела сопровождается малым изменением энтропии dS , которое состоит из двух вкладов

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV. \quad (1.56)$$

Здесь первое слагаемое - приращение энтропии за счет изменения энергии тела, второе - за счет изменения объема тела. Во всех имеющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда самопроизвольно не убывает, она увеличивается или остается постоянной $\frac{dS}{dt} \geq 0$. Закон возрастания энтропии устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

Глава 2. Распределение Гиббса.

§2.1. Канонический ансамбль. Распределение Гиббса.

Канонический ансамбль – это совокупность незамкнутых систем. Каждая из этих систем является частью большой замкнутой системы.

Найдем функцию распределения систем канонического ансамбля по энергиям

$$\rho_E(E) = \rho(E) \frac{d\Gamma_E}{dE}. \quad (2.1)$$

Эта функция была введена для некоторого макроскопического равновесного тела (подсистемы), помещенного в окружающую среду (резервуар) и составляющего с этой средой замкнутую систему. Взаимодействие такого тела с окружающей средой слабое и в полном балансе энергий им можно пренебречь. Полная энергия замкнутой системы равна

$$E_0 = E + E' = const, \quad (2.2)$$

где E - энергия тела (подсистемы), E' - энергия резервуара.

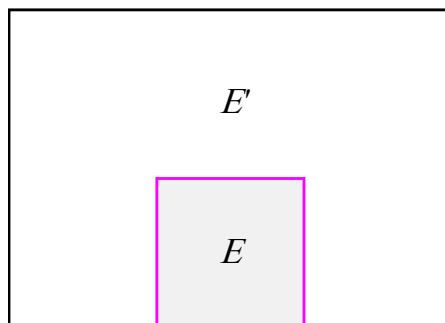


Рис.2.1. Замкнутая система, состоящая из маленькой подсистемы и резервуара.

Пусть размер подсистемы (тела) значительно меньше размера системы, т.е. $E' \gg E$. Для числа частиц в полной системе и подсистеме имеет место условие $N_0 = N + N' \gg N$. Так как в макроскопических телах флуктуации энергии в состоянии равновесия малы, то можно считать, что энергия среды E' есть среднее значение энергии $\langle E' \rangle$. В дальнейшем знак усреднения $\langle E' \rangle$ писать больше не будем, всегда подразумевая средние значения энергии для **больших** систем в равновесии.

Нас интересует вероятность $dP(E)$ такого состояния подсистемы, в котором тело находится в состоянии с энергией от E до $E + dE$, а окружающая среда - в равновесном макроскопическом состоянии со средней энергией E' . Это состояние среды можно описать фазовым объемом $\Delta\Gamma_{E'}$. Напомним, что $\rho(\langle E' \rangle) \frac{d\Gamma_{E'}}{dE'} \Delta E' = \rho(\langle E' \rangle) \Delta\Gamma_{E'} = 1$, а статистический вес состояния равен $\Delta\Omega(E') = a\Delta\Gamma_{E'}$. Фазовый объем $\Delta\Gamma_{E'}$ пропорционален числу способов распределения энергии $E' = E_0 - E$ по окружающей среде. Так как тело и среда статистически независимы, то вероятность $dP(E)$ пропорциональна произведению фазового объема состояния тела $d\Gamma_E$ и фазового объема макроскопического состояния окружающей среды $\Delta\Gamma_{E'}$

$$dP(E) \sim \Delta\Gamma_{E'} d\Gamma_E . \quad (2.3)$$

Фазовый объем макроскопического состояния среды можно выразить через энтропию окружающей среды - $S'(E') = \ln \Delta\Omega(E') = \ln a\Delta\Gamma_{E'}$.

$$S'(E_0 - E) = \ln a\Delta\Gamma_{E'} \quad \Delta\Gamma_{E'} = \frac{1}{a} \exp(S'(E_0 - E)).$$

Подставляя последнее выражение в (2.3), получаем:

$$dP(E) \sim \frac{1}{a} e^{S'(E_0 - E)} d\Gamma_E \quad (2.4)$$

Учтем, что тело составляет малую часть системы, т.е. $E \ll E_0$. Разложим энтропию среды $S'(E_0 - E)$ в ряд в окрестности точки E_0 :

$$S'(E_0 - E) = S'(E_0) - \left. \frac{dS'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)} \right|_{E=0} \cdot E + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 S'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)^2} \right|_{E=0} \cdot E^2 + \dots \quad (2.5)$$

и ограничимся первым порядком в разложении по энергии E .

Обозначив

$$\frac{dS'(E_0)}{dE_0} = \beta = 1/kT, \quad (2.6)$$

где k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, получаем

$$dP(E) = A \exp(-\beta E) d\Gamma_E . \quad (2.7)$$

Здесь E - энергия изучаемого тела, зависящая от координат и скоростей составляющих его атомов или молекул. Постоянную A можно найти из условия нормировки $\int_0^{E_0} dP(E) = 1$. Из (2.7) получаем

$$A = \frac{1}{\int \exp(-\beta E) d\Gamma_E} \quad (2.8)$$

Сравнивая выражение (2.7) с $dP(E) = \rho_E(E) dE = \rho(E) \frac{d\Gamma_E}{dE} dE = \rho(E) d\Gamma_E$, получаем плотность вероятности - **функцию статистического распределения**

$$\rho(E) = A \cdot e^{-\beta E} \quad (2.9)$$

Это и есть **распределение Гиббса**. Формула (2.9) дает распределение вероятностей различных **микроскопических** состояний подсистемы, являющейся малой частью некоторой большой замкнутой системы.

§2.2. Распределение Максвелла и его свойства.

В классической физике полная энергия всегда может быть разделена на кинетическую K и потенциальную U энергии

$$E = E_k + E_p = K + U , \quad (2.10)$$

где K - функция скоростей, U - функция координат. Функция U , вообще говоря, состоит из потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой и из потенциальной энергии во внешнем поле. При этом элемент фазового объема можно представить в виде произведения двух элементов

$$d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q , \quad (2.11)$$

где $d\Gamma_k = d\Gamma_p$ элемент фазового объема в пространстве импульсов (скоростей), $d\Gamma_U = d\Gamma_q$ фазовый объем в пространстве координат. Тогда вероятность записывается

$$dP(E) = dP(K) \cdot dP(U) \quad (2.12)$$

Такое разбиение вероятности $dP(E)$ на два независимых сомножителя означает, что вероятность иметь определенные значения для кинетической энергии никак не влияет на вероятность иметь какие-то значения для потенциальной энергии. Поэтому вероятности $dP(K)$ и $dP(U)$ должны удовлетворять независимым условиям нормировки для определения постоянных a и b :

$$d\mathbf{P}(K) = a \exp\left(-\frac{K}{kT}\right) d\Gamma_p, \quad (2.13)$$

$$d\mathbf{P}(U) = b \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Gamma_q.$$

Такое разбиение распределения по полным энергиям на два независимых распределения по кинетическим и потенциальным энергиям возможно лишь в *классической физике*. При *квантовом* рассмотрении вероятности различных значений координат и импульсов оказываются связанными друг с другом за счет соотношения неопределенностей.

Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости.

Разбиение вероятности $d\mathbf{P}$ на произведение вероятностей $d\mathbf{P}_K d\mathbf{P}_U$ позволяет найти распределение молекул газа по абсолютным значениям скоростей.

Пусть система состоит из большого числа невзаимодействующих молекул.

Кинетическая энергия системы $K = K_1 + K_2 + \dots + K_i + \dots$, где $K_i = \frac{p_i^2}{2m} = \frac{mv_i^2}{2}$ -

кинетическая энергия молекулы. Соответствующий фазовый объем равен

$d\Gamma_p = d\Gamma_{p_1} \cdot d\Gamma_{p_2} \cdot d\Gamma_{p_3} \cdot \dots$. Поскольку все частицы одинаковы и каждую из них можно рассматривать, как независимую подсистему, то вероятность имеет вид произведения

$$d\mathbf{P}_K = a \cdot e^{-\frac{\sum_i K_i}{kT}} d\Gamma_p = a \prod_i \left[e^{-\frac{K_i}{kT}} d\Gamma_{p_i} \right] = a \left[e^{-\frac{K_1}{kT}} d\Gamma_{p_1} \right]^N = (d\mathbf{P}_{K_1})^N, \quad (2.14)$$

где $d\mathbf{P}_{K_1}$ - пропорциональна распределению вероятностей по абсолютным значениям скоростей каждой отдельной молекулы:

$$d\mathbf{P}_{K_1} = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2kT}\right) d\Gamma_{p_1} \quad (2.15)$$

$$A^N = a,$$

Элемент объема $d\Gamma_{p_1} = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z}$. Итак, функция распределения вероятностей по кинетическим энергиям для одной молекулы имеет вид

$$\rho(K_1) = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2kT}\right). \quad (2.16)$$

Вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$, обладая при этом определенными проекциями импульсов, равна

$$d\mathbf{P}_{p_x, p_y, p_z} = A \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.17)$$

Аналогично, вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$, обладая при этом определенными проекциями скорости, равна

$$d\mathbf{P}_{v_x, v_y, v_z} = A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (2.18)$$

Фазовый объем, соответствующий кинетической энергии, лежащей в диапазоне от K_1 до $K_1 + dK_1$ при всех возможных импульсах или скоростях, определяется шаровым слоем $d\Gamma_K = 4\pi p^2 dp$ или $d\Gamma_K = 4\pi v^2 dv$. Вероятность иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$ при всех возможных импульсах равна

$$d\mathbf{P}_K = A \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) 4\pi p^2 dp \quad (2.19)$$

В пространстве скоростей

$$d\mathbf{P}_K = A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.20)$$

Постоянную A найдем из условия нормировки $\int d\mathbf{P}_K = 4\pi A \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right) v^2 dv = 1$.

Пользуясь табличным интегралом Пуассона - $\int_0^\infty \exp(-\gamma x^2) x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma^3}}$, получаем:

$$A = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}, \quad (2.21)$$

$$d\mathbf{P}_{v \rightarrow v+dv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv. \quad (2.22)$$

Формула (2.22) дает вероятность того, что скорость молекулы лежит в диапазоне от v до $v + dv$, т.е. в шаровом слое пространства скоростей.

Свойства распределения Максвелла:

1) Плотность вероятности $f(v) = \frac{d\mathbf{P}(v)}{dv}$, имеет максимум при некоторой скорости v молекул. Из (2.22) следует, что при малых скоростях вероятность растет пропорционально v^2 из-за фазового объема, а далее с ростом скорости v функция резко убывает из-за экспоненциального множителя. Найдем наиболее вероятную скорость, т.е. скорость, при которой имеется максимум функ-

ции $f(v)$. Так как $f(v) \sim v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$, то, приравняв нулю её производную,

получаем
$$\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right)' = 0 = 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} - \frac{m}{kT}v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Rightarrow v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

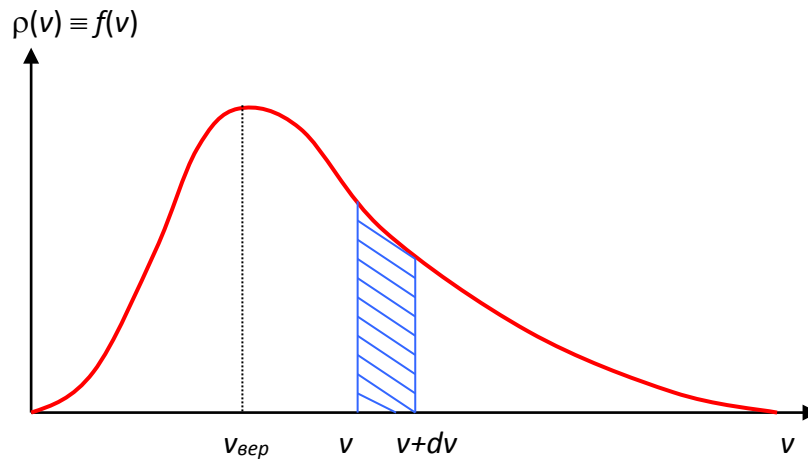


Рис.2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости.

Максимум получается при скорости, которая и называется **наиболее вероятной скоростью**

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} ; \quad (2.23)$$

2) Полная площадь под кривой $f(v)$ равна 1, поскольку она равна нормировочному интегралу. Интерпретация участка заштрихованной площади под кривой: площадь заштрихованной области равна вероятности того, что скорость молекулы в диапазоне от v до $v + dv$. Для вероятности получить скорость молекул в конечном интервале скоростей необходимо вычислить

$$\Delta P_{v_1 \div v_2} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv ; \quad (2.24)$$

3) Распределение вероятностей зависит от температуры. На рисунке 2.3 представлено несколько кривых $f(v)$ при разных температурах.

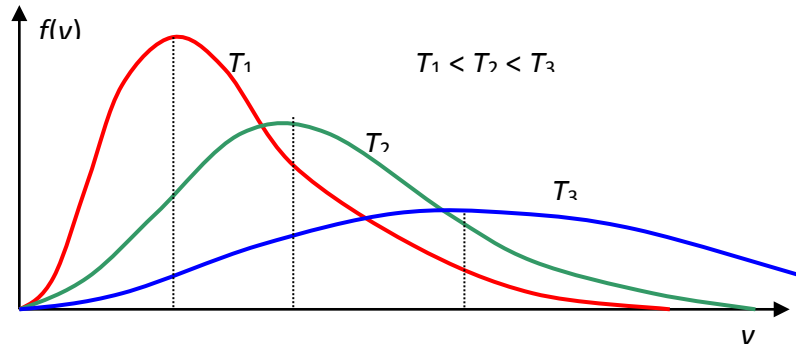


Рис.2.3. Распределение Максвелла при разных температурах.

С ростом температуры диапазон скоростей все расширяется, а наиболее вероятная скорость сдвигается в область больших скоростей ($v_{\text{вер}} \sim \sqrt{T}$), при этом наиболее вероятной скоростью обладают все меньшее число молекул (максимум становится меньше).

Характерные средние скорости:

1) **Средняя скорость.** По определению

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (2.25)$$

Произведем замену переменных: $y \equiv \frac{mv^2}{2kT}$ и $v dv = \frac{kT}{m} dy$.

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{2T}{m} y \exp(-y) \frac{T}{m} dv = 4\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \int_0^{\infty} e^{-y} y dy. \\ \int_0^{\infty} e^{-y} y dy &= -ye^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy = -e^{-y} \Big|_0^{\infty} = 1. \end{aligned}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}; \quad (2.26)$$

2) **Средняя квадратичная скорость.** По определению, среднее значение квадрата скорости

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (2.27)$$

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{d^2}{d\beta^2} \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$$

В нашем случае $\beta = \frac{m}{2kT}$,

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} \quad (2.28)$$

И **средняя квадратичная скорость** равна

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.29)$$

Отсюда можно получить **среднюю кинетическую энергию**, приходящуюся на молекулу:

$$\langle K \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.30)$$

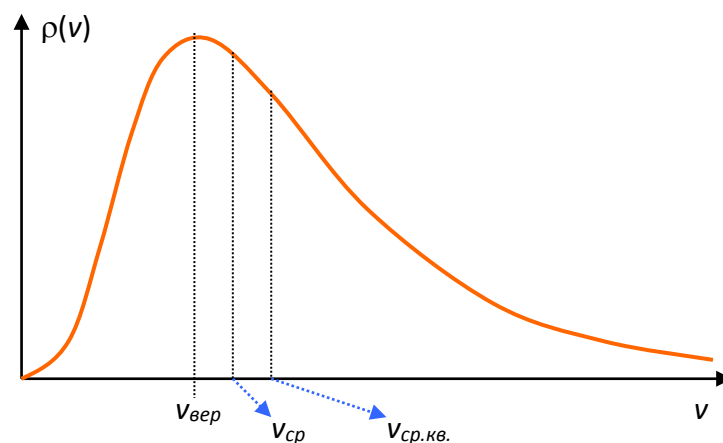


Рис.2.4. Характерные скорости распределения Максвелла.

На графике функции распределения $\rho(v)$ все характерные скорости расположены следующим образом:

$$v_{\text{вер}} < v_{\text{ср}} < v_{\text{ср.кв.}}.$$

Из Рис.2.4. видно, что максимум функции распределения довольно широк. Это отражает большой разброс в абсолютных значениях скоростей молекулы, т.е. большие флуктуации её скорости. Одна молекула - подсистема, которая содержит малое число частиц, поэтому флуктуации велики;

3) Для подсистемы с N частицами её полная кинетическая энергия

$$K_c = K_1 + K_2 + K_3 + \dots = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} + \frac{mv_3^2}{2} + \dots$$

Из этих N частиц доля молекул, имеющих скорости от v до $v + dv$, в силу независимости будет равна

$$dP(K) = \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv \right]^N \quad (2.31)$$

Эта вероятность имеет очень резкий максимум как функция скорости v , при этом функция распределения по скоростям в системе $\frac{dP(K)}{(dv)^N} = \rho(v)$. При больших скоростях эта вероятность быстро спадает $\sim \exp\left(-N \frac{mv^2}{2kT_k}\right)$, а при малых ведет себя как $\sim v^{2N}$, таким образом в распределении получаем резкий максимум.

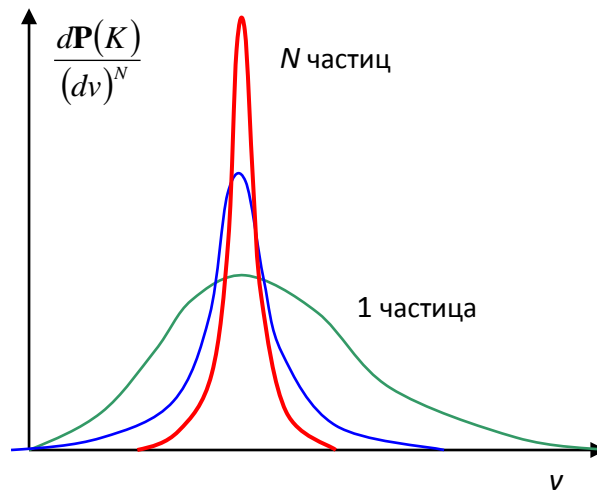


Рис.2.5. Распределение Максвелла для N частиц.

Распределение Максвелла по проекциям скорости.

Когда проводится экспериментальная проверка распределения Максвелла, то регистрируются молекулы, летящие в одну сторону. Чтобы получить функцию распределения молекул по проекциям скорости перепишем распределение Максвелла в виде

$$dP(K) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (2.32)$$

Эту вероятность можно представить в виде произведения $dP(K) = dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z)$, где каждый из сомножителей представляет собой распределение Максвелла для проекций скорости молекул. Очевидно, что

$$dP(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x . \quad (2.33)$$

Легко увидеть, что плотность вероятности $\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} = \frac{dP(v_x)}{dv_x}$ симметрично относительно начала координат и имеет максимум при $v_x = 0$. Положительные и отрицательные значения v_x имеют одинаковую вероятность, поэтому наиболее вероятная проекция и средняя проекция скорости равны нулю $\langle v_x \rangle = 0$. Можно пояснить на простых картинках фазового объема различие в распределениях по абсолютным значениям скорости и по их проекциям, а также, почему наиболее вероятная проекция скорости равна нулю. Плотность числа точек наибольшая в центре системы координат скоростей, а затем падает по экспоненте - $\rho(E) = \rho(K) = Ae^{-\frac{mv^2}{2T}}$. Для абсолютных значений скорости фазовый объем **растет** с увеличением абсолютного значения скорости пропорционально $\sim 4\pi v^2 dv$. Поэтому при малых скоростях распределение растет из-за фазового объема, достигает максимума и затем падает из-за быстрого падения плотности частиц (хотя фазовый объем по-прежнему растет).

Если рассматривать фазовый объем в распределении по проекциям скорости, то этот фазовый объем **постоянен** для всех значений v_x , и равен dv_x . Следовательно, вероятность больше там, где больше плотность частиц.

Вычислим среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы, т.е. считаем $\langle E_x \rangle$ - долю кинетической энергии, относящуюся к движению по оси x . По определению

$$\langle E_x \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) v_x^2 dv_x .$$

Так как $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-\frac{3}{2}}$, то

$$\langle E_x \rangle = \frac{1}{2} kT . \quad (2.34)$$

Итак, кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна “половинке” kT , причем $\langle E_x \rangle = \langle E_y \rangle = \langle E_z \rangle = \frac{1}{2} kT$. Тогда, среднее значение полной энергии равно

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (2.35)$$

§2.3. Распределение Больцмана и его свойства.

В начале настоящей главы мы писали для классической подсистемы $E = K + U$, и поскольку кинетическая энергия есть функция скоростей, а потенциальная энергия - функция координат, то вероятность для подсистемы иметь энергию E равна $dP(E) = dP(K)dP(U)$. В силу независимости событий (произведение вероятностей) иметь определенные значения кинетической и потенциальной энергий можно рассматривать отдельно вероятность распределения частиц во внешнем поле $U(x, y, z)$

$$dP(U) = B e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz, \quad (2.36)$$

Так как $dP(U) = dP(x, y, z) = \frac{dN}{N}$, то число молекул в объеме dV определяется формулой $dN_{x,y,z} = N \cdot B \exp\left\{-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right\} dx dy dz$. Смысл множителя NB легко понять, если рассмотреть число частиц в единице объема, т.е. плотность (концентрацию) числа частиц $\frac{dN_{x,y,z}}{dx dy dz} = n(x, y, z) = N \cdot B e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}$. Очевидно, что произведение NB равно плотности числа частиц n_0 в точке, где $U = 0$. Тогда

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}. \quad (2.37)$$

Эта формула носит название *распределения Больцмана*.

Если отсчет вести от точки, где $U = U_0$, то распределение Больцмана принимает вид

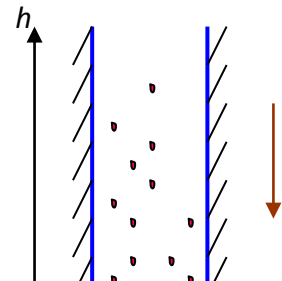
$$n(x, y, z) = n_0 \exp\left\{-\frac{U(x, y, z) - U_0}{kT}\right\}. \quad (2.38)$$

Примеры использования распределения Больцмана:

1) *Распределение частиц в сосуде по высоте в однородном поле тяжести* ($g = const, T = const$). Для Земли поле тяжести однородно для небольших высот $h \ll R_3$ (R_3 - радиус Земли):

$$U(r) = -\gamma \frac{Mm}{r} = -\gamma \frac{Mm}{R+h} \approx -\gamma \frac{Mm}{R} + \gamma \frac{Mm}{R^2} h,$$

$$U(h) - U(0) = \gamma \frac{Mm}{R^2} h = mgh.$$



Получаем

$$n(h) = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{kT}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{kT}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{\mu gh}{RT}\right\}. \quad mg$$

Здесь μ - молярная масса газа, R - универсальная газовая постоянная. Воспользовавшись связью между концентрацией и давлением, получаем **барометрическую** формулу Больцмана

$$p = p_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT}\right\} \quad (2.39)$$

Концентрация частиц убывает с высотой, причем концентрация более тяжелых частиц убывает с высотой быстрее. Это создает подъемную силу для более легких объектов (воздушные шары). Для более высоких температур распределение с высотой становится более равномерным. При этом полное число частиц в сосуде N постоянно и равно $\Delta S \int_0^L n_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} dh = N$. Здесь ΔS площадь сечения сосуда, а L его полная высота;

2) *Распределение частиц во вращающемся сосуде.* Имеем сосуд длины L , который вращается с угловой скоростью ω вокруг одного из его оснований. Сила инерции, действующая на молекулу, находящуюся на расстоянии r от основания, равна $F = m\omega^2 r$, а потенциальная энергия молекулы равна $U(r) = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}$. Распределение частиц описывается функцией $n(r) = n_0 \exp\left\{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right\}$, которая показывает, что концентрация молекул растет с радиусом и достигает максимального значения у противоположного основания;

3) *Средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы.*

Распределение Максвелла-Больцмана (Гиббса) позволяет получить среднюю энергию, приходящуюся на колебательную степень свободы. Этим мы подтвердим теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы и получим теплоемкость твердых тел при высоких температурах T (для которых применимо классическое описание).

Равновесное состояние кристалла - периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы не находятся в покое, а совершают малые теп-

ловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси Ox , тогда энергия такого осциллятора равна:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \quad (2.40)$$

где m - масса атома, κ - упругая постоянная. Статистическое описание атомов с энергией E можно вести с помощью распределения Максвелла-Больцмана, которое для одного осциллятора имеет вид

$$dP = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx . \quad (2.41)$$

Во избежание путаницы здесь и далее вместо kT в знаменателе стоит T . Нормировочная постоянная A состоит из произведения двух постоянных ($A = A_1 A_2$), которые равны соответственно:

$$A_1 = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}, \quad A_2 = \left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2}. \quad (2.42)$$

Найдем стандартным образом среднюю энергию тела, колеблющегося вдоль оси x :

$$\begin{aligned} \langle E_x \rangle &= A_1 A_2 \int \left(\frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \right) \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2 + \kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx = \\ &= A_1 A_2 \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx + \\ &+ A_1 A_2 \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx. \end{aligned}$$

Второй интеграл в первом слагаемом есть по сути нормировочный интеграл и равен $(A_2)^{-1}$. То же относится к первому интегралу во втором слагаемом, который равен $(A_1)^{-1}$. Другие интегралы равны:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2}. \quad (2.43)$$

Подставляя (2.43) в выражение для средней энергии, получаем

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2} + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2} = \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}T = T = (kT) \quad (2.44)$$

Итак, на одну колебательную степень свободы приходится энергия, равная в общепринятых единицах kT . Из расчета видно, что $kT/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $kT/2$ - из-за потенциальной энергии колебательного движения. Здесь мы доказали теорему о *равномерном распределении энергии по степеням свободы*. Согласно

этой теореме на каждую колебательную степень свободы приходится энергия, равная kT .

Глава 3. Квантовые статистические распределения.

§3.1. Статистическая сумма. Большой канонический ансамбль.

Известно, что все частицы в природе в зависимости от их **спина** делятся на **фермионы** и **бозоны**. **Спин** - это внутренний механический момент количества движения частицы не связанный с ее движением в пространстве. Частицы с **полуцелым** спином $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ называются фермионами, а частицы с **целым** значением $s = 0, 1, 2, \dots$ - бозонами. Так электрон, нейтрон, протон имеют $s = 1/2$ и являются фермионами. Бозонами являются фотон, векторные мезоны ($s = 1$) и гравитон ($s = 2$). В зависимости от спина, ядра атомов (и сами атомы) всех существующих в природе химических элементов тоже являются фермионами или бозонами. Различие между фермионами и бозонами заключается в возможности занимать одно и то же квантовое состояние несколькими тождественными частицами. Квантовые частицы неразличимы. Поэтому любые конфигурации, отличающимися только перестановками двух и более тождественных частиц считаются одинаковыми.

Многочастичные квантовые состояния системы удобно записывать в **представлении чисел заполнения**. Для этого введем полный набор **одночастичных** состояний $\{\varphi_\alpha\}$ с собственными энергиями $\{\varepsilon_\alpha\}$, где индекс α - номер состояния. Многочастичное состояние определяется указанием числа частиц n_α для всех значений α . Числа n_α принимают значения:

$$n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ в случае статистики Бозе – Эйнштейна (Б-Э),}$$

$$n_\alpha = 0, 1 \text{ - в случае статистики Ферми – Дирака (Ф-Д).}$$

Одно из центральных мест в квантовой статистике занимает понятие **статистической суммы** (статсуммы)

$$Z = \sum_{n=1}^N e^{-\beta E_n} \equiv \sum_{n=1}^N e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (3.1)$$

В этом выражении индекс n нумерует собственные функции $|n\rangle$ и собственные значения E_n всей системы. В квантовой статистике среднее значение оператора \hat{A} в соответствии с распределением Гиббса определяется выражением

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle e^{-\beta E_n} \equiv \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle P_n, \quad (3.2)$$

где $P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$ – вероятность обнаружения системы в состоянии $|n\rangle$. Если статсумма известна, то с её помощью можно найти все термодинамические свойства системы.

Введём *свободную энергию*

$$F = -kT \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln(\sum_n e^{-\beta E_n}) \quad (3.3)$$

и *энтропию*

$$S = -\sum_n P_n \ln P_n. \quad (3.4)$$

Определение энтропии (3.4) полностью соответствует определению, данному ранее в Главе 1. В условиях равновесия

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (3.5)$$

Используя нестационарную теорию возмущений легко показать, что при отклонении от равновесия энтропия с течением времени всегда возрастает

$$\frac{dS}{dt} > 0. \quad (3.6)$$

Рассмотрим полную энергию системы, находящейся в состоянии с номером n : $E_{\text{полн}} = E_n = \sum_{\alpha} E_{n_{\alpha}}$, где $E_{n_{\alpha}}$ – энергии подсистем. Тогда ($\beta=1/kT$)

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_{n_1 n_2 \dots} e^{-\beta \sum_{\alpha} E_{n_{\alpha}}} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \prod_{\alpha} (\sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta E_{n_{\alpha}}}) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} (\ln \sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta E_{n_{\alpha}}}) = \\ &= \sum_{\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \ln \sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta E_{n_{\alpha}}} \right) \equiv \sum_{\alpha} F_{\alpha} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Таким образом, свободная энергия всей системы есть сумма свободных энергий её подсистем.

При фиксированном числе частиц N в системе должно выполняться условие $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$, которое затрудняет вычисление статистической суммы. Данную проблему можно обойти, если ввести понятие *химического потенциала* μ для систем с переменным числом частиц. Ансамбль таких систем называется *большим каноническим ансамблем*. В этом ансамбле формально переходят к гамильтониану $\hat{H} - \mu \hat{N}$. Химический потенциал μ находится из условия

$N = \langle \hat{N} \rangle$ и имеет смысл полной энергии, приходящейся на одну частицу.

В большом каноническом ансамбле статсумма равна

$$Z^{\mu} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (E_{\alpha} - \mu)}. \quad (3.8)$$

Свободная энергия $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z^\mu$ называется термодинамическим потенциалом. В случае, когда $\sum_\alpha n_\alpha = N$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z^\mu}{\partial \mu} &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \beta \left(\sum_\alpha n_\alpha \right) \exp \left\{ -\beta \left[\sum_\alpha n_\alpha (E_\alpha - \mu) \right] \right\} = \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \beta N \exp \{ -\beta [\sum_\alpha n_\alpha (E_\alpha - \mu)] \}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Однако, по определению,

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= \frac{1}{Z^\mu} \sum_{n_1, n_2, \dots} N \exp \{ -\beta [\sum_\alpha n_\alpha (E_\alpha - \mu)] \}, \\ \text{так что} \quad \langle \hat{N} \rangle &= \frac{1}{\beta Z^\mu} \frac{\partial Z^\mu}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^\mu = -\frac{\partial F}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Последнее уравнение позволяет найти зависимость μ от числа частиц N .

Аналогичным образом можно получить:

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{\partial F}{\partial E_\alpha}, \quad \langle \hat{N} \rangle = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle. \quad (3.11)$$

Внутренняя энергия системы

$$U = \frac{1}{Z^\mu} \sum_{n_1, n_2, \dots} (\sum_\alpha n_\alpha E_\alpha) \exp \{ -\beta [\sum_\alpha n_\alpha (E_\alpha - \mu)] \} = \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} + \mu \langle \hat{N} \rangle. \quad (3.12)$$

В качестве примера использования полученных выше формул рассмотрим одноатомный **идеальный газ в трехмерном ящике с непроницаемыми стенками**. Из квантовой механики известно, что энергия частиц равна

$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$, где L_x, L_y, L_z – размеры ящика, а n_i – целые числа. Статистическую сумму запишем в виде $Z = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z$. Отдельные сомножители легко вычисляются:

$$\begin{aligned} Z_x &= \sum_{n_x=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2 n_x^2}{2m L_x^2} \right) \cong \int_0^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2 n_x^2}{2m L_x^2} \right) dn_x = C \frac{L_x}{\beta^{\frac{1}{2}}}, \\ Z_y &= C \frac{L_y}{\beta^{\frac{1}{2}}}, \quad Z_z = C \frac{L_z}{\beta^{\frac{1}{2}}}, \quad Z = C^3 \frac{L_x L_y L_z}{\beta^{\frac{3}{2}}} = C^3 \frac{V}{\beta^{\frac{3}{2}}}. \end{aligned}$$

Средняя энергия одной частицы равна $\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT$, а средняя энергия всех частиц $\langle E \rangle = \frac{3}{2}kTN$. Используя полученные выражения для Z , можно найти среднее давление $\langle p \rangle$. Для этого примем во внимание, что

$$F_x \partial L_x = -\partial \varepsilon_n, \quad F_x = -\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial L_x}.$$

Тогда

$$\langle F_x \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \left(-\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial L_x} \right) e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}.$$

Отсюда получаем, что $\langle p \rangle = \frac{N \langle F_x \rangle}{L_y L_z} = \frac{N}{\beta L_x L_y L_z} = \frac{NkT}{V} = nkT$.

§3.2. Идеальный газ Бозе - Эйнштейна.

Рассмотрим систему невзаимодействующих бозонов, находящихся в объеме V . В соответствии с (3.1) запишем статистическую сумму в явном виде

$$Z \equiv e^{-\beta F} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\{\beta[n_1(\varepsilon_1 - \mu) + n_2(\varepsilon_2 - \mu) + \dots]\}} = \sum_{n_1} e^{-[\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)]} \sum_{n_2} e^{-[\beta n_2(\varepsilon_2 - \mu)]} \dots \quad (n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (3.13)$$

Каждый из сомножителей (бесконечных рядов) в этом выражении равен

$$\sum_{n_i} e^{-[\beta n_i(\varepsilon_i - \mu)]} = (1 + x + x^2 + \dots \equiv \frac{1}{1-x}) = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}. \quad (3.14)$$

Для статсуммы и свободной энергии имеем:

$$e^{-\beta F} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}, \quad F = \frac{1}{\beta} \sum_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}], \quad (3.15)$$

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}. \quad (3.16)$$

Последнее выражение называется **функцией распределения Бозе-Эйнштейна**, которая описывает распределение бозонов по энергиям.

Если учесть спин, то надо умножить свободную энергию на число спиновых состояний s . Сумму (3.15) можно найти, если заменить её интегралом по

фазовому объёму и заменить дискретный спектр непрерывным $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Заметим, что теперь индекс α можно заменить индексом p или k . Тогда, с учетом (3.10),

$$F = \frac{s}{\beta} \int \ln \left(1 - e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{\beta \mu} \right) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 x, \quad (3.17)$$

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \mu} = s \int \frac{e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{\beta \mu}}{1 - e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{\beta \mu}} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (3.18)$$

Введем обозначения: $\alpha = e^{\beta \mu}$, $x^2 = \frac{\beta p^2}{2m}$. Тогда

$$\frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{x^2}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} dx, \text{ и}$$

$$\begin{aligned} \rho &= s \int \frac{e^{-x^2} \alpha}{1 - e^{-x^2} \alpha} \left[\frac{x^2}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \right] dx = \\ &= s \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2^2} + \frac{\alpha^3}{3^2} + \dots \right) = s \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta_{3/2}(\alpha) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Мы ввели здесь *дзета-функцию* $\zeta_r(\alpha) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n^r}$. Задав ρ , можно найти α , а затем и μ .

Для полной энергии (3.12) получаем

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} + \mu \langle \hat{N} \rangle = s \frac{3kT}{2} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta_{5/2}(\alpha) V. \quad (3.20)$$

Рассмотрим случай **малых плотностей** или **высоких температур**, когда

$$\frac{\rho}{T^{3/2}} \ll 1 \Rightarrow \zeta \ll 1 \Rightarrow \alpha \ll 1 \Rightarrow \zeta_{3/2}(\alpha) = \alpha, \zeta_{5/2}(\alpha) = \alpha. \text{ В этом классиче-}$$

$$\text{ском предельном случае} \quad \frac{U}{\rho V} \approx \frac{3kT}{2} \frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)} = \frac{3}{2} kT.$$

Конденсация Бозе - Эйнштейна.

Особый интерес представляет собой случай низких температур. При понижении температуры параметр α неограниченно возрастает, а *дзета-функция*

при $\alpha > 1$ расходится. Температура, при которой $\alpha = 1$ называется **критической** температурой T_c **конденсации** Бозе - Эйнштейна. Известно, что $\zeta_{\frac{3}{2}}(1) = 2.612$, $\zeta_{\frac{5}{2}}(1) = 1.341$, и из (3.19) находим

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{\rho/s}{2.612} \right)^{2/3}. \quad (3.21)$$

Вблизи этой температуры заменять суммирование (3.15) интегрированием нельзя, так как низшие дискретны уровни вносят заметный вклад в сумму.

Рассмотрим $\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}$. Так как $\langle n_\alpha \rangle > 0$, то должно выполняться условие $(\varepsilon_\alpha - \mu) > 0$.

Пусть ε_0 - основное невырожденное состояние, тогда

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} - 1} \ll \langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1}.$$

Если теперь взять ε_0 за начало отсчета энергии (т.е. принять, что $\varepsilon_0=0$), то

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}.$$

Отсюда следует, что $\mu = -kT \ln\left(1 + \frac{1}{\langle n_0 \rangle}\right)$, а для больших $\langle n_0 \rangle$

$$\mu = -\frac{kT}{\langle n_0 \rangle}.$$

При низких температурах T химический потенциал μ должен лежать вблизи нуля, поэтому для всех энергий $\varepsilon_\alpha > \varepsilon_0$ им можно пренебречь.

Тогда для $T < T_c$:

$$\begin{aligned} \langle N_{\text{возб}} \rangle &= \langle N - n_0 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \cong sV \int \frac{1}{\frac{p^2}{e^{2mkT} - 1}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= 2.612 \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} sV = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\langle n_0 \rangle = \langle N \rangle - \langle N_{\text{возб}} \rangle = \langle N \rangle \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (3.23)$$

$$U = 0.513 \frac{3kT}{2} \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \sim T^{5/2}. \quad (3.24)$$

Для $T > T_c$ внутренняя энергия имеет вид $U = \frac{3kT}{2} \langle N \rangle \frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)}$. Эта функция убывает с ростом температуры. Вблизи критической температуры теплоёмкость имеет острый излом (“cusp”).

§3.3. Идеальный газ Ферми - Дирака.

Для идеального газа фермионов (электронов) свободная энергия также определяется формулой (3.15), в которой числа заполнения n_α могут принимать всего два значения $n_\alpha = 0, 1$. Поэтому

$$F = -\frac{1}{\beta} \sum_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}],$$

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_\alpha} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}. \quad (3.25)$$

Последнее выражение называется **функцией распределения Ферми-Дирака**, которая описывает распределение фермионов по энергиям. Для вычисления свободной энергии снова перейдем от суммирования к интегрированию и учтём, что для электронов $s=2$:

$$F = -2 \frac{1}{\beta} \int \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int dx dy dz =$$

$$= -2 \frac{V}{\beta (2\pi\hbar)^3} \int \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] 4\pi p^2 dp =$$

$$= -\frac{V}{\beta \pi^2 \hbar^3} \int \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] p^2 dp, \quad (3.26)$$

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \mu} = 2 \int \frac{e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)}}{1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)}} \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (3.27)$$

Рассмотрим некоторые свойства функции распределения **Ферми-Дирака**.

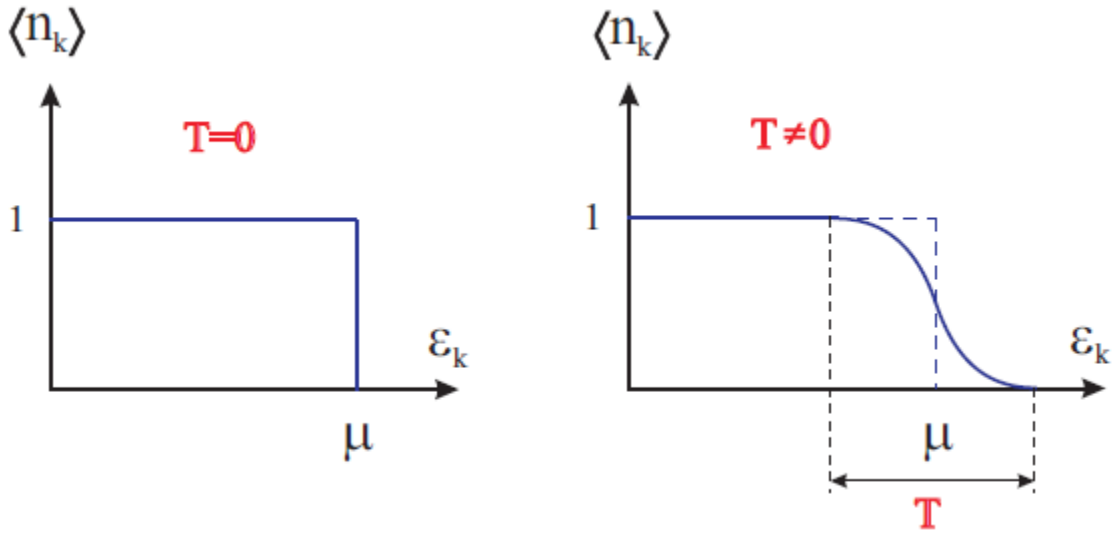


Рис.3.1. Заполнение состояний идеального ферми-газа при $T = 0$ и при $T > 0$.

Из (3.25) следует, что при $T = 0$ все состояния с энергиями $\epsilon_\alpha < \mu_0$ заполнены, а состояния с большими энергиями $\epsilon_\alpha > \mu_0$ свободны.

Так как свободные электроны занимают в импульсном пространстве сферу радиуса p_0 , то

$$\rho = 2 \int_0^{p_0} \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = 2 \left(\frac{4\pi p_0^3}{3} \right) \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (3.28)$$

Величина

$$\mu_0 = \frac{p_0^2}{2m} \quad (3.29)$$

называется *энергией (уровнем) Ферми*, а $T_F = \mu_0/k$ – *температурой Ферми*. Для простых металлов эту температуру можно оценить, используя две последние формулы - $\mu_0 = \frac{\hbar^2(3\pi^2\rho)^{2/3}}{2m}$. Оказалось, что, например, для меди (и других металлов в твердом состоянии) $T_F \approx 82000 \text{ К} \gg T$. Говорят, что мы имеем *сильно вырожденный электронный газ*.

Найдем теперь *плотность электронных состояний* $f(\epsilon)$, т.е. число состояний с энергией ϵ в интервале $d\epsilon$. Этому интервалу в импульсном пространстве отвечает сферический слой толщиной dp . Полное число состояний в данном слое $2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = f(\epsilon)d\epsilon$. Отсюда для квадратичного закона дисперсии $\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ получаем

$$f(\epsilon) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\epsilon}. \quad (3.30)$$

Полная энергия на единицу объёма при $T=0$ определяется выражением

$u = \frac{U}{V} = u(0) = 2 \int_0^{p_0} \left(\frac{p^2}{2m}\right) \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi p_0^5}{5m(2\pi\hbar)^3}$, а средняя энергия электрона в металле равна

$$\frac{u(0)}{\rho} = \frac{3}{5} \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{5} \mu_0 = \langle \varepsilon \rangle. \quad (3.31)$$

Для $T \neq 0$ функция распределения расплывается (см. Рис.3.1.), а плотность и внутреннюю энергию можно вычислить лишь приближенно. Энергетический интервал расплывания функции распределения порядка kT , что много меньше значения уровня Ферми μ_0 . В результате для низких температур имеем:

$$\begin{aligned} \mu &\approx \mu_0 \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2\right), \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots\right], \\ u &= u_0 + \gamma T^2 \quad \left(\gamma = \frac{a\pi^2}{6} \sqrt{\mu_0} k^2, a = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Отсюда следует линейная зависимость удельной теплоемкости металлов от температуры $c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = 2\gamma T$.

§3.4. Статистический оператор (матрица плотности) и корреляционные функции.

Известно, что в квантовой механике каждой физической величине \mathbf{A} соответствует оператор \hat{A} . Наблюдаемыми на опыте значениями этой величины являются квантово - механические средние

$$A_{nn} \equiv \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle \equiv \int \psi_n^*(\mathbf{x}) \hat{A} \psi_n(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (3.33)$$

где $\psi_n(\mathbf{x})$ – ортонормированные собственные функции гамильтониана системы:

$$\hat{H} \psi_n(\mathbf{x}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{x}). \quad (3.34)$$

В (3.34) индекс n нумерует состояния, \mathbf{x} - совокупность независимых координат, ε_n - соответствующие собственные значения. Если оператор \hat{A} коммутирует с гамильтонианом \hat{H} , то система $\{\psi_n\}$ является системой его собственных функций, а наблюдаемые значения (3.33) будут собственными значениями оператора \hat{A} .

В квантовой статистической механике под наблюдаемой величиной понимается её среднее статистическое значение, которое определяется выражением

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n w_n A_{nn}. \quad (3.35)$$

В этом выражении w_n - вероятность обнаружить систему в состоянии n , или *статистический вес* этого состояния. Очевидно, что должно выполняться условие

$$\sum_n w_n = 1, \quad (3.36)$$

которое означает, что полная вероятность всех вантовых состояний равна единице.

Введем квантово-статистический оператор (*матрицу плотности*), который в матричном представлении (x - представлении) имеет вид

$$\hat{\rho}(x, x') = \sum_n w_n \psi_n(x) \psi_n^*(x'). \quad (3.37)$$

Из ортонормированности волновых функций и (3.37) следует, что

$$\int dx \hat{\rho}(x, x) = \sum_n w_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_n w_n = 1. \quad (3.38)$$

Запишем теперь выражение для среднего значения оператора \hat{A} при помощи матрицы плотности (3.37):

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n w_n \int \psi_n^*(x) \hat{A} \psi_n(x) dx = \sum_{n,m} w_n \delta_{nm} \int \psi_m^*(x) \hat{A} \psi_n(x) dx = \\ &= \left(\text{заменяем индексы } \mathbf{n} \leftrightarrow \mathbf{m} \text{ и подставим } \delta_{nm} = \int \psi_n(x') \psi_m^*(x') dx' \right) = \\ &= \sum_{n,m} w_n \iint \psi_n(x') \psi_m^*(x') \psi_n^*(x) \hat{A} \psi_m(x) dx dx' \equiv \\ &\equiv \sum_{n,m} w_n \iint \psi_n(x') \psi_n^*(x) \psi_m^*(x') \hat{A} \psi_m(x) dx dx' = \\ &= \iint \sum_{n,m} w_n \psi_n(x') \psi_n^*(x) \psi_m^*(x') \hat{A} \psi_m(x) dx dx' = \\ &= (\hat{A}(x, x') = \sum_m \psi_m^*(x') \hat{A} \psi_m(x)) = \iint \hat{\rho}(x', x) \hat{A}(x, x') dx dx'. \quad (3.39) \end{aligned}$$

Здесь мы ввели матричное x - представление для оператора \hat{A} . Выражение (3.39) обычно записывают в виде

$$\langle \hat{A} \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{A}), \quad (3.40)$$

где шпур берется по координатам x . Последняя запись удобна тем, что она не зависит от представления операторов \hat{A} и $\hat{\rho}$. В частности, под шпуром можно понимать сумму по собственным состояниям

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n (\hat{\rho} \hat{A})_{nn} = \sum_{n,m} \hat{\rho}_{nm} \hat{A}_{mn} \equiv \sum_n w_n A_{nn}. \quad (3.41)$$

В квантовой статистике это представление (n -представление) наиболее удобно. Распределение вероятностей w_n для случая статистического равновесия выбирают в виде *канонического* распределения Гиббса:

$$w_n = Z^{-1} e^{-\beta \varepsilon_n}, \quad (3.42)$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad F = -kT \ln Z. \quad (3.43)$$

Поэтому, в \mathbf{x} – представлении статистический оператор в случае статистического равновесия даётся выражением

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_n e^{\beta(F - \varepsilon_n)} w_n \psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{x}'), \quad (3.44)$$

а сам оператор

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}} = e^{\beta(F - \hat{H})}. \quad (3.45)$$

Независимыми переменными в каноническом ансамбле Гиббса являются температура T , объём V и число частиц N . Поэтому, при суммировании по квантовым состояниям необходимо учитывать только состояния с заданным числом N , что существенно затрудняет процедуру взятия шпура. Чтобы не связывать себя условием постоянства числа частиц, удобно перейти к *большому каноническому ансамблю*, где независимыми переменными являются T , V и химический потенциал μ . Для этого в гамильтониан вводится дополнительный член

$$\hat{H} \Rightarrow \hat{H} - \mu \hat{N}, \quad (3.46)$$

и накладывається дополнительное условие $N = \langle \hat{N} \rangle$, из которого определяются химический потенциал μ . В этом случае статистический оператор имеет вид

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = e^{\beta(\Omega - \hat{H} + \mu \hat{N})}, \quad (3.47)$$

где

$$Z = \text{Sp} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}. \quad (3.48)$$

В (3.47) величина Ω называется *термодинамическим потенциалом* системы в переменных T , V и μ . Теперь в формулах для статистических средних значений можно суммировать по всем состояниям без ограничения на число частиц в системе.

Рассмотрим ансамбль систем с гамильтонианом $\hat{H}(t)$, зависящим от времени. Матрица плотности в этом случае определяется выражением

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = \sum_n w_n \psi_n(\mathbf{x}, t) \psi_n^*(\mathbf{x}', t), \quad (3.49)$$

где w_n не зависят от t . Функции $\psi_n(\mathbf{x}, t)$ являются решениями *нестационарного* уравнения Шредингера, удовлетворяющими начальному условию

$$\psi_n(\mathbf{x}, t)_{t=0} = \psi_n(\mathbf{x}). \quad (3.50)$$

Таким образом, $\hat{\rho}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)_{t=0} = \hat{\rho}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. Используя уравнение Шредингера в матричном виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \int H(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Psi_n(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}', \quad (3.51)$$

где

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_m \psi_m^*(\mathbf{x}') \hat{H} \psi_m(\mathbf{x}), \quad (3.52)$$

и свойство эрмитовости гамильтониана $H^*(\mathbf{x}', \mathbf{x}) = H(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, можно получить уравнение движения статистического оператора в матричной форме

$$i\hbar \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)}{\partial t} = \int [H(\mathbf{x}, \mathbf{x}'') \rho(\mathbf{x}'', \mathbf{x}', t) - \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}'', t) H(\mathbf{x}'', \mathbf{x}')] d\mathbf{x}'' . \quad (3.53)$$

Это уравнение называется *квантовым уравнением Лиувилля*. В операторной форме оно имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}. \quad (3.53)$$

При помощи оператора $\hat{\rho}$ можно вычислить среднее от произведения нескольких операторов

$$\langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \dots \hat{A}_n \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{A}_1 \hat{A}_2 \dots \hat{A}_n). \quad (3.54)$$

Эти средние значения определяют корреляцию одной или нескольких физических характеристик системы частиц и называются *корреляционными функциями*.

В квантовой теории особое значение имеет *корреляционная функция* двух операторов

$$\langle \hat{A} \hat{B} \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{A} \hat{B}).$$

В случае равновесия

$$\langle \hat{A} \hat{B} \rangle = Z^{-1} \sum_{n,m} e^{-\beta \epsilon_n} A_{nm} B_{mn} . \quad (3.55)$$

Использование статистического оператора $\hat{\rho}$ обеспечивает максимально полное статистическое описание квантовой системы.

Литература

1. А.Н. Матвеев, Молекулярная физика, М., Высшая школа, 1981.
2. Д.В. Сивухин, Курс общей физики, том 2 “Термодинамика и молекулярная физика”, М., Наука, 1979.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика, том 5 “Статистическая физика”, Часть 1, М., Физматлит, 2001.
4. Р. Фейнман, Статистическая механика, М., “Мир”, 1975.