

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Н. КАРАЗИНА

В.Б. Казанский, В.В. Хардигов

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
И
ТЕРМОДИНАМИКА

Избранные главы

Харьков – 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ. ЗАДАЧИ И ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.....	10
1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	18
1.1. Понятия и начала феноменологической термодинамики	18
1.2. Микроскопическое (механическое) описание классических систем.....	24
1.2.1 Уравнения движения точечных масс (материальных точек)	24
1.2.2. Фазовое пространство.....	28
1.3. Особенности представления квантовых систем	33
1.4. Вероятность нахождения системы в элементе фазового пространства. Метод ансамблей Гиббса.....	39
1.5. Макроскопические величины как фазовые средние.....	44
1.6. Распределение в системах с постоянным числом частиц	46
1.6.1. Квазинезависимые системы. Основная задача статистики	46
1.6.2. Распределения Гиббса	49
1.6.3. Квазиклассическое приближение.....	53
1.7. Свойства распределения Гиббса.....	54
1.8. Большое каноническое распределение Гиббса	56
2. СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	62
2.1. Идеальный газ как модель статистической системы.....	62
2.2. Распределение Максвелла	65
2.3. Столкновения молекул со стенкой сосуда. Давление	67

2.4. Характерные величины идеального газа	69
2.4.1. Свойства распределения Максвелла	69
2.4.2. Опыт Штерна	70
2.4.3. Средние скорости и энергия молекул	71
2.5. Столкновение молекул между собой	74
2.6. Длина свободного пробега	77
2.7. Идеальный газ во внешнем поле	80
2.7.1. Распределение Больцмана	80
2.7.2. Идеальный газ в гравитационном поле	81
2.7.3. Вес и потенциальная энергия	83
2.8. Число и функция состояний идеального газа	85
2.8.1. Число состояний и критерий невырожденности	85
2.8.2. Функция распределения идеального газа	86
2.8.3. Функция (интеграл) состояний	87
2.9. Классическая теория теплоемкости газа двухатомных молекул	89
2.10. Квантовая теория теплоемкости газа двухатомных молекул	93
2.10.1. Базовые положения	93
2.10.2. Функция состояний и энергия колебаний	95
2.10.3. Функция состояний и энергия вращений	98
2.11. Распределения в квантовых системах	101
2.11.1. Метод ячеек в фазовом пространстве	101
2.11.2. Квантовые распределения для идеального газа	106
2.11.3. Функция распределения фермионов. Параметры электронного газа	112

2.11.4. Статистика фотонного газа	118
3. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	121
3.1. Статистическое обоснование первого начала термодинамики	121
3.1.1. Статистическое определение внутренней энергии.....	121
3.1.2. Первое начало термодинамики.....	122
3.1.3. Основное термодинамическое равенство	124
3.2. Второе начало термодинамики	127
3.2.1. Статистический смысл энтропии	127
3.2.2. Формула Больцмана.....	127
3.2.3. Закон возрастания энтропии	128
3.3. Вечный двигатель второго рода. Максимальная работа процессов	131
3.4. Полезная работа тепловых машин.....	133
3.4.1. Тепловые машины периодического действия.....	133
3.4.2. Тепловые машины однократного действия.....	135
3.5. Метод термодинамических потенциалов	138
3.5.1. Определение и физический смысл потенциалов	138
3.5.2. Дифференциальные соотношения термодинамики. Уравнения Гиббса-Гельмгольца.....	141
3.5.3. Потенциалы систем с переменным числом частиц	143
3.6. Термодинамические коэффициенты. Критерии устойчивости равновесия.....	145
3.6.1. Теплоемкости.....	145
3.6.2. Термические и упругие коэффициенты.....	147
3.6.3. Критерии устойчивости равновесия однородной системы	148

3.7. Статистическое вычисление термодинамических величин.....	149
3.8. Третье начало термодинамики (теорема Нернста)	153
3.9. Применения термодинамики.....	156
3.9.1. Охлаждение газа при необратимом адиабатическом расширении	156
3.9.2. Термодинамика диэлектриков и магнетиков	159
4. СТАТИСТИКА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ	165
4.1. Модель кристаллического твердого тела. Уравнение движения атомов	165
4.2. Дисперсионное уравнение нормальных колебаний кристалла	168
4.3. Кристалл как система линейных гармонических осцилляторов.....	171
4.4. Статистическая сумма и энергия кристалла (в гармоническом приближении)	174
4.5. Теория теплоемкости Дебая	177
4.5.1. Спектральная плотность нормальных колебаний	177
4.5.2. Потенциал, энтропия и теплоемкость кристалла.....	180
4.5.3. Теплоемкость электронного газа.....	185
4.6. Электронный газ в металлах	186
4.6.1. Модель свободных электронов.....	186
4.6.2. Обобществление электронов	186
4.6.3. Обоснование модели свободных электронов.....	187
4.6.4. Энергетические зоны и статистика электронного газа	188
4.7. Зависимость энергии электрона от волнового вектора. Эффективная масса	190
4.7.1. Дисперсионное уравнение электрона в металле.....	190

4.7.2. Эффективная масса электрона.....	192
4.8. Теория парамагнетизма. Природа и характеристики магнетизма	195
4.8.1. Вектор магнитной поляризации. Классификация магнетиков.....	195
4.8.2. Классическая теория парамагнетизма Ланжевена.....	197
4.8.3. Понятие о квантовой теории парамагнетизма	198
4.8.4. Парамагнетизм электронного газа	
4.9. Равновесное излучение.....	201
4.9.1. Теория излучения Планка	201
4.9.2. Термодинамические потенциалы и параметры равновесного излучения	205
4.10. Системы с кулоновским взаимодействием частиц.....	207
4.10.1. Метод самосогласованного поля. Распределение электронов в МОП-транзисторах	207
4.10.2. Внутренняя энергия плазмы	211
4.10.3. Термодинамические потенциалы и параметры	213
4.10.4. Собственные продольные колебания.....	215
5. ТЕОРИЯ МАЛЫХ ФЛУКТУАЦИЙ	217
5.1. Определение и значение флуктуаций	217
5.2. Мера вероятности и масштаб флуктуаций	218
5.2.1. Флуктуации в замкнутых системах.....	218
5.2.2. Флуктуации в квазизамкнутых системах	220
5.3. Флуктуации термодинамических величин в однородной среде	223
5.3.1. Базовые соотношения. Критерии устойчивости равновесия.....	223
5.3.2. Флуктуации объема и температуры	225

5.3.3. Флуктуации давления и энтропии.....	226
5.3.4. Флуктуации числа частиц и плотности. Радиус корреляции	227
5.4. Предельная чувствительность измерительных приборов.....	229
5.4.1. Флуктуации в бестоковых измерительных приборах	230
5.4.2. Электрические флуктуации	232
5.4.3. Предельная чувствительность токовых приборов.....	234
5.5. Рассеяния света флуктуациями.....	239
6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	244
6.1. Определения и характеристики необратимых процессов.....	244
6.1.1. Релаксация	244
6.1.2. Явления переноса. Линейные диссипативные уравнения	245
6.1.3. Потоки физических величин.....	247
6.1.4. Уравнение непрерывности	249
6.2. Теория стационарных процессов в газе свободных электронов	250
6.2.1. Дрейфовая скорость электрона. Время релаксации	250
6.2.2. Электропроводность невырожденного и вырожденного электронных газов	251
6.2.3. Зависимость электропроводности проводника от температуры .	254
6.2.4. Теплопроводность электронного газа. Закон Видемана-Франца.	257
6.3. Газокинетическое уравнение Больцмана.....	259
6.3.1. Приближение Больцмана	259
6.3.2. Уравнение непрерывности в отсутствие столкновений.....	262
6.3.3. Учет столкновительных процессов.....	263
6.4. Приближение времени релаксации	266

6.4.1. Упрощенное уравнение Больцмана.....	266
6.4.2. Электропроводность электронного газа	267
6.4.3. Изотермический эффект Холла	271
ПРИЛОЖЕНИЯ	275
П. 1. Элементы теории вероятностей	275
П. 1.1. Определения и понятия теории вероятностей (ТВ).....	275
П. 1.2. Свойства вероятностей	276
П. 1.3. Основные характеристики случайной величины.....	278
П. 1.4. Функции распределения	279
П. 2. Специальные функции и интегралы.....	281
П. 2.1. Гамма–функция	281
П. 2.2. Функции Гаусса и вероятности ошибок (error function)	281
П. 2.3. Интеграл Ферми	282
П. 3. Теорема Лиувилля	284
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	287
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	291

ВВЕДЕНИЕ

ЗАДАЧИ И ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Порядок изучения различных курсов как общей, так и теоретической физики последовательно определяется постепенным анализом все более сложных форм движения соответствующих структурных видов материи, как-то: макротел, молекул, атомов, элементарных частиц полей.

Законы простейшей формы движения – относительного перемещения тел в пространстве со временем изучает механика. Вне механики движением является и изменение качества. Термодинамика и статистическая физика рассматривают явления, обусловленные совокупным действием огромного числа непрерывно движущихся частиц (молекул, атомов, электронов и др.), из которых состоят тела. Беспорядочное их движение приобретает новые качества: макроскопические свойства таких систем совершенно не зависят от начального положения частиц, в то время как механическое состояние существенно зависит от начальных условий. Возрастание количества механически движущихся частиц в системе порождает качественно новый вид движения – тепловое. Определяющим для его возникновения является не механическое движение отдельных частиц системы, а существование коллектива большого числа частиц. Действительно, закономерности теплового движения проявляются не только в атомно-молекулярных совокупностях, но и в таких системах, как электромагнитное излучение, заключенное в некотором объеме.

Название «Термодинамика» не связано с понятием динамики, определяет не учение о движении тепла, а наряду о «движущихся силах», возникающих при тепловых процессах. Об этом говорит первое сочинение по термодинамике «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (Сад Карно, 1824 г.). Здесь под «движущей

силой» понималось полезное действие (работа), которое двигатель может дать за счет тепла. Таким образом, *термодинамика – наука о законах теплового движения (термо) и его превращениях в другие виды движения*. Она изучает тепловые свойства макроскопических систем, не обращаясь к микроскопическому строению составляющих её частей.

Законы термодинамики установлены на основе многочисленных опытных данных и наблюдений за свойствами макроскопических систем. Термодинамика – наука дедуктивная, черпающая главное свое содержание из двух исходных законов – начал, поэтому подобно электродинамике является феноменологической. Невозможен процесс возникновения и исчезновения энергии – первое начало, а второе – невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом превращение теплоты в работу. Эти начала имеют около десятка различных формулировок, большая часть которых эквивалентна одна другой. Разнообразие формулировок связано с проявлением этих законов в тех или иных конкретных явлениях.

Предметом изучения термодинамики служат все факты физики и химии, которые представляют собой статистически закономерный результат молекулярных и атомных явлений. Типичными примерами фактов, подлежащих термодинамическому исследованию, являются: неупорядоченное проникновение молекул одного вещества в гущу молекул другого (растворение, абсорбция); охлаждение и нагревание, сопровождающиеся изменением интенсивности движения отдельных элементарных частиц вещества; химические реакции; кристаллизация, плавление, испарение, поляризация и т.п.

Поэтому область термодинамики ограничена в отношении размеров исследуемых тел. Они должны быть *достаточно велики*, чтобы было обеспечено выравнивание случайных событий микромира. Этому требованию удовлетворяют даже весьма малые тела: так как уже в булавочной головке содержится молекул больше, чем ведер воды в Каспийском море. С другой стороны, законы статистики не пригодны для

выяснения свойств каждой частицы (молекулы, атома, иона, электрона) вещества. Поэтому к таким частицам не применимы законы термодинамики.

В качестве научной системы, исходящей из работ С. Карно и закона сохранения и превращения энергии, термодинамика появилась в 50-х годах XIX в. в трудах Клаузиуса и Томсона (Кельвина), давших современные формулировки второго начала, понятия энтропии и абсолютной температуры. Исторически термодинамика возникла из потребностей теплотехники. Её главной задачей в то время было создание точной и полной *теории действия тепловых машин* основы для проектирования и усовершенствования паровых поршневых машин, двигателей внутреннего сгорания, паровых турбин, холодильных машин и т.д. Здесь отправным пунктом явилась теорема, сформулированная С. Карно при решении практической задачи улучшения характеристик паровой машины. В связи с этим дальнейшее развитие в XIX в. получила термодинамика газов и паров, а ее главным содержанием было:

1) Исследование различных циклов с точки зрения их коэффициента полезного действия; 2) изучение свойств газов и паров; 3) разработка и создание термодинамических диаграмм для практических расчетов в области теплотехники. С этим направлением исследований связаны имена основателей термодинамики: Сади Карно, Бенуа Пьера Клайперона, Роберта Майера, Уильяма Томсона (Джоуля), Рудольфа Клаузиуса. В развитие этого направления в начале XX века разрабатывается теория течения и истечения паров. В целом, вся эта первая характерная для термодинамики XX в. линия развития представляет *техническую термодинамику*.

Первым характерным для термодинамики начала XX в. предметом исследования является *свойства паров, жидкостей и твердых тел*. О темпах развития этой области свидетельствует то, что разными авторами было предложено свыше ста уравнений состояния. Последующие исследования были направлены на *фазовые равновесия и фазовые превращения и термодинамику электрических и магнитных процессов*.

Особую роль в развитии физической науки имеет *термодинамика лучистой энергии*. История её связана с именами Густава Роберта Кирхгофа, Вильгельма Вина, Джона Рэлея, Джеймса Джинса, Хендрика Лоренца, Макса Планка, Людвиг Больцмана и др. Общеизвестно, что в начале века развитие термодинамики лучистой энергии привело М. Планка к созданию теории квантов. Определилось огромное значение этой области термодинамики для металлургии, металлофизики, минералогии, геохимии.

Следующим характерным предметом изучения современной термодинамики являются *химические реакции*. Видное место в химической термодинамике занимает *теория активности*, которая обобщает формулы термодинамики идеальных газов (растворов) на любые реальные системы.

Таким образом, круг вопросов, при исследовании которых оказывается эффективным термодинамический подход, чрезвычайно широк: сюда следует отнести и новейшие исследования по теории упругости и биологию (термодинамика живых организмов), термодинамику оптических явлений, космических процессов. Получаемые при этом результаты имеют весьма большую общность и не требуют привлечения упрощенных моделей рассматриваемых систем.

Феноменологический характер термодинамики (отсутствие связи с молекулярной сущностью систем) приводит к важным результатам в отношении свойств физических систем, но, с другой стороны, ограничивает глубину изучения этих свойств, так как не позволяет вскрыть природу исследуемых явлений. Поэтому наряду с развитием термодинамики формировалась и молекулярно-кинетическая теория свойств физических систем. Практически все исследователи, имена которых связаны с термодинамикой, уделяли большое внимание молекулярно-кинетическому обоснованию ее результатов. Термодинамика – первый этап на пути к изучению закономерностей в коллективе большого числа непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц. Для их всестороннего и более полного рассмотрения необходимо применение статистических методов.

Обоснование законов термодинамики, их связь с законами движения частиц, из которых построены макротела, дается статистической физикой. Она же позволяет выяснить границы применимости термодинамики.

Статистическая физика и термодинамика – науки родственные. Предмет изучения этих наук един. Почти все, что является предметом изучения статистики, является также предметом изучения термодинамики. Общеизвестно, что термодинамические понятия, как теплота, энтропия, температура, имеют статистический смысл. Поэтому область приложения статистической физики так же, как и термодинамики, ограничена системами, которые содержат достаточно большое число частиц. Мерой «большого числа частиц» может служить постоянная Авогадро. Термодинамика выходит из первого и второго начал, статистика – из законов механики и теории вероятности. Мостом между этими двумя дисциплинами служит соотношение между энтропией и термодинамической вероятностью состояния, а именно: энтропия, с точки зрения статистики, есть величина, пропорциональная логарифму вероятности (формула Больцмана). Этот факт определяет энтропию как аддитивную величину, тогда как вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояния ее частей.

Несмотря на одинаковый с термодинамикой предмет изучения статистическая физика не ограничивается исследованием частных систем ее задача шире: выявить и изучить связь между макроскопическими свойствами изучаемых систем и законами движения микрочастиц, составляющих данную систему. Постановка такой задачи вытекает из реальности микрочастиц (молекул, атомов, электронов, фотонов и др.), существование которых не подвергается сомнению в современной физике.

Почти все тела состоят из огромного количества частиц (10^{22} см^{-3}), что накладывает особые условия на метод исследования подобных объектов. Мы оказываемся не в состоянии проследить за движением отдельных частиц, и кроме того, свойства обширной совокупности частиц не является суммой свойств отдельных молекул. На некоторой ступени нарастания числа частиц

в агрегате рождается новое «качество». В этих условиях проявляются так называемые статистические закономерности, поэтому молекулярная теория вещества может быть только статистической. Однако было бы неправильно утверждать, что поведение отдельных частиц системы никак не влияет на её свойства в целом. Эта связь обязательно имеет место. Если изменяются законы движения отдельных частиц, или мы переходим от частиц одной природы к другим (положим, от атомов к электронам), изменяется поведение всей макроскопической системы. В основу статистической теории кладется определенная динамическая модель вещества и делаются некоторые статистические предположения об априорных вероятностях тех или иных микроскопических состояний динамической системы. Статистические закономерности дают возможность определять средние значения величин и оценивать вероятности любых других возможных значений. В основе современной статистической физики лежит метод Гиббса. С его помощью могут быть найдены средние значения любых величин, характеризующих состояние системы, основные термодинамические функции любой системы по её энергетическому спектру, а, следовательно, все термодинамические параметры. Метод Джозайя Вилларда Гиббса возник в теоретической физике как обобщение работ Р. Клаузиуса, Дж. Максвелла и особенно Л. Больцмана по атомистической теории тепла. За истекшие годы с момента выхода книги Дж. В. Гиббса «Принципы статистической механики» (1902 г.) с достаточной убедительностью было показано, что любая частная статистическая теория в наиболее строгом виде может быть построена на принципах, лежащих в основе метода Гиббса. Можно с уверенностью сказать, что метод Гиббса в статистической физике занимает такое же место, какое уравнения Максвелла – во всей теории электромагнетизма.

Развивая определенные представления о строении вещества, статистическая физика последовательно приближает нас к правильному пониманию объективных закономерностей окружающего нас мира. На этом пути статистическая физика добилась крупных успехов: обосновала первое и

второе начала, выявила суть понятий температуры, энтропии, свободной энергии и др.; дала возможность вычисления термодинамических функций различных систем, заложила основу квантовой механики, объяснила законы равновесного излучения. Плодотворно её использование при анализе поведения электронов в металле, теплоемкостей газов и твердых тел.

Статистическая физика условно делится на теорию *равновесных состояний* и теорию *неравновесных процессов*. Соответственно в первом случае теория оперирует со стационарными средними величинами и вероятностями состояний, во втором же случае – с вероятностями и средними величинами, зависящими от времени. Различают *классическую* и *квантовую* статистическую физику в зависимости от исследуемой модели вещества. Ряд явлений отображается достаточно полно, если считать, что атомы и молекулы, составляющие систему, движутся по законам классической механики. Построенная на этой модели статистическая физика называется *классической статистикой*. Если нельзя игнорировать квантовые законы движения частиц, выбирается квантовая модель вещества, и соответствующая теория называется *квантовой статистикой* (см. таблицу).

Таблица

ТИП ПРОЦЕССОВ	МОДЕЛЬ	
	Классическая	Квантовая
Теория равновесных состояний	Классическая статистика равновесных состояний (статистическая механика)	Квантовая статистика равновесных состояний (квантовая статистика)
Теория равновесных процессов	Классическая теория неравновесных процессов (классическая кинематика)	Квантовая теория неравновесных процессов (квантовая кинетика)

Каждый из этих разделов может иметь подразделы. Например, если изучаются процессы при очень больших температурах (с большими скоростями микрочастиц), то модель вещества рассматривается как релятивистская, и соответственно, каждый из приведенных разделов будет представлен релятивистским и нерелятивистским подразделом.

Термодинамические закономерности составляют наиболее общую и надежную основу макроскопического явления. Аппарат термодинамики позволяет любое эмпирическое соотношение ассоциировать с первым и вторым началом, благодаря чему сразу могут быть получены достоверные и ценные следствия. В этом отношении методы статистики менее удобны, математический аппарат статистики громоздок. Поэтому попытки статистического вывода следствий из эмпирических закономерностей нередко оказывались бесплодными. Да и по существу этот прием – чужд духу статистики. Вследствие этого термодинамика в ряде случаев опережает статистику, и было бы заблуждением давать абсолютное преимущество статистической физике.

В настоящее время обе эти науки развиваются с равным успехом, дополняя и обогащая друг друга, что в итоге способствует правильному материалистическому пониманию явлений в окружающем нас мире.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Понятия и начала феноменологической термодинамики.

Задача статистической термодинамики – определение параметров макроскопической системы на основе свойств образующих ее частиц, законов их движения и взаимодействия. В механике состояние системы в данный момент времени полностью определяется положением и скоростью каждой из ее точечных масс. Для системы с большим ($N \sim 10^{23}$) числом частиц практически невозможно определить столько переменных. Поэтому в термодинамике вводится другое, отличное от динамического, более простое понятие состояния системы. Здесь нет необходимости вычисления $6N$ переменных, поскольку термодинамика имеет дело с величинами, которые описывают средние параметры системы, следовательно, точное знание движения каждой точечной массы было бы излишним.

Состояние термодинамической системы однозначно определяется совокупностью независимых физических параметров. Так, в системах, состоящих из химически однородных газов или жидкостей, такими параметрами являются температура T , объем V и давление p . При данном количестве вещества объем и давление не являются независимыми величинами, они связаны соотношением

$$F(p, V, T) = 0,$$

которое называется *уравнением состояния*. Неоднородные системы, кроме давления, объема и температуры, характеризуются еще и концентрацией составляющих ее веществ. Если на систему действуют внешние, например, электрические или магнитные поля, то для ее описания вводится вектор электрической или магнитной поляризации. Обычно предполагается, что составные части термодинамической системы или находятся в покое, или движутся так медленно, что их кинетической энергией можно пренебречь.

Когда эти условия не выполнены, для определения состояния системы следует задать скорости различных ее частей.

Каждому термодинамическому состоянию отвечает большое или бесконечное число соответствующих ему состояний молекулярного движения. С течением времени система проходит все микросостояния (динамические состояния) при заданных термодинамических параметрах. Иными словами термодинамическое состояние есть совокупность динамических состояний, через которые в результате молекулярного движения система быстро проходит. Такое определение состояния скорее абстрактное и отнюдь не единственное; поэтому, в каждом отдельном случае, следует указывать какими переменными величинами оно описывается.

Состояние системы, свойства которой не изменяются до тех пор, пока внешние условия остаются неизменными, называется *равновесным*. Например, газ, заключенный в сосуд постоянного объема, находится в равновесии, когда его давление повсюду постоянно и температура равна температуре окружающей среды.

Если замкнутая (или изолированная) система находится в равновесном состоянии, то в равновесии находятся и отдельные ее части – подсистемы. Следует отметить, что неизменность во времени состояния какого-либо тела еще не является достаточным признаком его термодинамического равновесия. Так, помещенный в термостат участок электрической цепи, по которому течет электрический ток, находится в стационарном состоянии практически неограниченное время. Однако оно не является равновесным: протекания тока сопровождается необратимым превращением электрического тока в тепло, отводимое в термостат. Примером *стационарного*, но не равновесного состояния являются *открытые системы*, характеризующиеся обменом вещества и энергии с окружающей средой. К ним относятся химические системы с непрерывными реакциями, а также все живые организмы. Во всех подобных случаях рассматриваемое тело является частью большой системы, находящейся в неравновесном состоянии.

Когда меняется хотя бы один макроскопический параметр системы, говорят о *термодинамическом процессе*. Чаще всего речь идет о переходе системы от начального к конечному состоянию через непрерывную последовательность промежуточных состояний. Процесс считается *обратимым*, когда последовательно проходимые промежуточные состояния бесконечно близки равновесным состояниям. Поэтому обратимые процессы могут соединять только равновесные начальные и конечные состояния. На практике их можно реализовать, если изменять внешние условия так медленно, что система успевает прийти в равновесное состояние, соответствующее изменившимся условиям. Если система была переведена из начального A в конечное B состояние при обратимом процессе, то ее можно перевести посредством обратимого превращения из конечного B в начальное A , проходя через те же самые промежуточные состояния, но в обратном порядке.

Величина, характеризующая систему и не зависящая от способа, посредством которого она приведена в данное состояние называется *функцией состояния*. К ним, в частности, относится *внутренняя энергия* – совокупность всех видов энергии, заключенной в изолированной системе. Она складывается из кинетической энергии движения частиц, образующих систему, их энергии взаимодействия и внутренней энергии самих частиц.

В основу термодинамики положены многочисленные опытные данные без привлечения представлений молекулярной теории. Эти факты обобщены в два основных положения (начала) термодинамики. Первое начало термодинамики представляет специальный случай всеобщего закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам и формулируются следующим образом. *Внутренняя энергия системы E является функцией состояния, и ее изменение определяется разностью между количеством тепла dQ , сообщенным системе, и работой dA , совершенной системой* (Р. Майер, 1842; Г. Гельмгольц, 1847.):

$$dE = dQ - dA, \quad (1.1)$$

Это начало термодинамики сформулировано на основе неудачных попыток построить вечный двигатель и экспериментов по установлению механического эквивалента теплоты. Теплота и работа в отличие от внутренней энергии зависят как от начальных и конечных состояний системы, так и от пути, по которому проходила система. В частности, совершаемая над газом работа при изменении его объема от V_A до V_B и заданном давлении $p(V, T)$ равна

$$\Delta A = \int_{V_A}^{V_B} p(V, T) dV .$$

т.е. при изотермическом процессе ($T = \text{const}$) результат интегрирования зависит от температуры.

Многочисленные попытки создать тепловую машину, полезная работа которой производилась только за счет охлаждения одного тела без каких-либо изменений в других телах (вечный двигатель второго рода), кончились неудачно. Обобщение этих данных и легло в основу *второго начала термодинамики: невозможно построить вечный двигатель второго рода*. Второе начало допускает к аналитическую формулировку с введением еще одной функции состояния – энтропии S , изменение которой в обратимом процессе определяется соотношением

$$dS = dQ/T . \quad (1.2)$$

Согласно второму началу, *направление возможных процессов, а также условия равновесия могут быть получены из закона возрастания энтропии* (Р. Клаузиус, 1850; В. Томсон, 1851)

$$\delta Q \leq T \delta S . \quad (1.3)$$

В замкнутых системах ($\delta Q = 0$) при любом реальном процессе $\delta S \geq 0$; знак равенства имеет место для обратимых процессов. В состоянии равновесия энтропия достигает максимума, и никакие макроскопические процессы в замкнутой системе невозможны. В общем случае из второго начала следует

необратимость макроскопических процессов, протекающих с конечной скоростью и связанных с теплообменом при конечной разности температур, с трением, диффузией газов, расширением газов в пустоту, выделением джоулева тепла и т.д. Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала. В частности, невозможно реализовать процесс (с помощью каких-либо машин или приборов), единственным следствием которого был бы переход тепла от одного тела к другому, более нагретому.

При обратимых процессах (1.3) закон сохранения энергии может быть записан в виде (*основное термодинамическое равенство*):

$$dE = -dA + TdS. \quad (1.4)$$

Если система помимо тепла и работы обменивается с окружающей средой и частицами, которые приносят или уносят с собой энергию, то равенство (1.1) должно быть дополнено соответствующим слагаемым

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (1.5)$$

где dN – изменение числа частиц в системе. *Химический (парциальный) потенциал* μ – суть энергия теплоизолированной системы постоянного объема, которую она теряет или приобретает при изменении ее числа частиц на единицу:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,Q}, \quad (1.6)$$

В соответствии с (1.2) энтропия определяется через приращение тепла, т.е. с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Вместе с тем остаются неопределенными и линейные по T члены в ряде термодинамических выражений. Эта неопределенность устраняется *третьим началом термодинамики* (В. Нернст, 1906): *энтропия системы стремится к абсолютной постоянной величине (в том числе, к нулю) при $T \rightarrow 0$* . Отсюда вытекает ряд важных физических следствий. В частности, при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль теплоемкость, коэффициент теплового расширения, термический коэффициент давления.

При описании процесса феноменологическая термодинамика устанавливает связь между изменениями термодинамических параметров в форме дифференциальных уравнений. Расчет характеристик конечного процесса требует интегрирования этих уравнений, что невозможно без знания уравнения состояния. Вывести же уравнения состояния феноменологическая термодинамика не может, здесь, как правило, использует экспериментально полученные соотношения. Ограниченность феноменологического метода, прежде всего в том, что он не дает возможностей теоретически рассчитать термодинамические функции и вывести уравнения состояния с учетом свойств частиц, образующих систему.

Кроме того, сами начала феноменологической термодинамики нуждаются в обосновании. В частности, требуют ответа следующие вопросы. Почему система, находящаяся в заданных условиях, с течением времени приходит в состояние равновесия и остается в этом состоянии до тех пор, пока сохраняются эти условия? Как объяснить наблюдаемую на опыте направленность естественных процессов? Какую интерпретацию дать характеризующим систему макроскопическим параметрам, особенно тем, которые не имеют аналогов в механике (температура, энтропия, химический потенциал). Хотя феноменологическая термодинамика раскрывает многие свойства этих функций и параметров, дать глубокое понимание их физического смысла она не в состоянии.

Решение поставленных общих проблем, а также задачи о количественной связи между макроскопическими свойствами системы и свойствами образующих систему частиц может быть достигнуто методами статистической физики. Указанный круг задач собственно и составляет предмет статистической термодинамики.

1.2. Микроскопическое (механическое) описание классических систем.

1.2.1 Уравнения движения точечных масс (материальных точек). Рассмотрим движение системы N материальных точек относительно некоторой инерциальной системы координат. Положение и скорость j -ой материальной точки в данный момент времени задается ее радиусом-вектором $\vec{r}_j$ и его производной по времени $\dot{\vec{r}}_j = d\vec{r}_j/dt$. В общем случае на материальную точку действуют силы как со стороны других материальных точек (внутренние силы), так и со стороны внешних сил (внешние силы). Уравнения, описывающие изменения механического состояния системы во времени, носят названия *уравнения движения*.

Для изолированной системы из N частиц уравнение движения j -ой точки имеет вид

$$d\vec{p}_j/dt = \dot{\vec{p}}_j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \vec{F}_{kj}, \quad (1.7)$$

где $\vec{p}_j$ – импульс j -ой частицы, $\vec{F}_{kj}$ – сила, с которой k -ая частица действует на j -ую. При наличии в системе связей не все уравнения (1.7) будут независимыми; существуют ограничения, которые записываются дополнительными уравнениями

$$f_\nu \left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t \right) = 0, \quad \nu = 1, 2, \dots, n \quad (1.8)$$

относительно координат центра масс частиц $\vec{r}_j$. Через n обозначено число независимых связей в системе. Если время t не входит в уравнение связи, т.е. $\partial f_\nu / \partial t = 0$, она называется *стационарной*. Пример системы с такой связью – две точечные массы, соединенные стержнем постоянной длины l . В этом случае уравнение связи имеет вид

$$(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 - l^2 = 0,$$

или в декартовой системе координат

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - l^2 = 0.$$

При переменной длине стержня $[l = \varphi(t)]$ уравнение

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - l^2 - [\varphi(t)]^2 = 0$$

содержат время, и связь является нестационарной.

Так как каждый вектор $\vec{r}_j$ имеет три проекции, то положение системы заданной конфигурации определяется $3N$ -координатами. Для свободной системы (отсутствуют внутренние связи) все $3N$ координат являются независимыми. При наличии связей независимы только $3N - n$ координат. Число независимых параметров, определяющих положение механической системы в пространстве, называют *числом степеней свободы системы*.

Уравнения (1.8) позволяют исключить n координат из общего числа $3N$ и ввести независимые переменные – обобщенные координаты $q_1, q_2, \dots, q_{3N-n}$, через которые и выражаются координаты $\vec{r}_j$:

$$\vec{r}_j = \vec{r}_j(q_1, q_2, \dots, q_{3N-n}, t), \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Обобщенными координатами называют параметры, определяющие положение механической системы в пространстве. Их число равно числу степеней свободы или больше. Обобщенные скорости определяются как производные от обобщенных координат по времени $\dot{q}_j = dq_j/dt$. Кинетическая энергия T свободной системы и системы со стационарными связями является квадратичной формой обобщенных скоростей и не зависит от времени $T = T(q, \dot{q})$, $\partial T/\partial t = 0$. Здесь q и $\dot{q}$ – совокупность обобщенных координат и скоростей.

Каждой обобщенной координате q_j соответствует своя обобщенная сила Q_j , определяющая элементарную работу в системе с F степенями свободы.

$$\delta A = \sum_{j=1}^F Q_j \delta q_j.$$

В отсутствие зависимости от обобщенных скоростей, т.е. $Q_j = Q_j(q_1, \dots, q_F, t) = Q_j(q, t)$ ($j = 1, \dots, F$), то существует такая функция $U(q, t)$, что

$$Q_j = -\frac{\partial U}{\partial q_j}. \quad (1.9)$$

Силы Q_j называют потенциальными, а функцию U – потенциальной энергией (определена с точностью до произвольной постоянной). Работа потенциальных сил равна убыли потенциальной энергии $dA = -dU$. К непотенциальным силам относятся силы трения. Они направлены против смещения, так что $\sum_{j=1}^F Q_j \delta \dot{q}_j \leq 0$. Эти силы называют диссипативными: здесь происходит превращение механической энергии в тепловую.

В основу молекулярной теории макроскопических систем положена модель вещества как механической системы, где частицы движутся в пустоте, а силы их взаимодействия потенциальны. Поэтому, в дальнейшем рассматриваются только системы, в которых все силы являются потенциальными. При внешних воздействиях потенциал U зависит не только от координат точечных масс системы, но также от внешних параметров, к которым относятся, в частности, координаты стенок сосуда, где находится система; зарядов (источники электрического поля); магнитов (источники магнитного поля), тел большой массы, создающих гравитационное поле, и т.д. В качестве внешних параметров при наличии внешнего электрического или магнитного поля задают их напряженности. Для свободной системы или системы со стационарными связями в постоянном внешнем поле потенциальная энергия не зависит от времени $\partial U / \partial t = 0$, т.е. $U = U(q)$. Когда все связи (если они имеются) стационарны, внешние и внутренние

силы потенциальны, потенциальная энергия U явно не зависит от времени, система называется консервативной. В частности, к консервативной системе относится замкнутая (изолированная) система, в отсутствие внешних полей. Для систем, все силы в которых потенциальны, вводится понятие обобщенный импульс $p_j = \partial T / \partial \dot{q}_j$ ($j = 1, \dots, F$). Совокупность переменных p, q, t называют каноническими переменными, или переменными Гамильтона. Именно они используются в статистических распределениях.

В механике для описания движения системы со стационарными связями и потенциальными силами, вводят функцию Гамильтона

$$H(p, q, t) = T(p, q) + U(q, t). \quad (1.10)$$

Она определяет полную энергию системы, выраженную через канонические переменные. Из принципа наименьшего действия следуют канонические уравнения движения (уравнения Гамильтона)

$$\begin{aligned} \dot{q}_j &= dq_j / dt = \partial H / \partial p_j, \\ \dot{p}_j &= dp_j / dt = -\partial H / \partial q_j, \end{aligned} \quad (1.11)$$

– дифференциальные уравнения первого порядка; их число равно $2F$ – удвоенному числу степеней свободы. Их решение

$$p_j = \varphi_j(t, C_1, \dots, C_{2F}); \quad q_j = \psi(t, C_1, \dots, C_{2F}),$$

справедливое для любого движения при заданной функции $H(p, q, t)$, зависит от $2F$ постоянных интегрирования C_j . Последние находятся из начальных условий: $2F$ значений p_j^0 и q_j^0 ($j = 1, \dots, F$) при $t = t_0$. Они определяют все последующие состояния системы и единственное решение уравнений (1.11).

Поскольку в общем случае обобщенные координаты и импульсы зависят от времени, то изменение функции Гамильтона при движении системы происходит в соответствии с соотношениями

$$\frac{dH[q(t), p(t), t]}{dt} = \sum_{j=1}^F \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t}. \quad (1.12)$$

Здесь учтены уравнения движения (1.11), которые приводят к равенству нулю выражения в скобках при любом j . Для консервативной системы $\partial H/\partial t = 0$ и $dH/dt = 0$, следовательно, ее энергия при движении системы остается постоянной.

$$H(p, q) = E = \text{const}.$$

Функция $\varphi(p, q, t)$ есть *интеграл движения*, если она является постоянной величиной, т.е. $d\varphi/dt = 0$, или в развернутом виде

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dt} &= \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sum_{j=1}^F \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} + \frac{\partial \varphi}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} \right) = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sum_{j=1}^F \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q_j} \frac{dH}{dp_j} - \frac{\partial \varphi}{\partial p_j} \frac{dH}{dq_j} \right) = \\ &= \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \{\varphi H\} = 0, \end{aligned} \quad (1.13)$$

где $\{\varphi H\}$ – скобки Пуассона. Это равенство-необходимое и достаточное условие того, что функция $\varphi(p, q, t)$ есть интеграл движения. В отсутствие зависимости от времени функция $\varphi(p, q)$ будет интегралом движения, если

$$\{\varphi H\} = 0. \quad (1.14)$$

1.2.2. Фазовое пространство – многомерное эвклидово пространство, координатами которого являются F обобщенных координат $q_1, \dots, q_F$ и импульсов $p_1, \dots, p_F$. Его число измерений равно удвоенному числу $2F$ степеней свободы системы. Заданному механическому состоянию системы (p, q) в фазовом пространстве отвечает *изобразительная точка*. Различают μ -пространство – фазовое пространство одной частицы и Γ -пространство – фазовое пространство системы (совокупности частиц).

Число измерений μ -пространства $2f$, для одноатомной системы оно шестимерное, осями его являются x, y, z, p_x, p_y, p_z . Γ -пространство имеет $2F$ измерений. Для системы из N атомов фазовое пространство $6N$ -мерное ($3N$ осей q_j и $3N$ осей p_j). Состояние всех N частиц изобразится одной

точкой в Γ -пространстве, но тоже состояние всех N частиц можно изобразить совокупностью N точек в μ -пространстве. μ -пространство является подпространством Γ -пространства.

Эволюцию во времени изобразительной точки описывает *фазовая траектория* – непрерывная кривая, которая проходит через точку (p^0, q^0) , отвечающую начальному состоянию системы. Фазовая траектория консервативной системы лежит на гиперповерхности, определяемой уравнением $H(p, q) = \text{const}$. В силу единственности решения уравнения (1.11) фазовая траектория не может иметь точек пересечения сама с собой (но может иметь характер замкнутой кривой).

В дальнейшем состояние системы будем определять, задавая некоторый бесконечно малый интервал, в котором находятся значения p и q , а именно: интервал от p до $p + dp$ и от q до $q + dq$. *Элемент объема* в фазовом Γ -пространстве есть

$$d\Gamma = dp_1 \dots dp_F dq_1 \dots dq_F = dp dq, \quad (1.15)$$

где $dp = \prod_{j=1}^F dp_j$, $dq = \prod_{j=1}^F dq_j$ — элементы объема в импульсном и координатном пространствах. Элемент объема в μ -пространстве

$$d\gamma = \prod_{j=1}^f dp_j dq_j. \quad (1.16)$$

Очевидно, что

$$d\Gamma = \prod_{j=1}^N d\gamma_j, \quad (1.17)$$

где $d\gamma_j$ – элемент объема в фазовом пространстве j -ой частицы. В качестве примера определим элемент фазового объема системы свободных (не взаимодействующих друг с другом) частиц, движущихся в некотором объеме V , в отсутствие внешних полей. Каждая из них имеет три степени свободы $f = 3$. Энергия такой системы есть кинетическая энергия поступательного

движения частиц. Координаты каждой из них могут принимать любые значения в пределах объема V , а энергия – равна $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m = p^2/2m$. Элемент объема в μ -пространстве, отвечающий состояниям с энергией частицы в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равен

$$d\gamma(\varepsilon) = \int_{(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon, V)} d\gamma = \iiint_{(V)} dx dy dz \int_{(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)} d\gamma_p = V \cdot \int_{(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)} d\gamma_p.$$

Так как всем состояниям (разным значениям проекции импульса) с заданным значением импульса отвечает одинаковая энергия, то в пространстве импульсов изобразительные точки лежат на сфере радиуса $p = \sqrt{2m\varepsilon}$. Состояниям с энергией в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ соответствует сферический слой между радиусами p и $p + dp$, объем которого равен

$$\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} d\gamma_p = 4\pi p^2 dp = 4\pi m(2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon.$$

Отсюда следует объем энергетического слоя (элементарный объем) в μ -пространстве как функция энергии частицы ε :

$$d\gamma(\varepsilon) = g(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon}. \quad (1.18)$$

Величина $g(\varepsilon)$ – объем фазового пространства вблизи энергии ε , отнесенный к единичному интервалу изменения энергии; она называется *энергетической плотностью состояния*. Фазовый объем $\gamma(\varepsilon)$, в котором отвечает точками частиц с энергией, равной или меньшей заданной ($0 \leq H \leq \varepsilon$), находится интегрированием (1.18):

$$\gamma(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8}{3}\pi m V \sqrt{2m\varepsilon}^{3/2}. \quad (1.19)$$

Соответствующие ему объемы в подпространстве импульсов ($\varepsilon = p^2/2m$) и фазовом пространстве определяется выражениями

$$\gamma_p(p) = \frac{4\pi}{3} p^3, \quad \gamma(p) = \frac{4\pi V}{3} p^3 \quad (1.20)$$

В $6N$ -мерном Γ -пространство элемент объема системы из N свободных частиц (идеальный газ), и его элемент объема

$$d\Gamma = \prod_{j=1}^{3N} dp_j dq_j = \prod_{j=1}^{3N} dp_j \prod_{j=1}^{3N} dq_j = d\Gamma_p \cdot d\Gamma_V, \quad (1.21)$$

где

$$d\Gamma_V = \prod_{k=1}^N dx_k dy_k dz_k = \prod_{k=1}^N dV_k, \quad d\Gamma_p = \prod_{k=1}^N dp_{xk} dp_{yk} dp_{zk}. \quad (1.22)$$

Если система ограничена объемом V , то

$$\Gamma_V = \int_V \int_V \dots \int_V dV_1 \dots dV_N = V^N. \quad (1.23)$$

а её кинетическая энергия

$$E = \sum_{k=1}^N \frac{p_{xk}^2 + p_{yk}^2 + p_{zk}^2}{2m} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \quad (1.24)$$

Фазовый объем системы с фиксированными N и V , в котором находятся точечные массы с энергией, равной или меньшей E , равен

$$\Gamma(E) = \int_{(0 \leq H \leq E, V)} d\Gamma_V d\Gamma_p = V^N \Gamma_p(E). \quad (1.25)$$

Здесь $\Gamma_p(E)$ – результат интегрирования по импульсам при условии $0 \leq H \leq E$ и представляет объем $3N$ -мерной сферы в пространстве импульсов радиуса $\sqrt{2mE}$.

Наглядно представить фазовую траекторию можно только в двумерном пространстве. Речь идет о системах с одной степенью свободы, например, о частице движущейся равномерно вдоль оси Ox (рис. 1.1), или про одномерный гармонический осциллятор. *Одномерным гармоническим осциллятором* называют точечную массу, совершающую колебательное движение в одном измерении, если действующая на нее сила Q пропорциональна смещению q от положения равновесия $Q = -\chi q$ (χ – силовая постоянная). Зависимость потенциальной энергии U от смещения

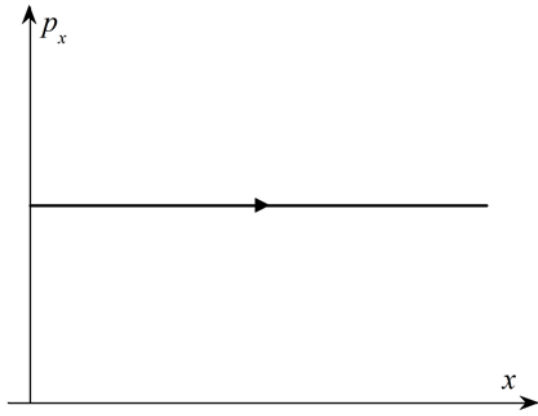


Рис. 1.1.

найдем, проинтегрировав соотношение $Q = -\partial U / \partial q$ (1.9). Если принять, что в равновесии при $q = 0$ $U(0) = 0$, то

$$U = -\int Q dq = \frac{\chi q^2}{2}.$$

Кинетическая энергия и обобщенный импульс есть

$$T = \frac{m\dot{q}^2}{2}; \quad p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}.$$

Функция Гамильтона линейного осциллятора (1.10) запишется как

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{\chi q^2}{2} = \varepsilon. \quad (1.26)$$

Заданному колебательному движению отвечает энергия $\varepsilon = \text{const}$, а его уравнение (1.11) принимает вид

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}; \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\chi q. \quad (1.27)$$

Исключив p и введя циклическую частоту $\omega = \sqrt{\chi/m}$, приходим к уравнению колебаний

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad (1.28)$$

решением которого является функция

$$q = B \sin \omega t + C \cos \omega t. \quad (1.29)$$

С учетом начальных условий $q(0) = q_0$, $m\dot{q}(0) = p_0$ при $t = 0$ имеем

$$q = \left(p_0 / m\omega\right) \sin \omega t + q_0 \cos \omega t \text{ или } p = -m\omega q_0 \sin \omega t + p_0 \cos \omega t. \quad (1.30)$$

Это решение можно представить по-иному

$$q = A \sin(\omega t + \delta) \text{ или } p = m\omega A \cos(\omega t + \delta), \quad (1.31)$$

где амплитуда A и начальная фаза δ колебаний равны

$$A = \sqrt{B^2 + C^2} = \sqrt{\left(p_0 / m\omega\right)^2 + q_0^2}, \quad \delta = \text{arctg}(C / B) = \text{arctg}(q_0 m\omega / p_0).$$

Подстановка (1.31) в (1.26) дает $\varepsilon = m\omega^2 A^2/2$, а из (1.31) следует уравнение фазовой траектории

$$1 = \frac{q^2}{A^2} + \frac{p^2}{(m\omega A)^2} = \frac{q^2}{2\varepsilon/m\omega^2} + \frac{p^2}{2m\varepsilon} \quad (1.32)$$

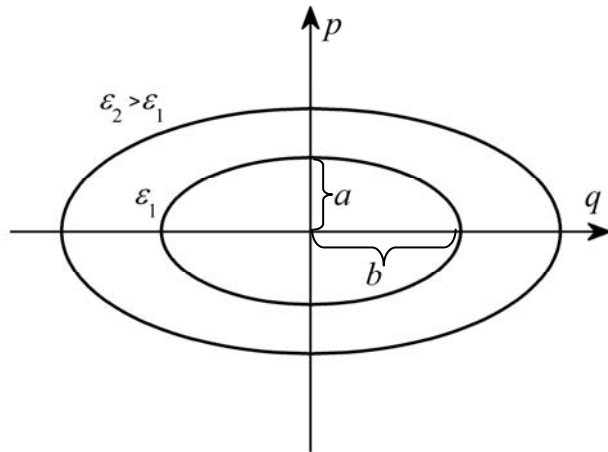


Рис. 1.2.

– уравнение эллипса с полуосями

$$a = \sqrt{2m\varepsilon} \quad \text{и} \quad b = \sqrt{2\varepsilon/(m\omega^2)}$$

(рис. 1.2). Площадь эллипса S определяется энергией осциллятора и его частотой $\omega = 2\pi\nu$:

$$S = \oint p dq = \pi ab = 2\pi\varepsilon/\omega = \varepsilon/\nu,$$

$$\varepsilon = \nu \oint p dq.$$

(1.33)

Большей энергии осциллятора отвечает эллипс с большими полуосями.

1.3. Особенности представления квантовых систем

Свойства микроскопических частиц (электронов, протонов, нейтронов, а также отдельных атомов и молекул) резко отличаются от свойств обычных макроскопических тел. Применение законов классической механики и классической электродинамики к внутриатомным явлениям приводят к результатам, находящимся в противоречии с опытом. Согласно законам классической механики, состояния системы всегда изменяются непрерывно: бесконечно малому изменению силы всегда отвечает бесконечно малое изменение движения. В атомных системах переход от одних устойчивых состояний в другие происходит скачкообразно, без прохождения промежуточных состояний: энергия атомов и молекул принимает ряд дискретных значений. Они могут поглощать или отдавать энергию определенными порциями, квантами. Дискретный, квантовый характер имеет

не только энергия, но и ряд других величин, определяющих состояние атомных систем (например, импульс, момент количества движения). Наряду с корпускулярными свойствами микроскопические частицы обладают свойствами, характерными для волновых процессов, которые проявляются, в частности, при дифракции электронных или атомных пучков.

Основным положением квантовой механики является утверждение, что состояние атомной частицы может быть описано некоторой волновой функцией $\psi(\vec{r})$. Ее смысл в том, что величина $|\psi(\vec{r})|^2 dr$ характеризует вероятность нахождения частицы в объеме dV вблизи точки $\vec{r}$. Для объяснения явления дифракции частиц необходимо допустить, что функция $\psi(\vec{r})$ имеет характер волновой функции, которая удовлетворяет уравнению особого типа (уравнению Шредингера). Движению свободной частицы с импульсом p отвечает волновая функция ψ , соответствующая длине волны λ , связанной с импульсом p соотношением $\lambda = h / p$ (Луи де Бройль, 1924 г.), где $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек – постоянная Планка. Волновая функция в одномерном измерении имеет вид плоской волны

$$\psi = A \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} x + \alpha \right] e^{i\omega t}.$$

Рассмотрим движение свободной частицы внутри потенциального ящика $0 \leq x \leq a$, где $x = 0$ и $x = a$ – координаты непроницаемых для частицы стенок. Поскольку частица не может находиться вне ящика, то на его границах вероятность $|\psi(0)|^2 dr = |\psi(a)|^2 dr = 0$, а следовательно, и волновая функция должна обращаться в нуль, т.е. $\alpha = 0$ и $2\pi a / \lambda = n\pi$ ($n = 0, 1, \dots$). Отсюда следует, что длина волны λ , импульс p и энергия принимают дискретный ряд значений:

$$\lambda_n = 2a/n; \quad p_n = hn/2a; \quad \varepsilon_n = p_n^2/2m = h^2 n^2 / 8a^2 m. \quad (1.34)$$

Расстояние между соседними уровнями энергии

$$\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{h^2}{8a^2m}(2n+1) \quad (1.35.a)$$

тем меньше, чем больше масса частицы и размеры a – области ее движения. Когда масштабы области велики, разность $\Delta\varepsilon_n$ настолько мала, что уровни энергии образуют практически непрерывный спектр. Такая же тенденция имеет место и для любых частиц с большой, макроскопической массой. Относительное расстояние между уровнями энергии

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} = \frac{(2n+1)}{n^2} \quad (1.35.б)$$

при $n \gg 1$ быстро убывает с ростом n , так что дискретный характер энергетического спектра сглаживается. Закономерности, отмеченные при движении частицы в потенциальном ящике, имеют общий характер.

Для перехода к классической механике требуется выполнение неравенств

$$n \gg 1, \quad a \gg \lambda. \quad (1.36)$$

Из формулы де Бройля ($\lambda = h / p$) ясно, что такой переход (обращение в нуль длины волны) происходит, когда постоянная Планка стремится к нулю. При $h = 0$ исключаются все квантовые эффекты, а именно: волновые свойства, квантование энергии, импульса и других величин.

Если считать h малой, но отличной от нуля величиной, волновые свойства проявляются очень слабо, можно считать, что частицы движутся по таким же траекториям как в классической механике. Однако квантование состояний все еще проявляется в том, что оказываются возможными не все, а только некоторые из классических траекторий. Такое приближение называется *квазиклассическим*. Число возможных квантовых состояний между p_n и $p = 0$, согласно (1.34), равно n . Стационарными состояниями системы могут быть только такие, для которых площадь S_n в фазовом пространстве удовлетворяет условию

$$S_n = \oint p dx = \int_0^a p dx - \int_a^0 p dx = 2 \int_0^a p dx = 2p_n a = hn. \quad (1.37)$$

Каждому возможному состоянию в квазиклассическом приближении соответствует клетка фазового пространства, имеющая площадь h (а не точка, как в классической механике!)

Полученные результаты имеют общий характер и могут быть перенесены на систему с произвольным числом степеней свободы. Вновь обратимся к поведению свободной частицы в ящике с идеально отражающими стенками, имеющем форму куба с ребром a . Поскольку движения во всех трех направлениях независимы и равноправны, для каждой из компонент импульса можно записать

$$|p_x| = \frac{hn_1}{2a}; \quad |p_y| = \frac{hn_2}{2a}; \quad |p_z| = \frac{hn_3}{2a},$$

где n_j – квантовые числа, принимающие ряд целых значений. Энергия частицы

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (1.38)$$

не зависит от значения каждого из n_j в отдельности. Поэтому одному и тому же значению энергии отвечает несколько состояний (различных сочетаний чисел n_j). Такие состояния называют *вырожденными*. Их число носит название *кратности вырождения* или *статистического веса*. Фазовое пространство частицы имеет шесть измерений, распадается на три подпространства двух измерений (координаты и импульсы), отвечающие движению вдоль одной оси. Очевидно, что каждому состоянию (тройке чисел n_1, n_2 и n_3) соответствует элементарный объем фазового пространства h^3 .

В общем случае произвольной системы, имеющей F степеней свободы, при переходе к квазиклассическому приближению ее движение рассматривается так же, как в классической механике, но при условии: *каждому квантовому состоянию системы с F степенями свободы соответствует ячейка в ее фазовом пространстве, имеющая объем h^F .*

Определим число квантовых состояний $\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$ в интервале энергии между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Поскольку для свободной частицы в кубическом ящике каждому состоянию отвечает объем h^3 , то искомое число состояний равно соответствующему объему фазового пространства, деленному на h^3 . В квазиклассическом приближении квантовые скачки малы, можно считать энергию и импульс частицы изменяющимися почти непрерывно. Это дает основание воспользоваться выражением классической механики для объема фазового пространства (1.18) и (1.19) и определить число состояний

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{h^3} \cdot \frac{\partial \gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{4\pi V \sqrt{2m\varepsilon}}{h^3} d\varepsilon. \quad (1.39)$$

Заметим, что при больших значениях ε (больших квантовых чисел) число состояний, отвечающих даже очень малому интервалу $\Delta\varepsilon = d\varepsilon$, оказывается огромным. Эта величина практически не очень отличается от своего классического предела – бесконечности ($h \rightarrow 0!$). Последняя формула обобщается на случай систем с F степенями свободы

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{h^F} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (1.40)$$

где $d\Gamma$ выражается формулой (1.15). Величина $\Omega(\varepsilon)$ имеет смысл плотности числа состояний, отнесенных к единичному интервалу изменения энергии. Если система состоит из нескольких независимых частей, то ее число состояний равно

$$\Omega = \prod_i \Omega_i, \quad (1.41)$$

где произведение $\prod_i$ берется по всем ее составным частям. Это свойство следует из определения фазового объема сложной системы $d\Gamma = \prod_i d\Gamma_i$.

Для полной характеристики состояния элементарной частицы, помимо трех квантовых чисел, необходимо указать еще одно квантовое число. Большая часть частиц наряду с моментом количества движения в пространстве обладает

дополнительным, собственным моментом количества движения, не связанным с пространственным перемещением. Он получил название *спинового момента*, или, коротко, *спина*. Проекция спина на произвольную, выделенную в пространстве координатную ось может иметь одинаковые по модулю как положительное, так и отрицательное значения. В отсутствие магнитного поля энергия частицы не зависит от ориентации спина. Наличие спиновой переменной увеличивает вырождение каждого энергетического уровня, и число квантовых состояний с заданной энергией возрастает.

Квантовые частицы делятся на два класса: *фермионы* и *бозоны*. К фермионам относятся частицы с полуцелым спином $S = \hbar(2n + 1)/2$ ($n = 0, 1, \dots$). Это электроны, протоны, нейтроны, позитроны и др. Другой класс элементарных частиц – бозоны обладают нулевым или целым спином $S = n\hbar$ (фотоны, π - и К-мезоны). Принадлежность сложной частицы к соответствующему типу определяется ее сумарным спином. Если сложная частица составлена из четного числа фермионов (H , H_2 , 4He), она является бозоном, а из нечетного числа фермионов (атом дейтерия, молекула HD) – фермионом.

В коллективе фермионы проявляют ярко выраженное стремление к «уединению». Это вытекает из принципа запрета В. Паули: в заданном квантовом состоянии может находиться не более чем одна частица (речь идет о полном задании квантового состояния, включая спиновую переменную). Если состояние занято фермионом, то никакой другой фермион такого же типа не может в нем находиться. Для ансамбля бозонов никаких ограничений в отношении числа частиц в заданном состоянии не существует. Они могут неограниченно (вплоть до общего числа частиц в системе) заселять одно и то же состояние.

Влияние специфики частиц на свойства коллектива как целого проявится только в том случае, когда элементарные частицы будут «встречаться» друг с другом достаточно часто. Здесь под «встречей»

понимается попадание двух частиц в одно и то же состояние или, по крайней мере, в весьма близкие состояния. Мерой частоты «встреч» служит отношение N/G , где N – число частиц в системе, а G – число различных состояний. При редких встречах $N/G \ll 1$ число различных вакантных состояний много больше микрочастиц, и специфика фермионов и бозонов проявиться не может. Подобные коллективы называют *невыврожденными*, а условие $N/G \ll 1$ – *условием невырожденности*. Для *вырожденных систем* ($N \sim G$) специфика частиц проявляется в полной мере, оказывая значительное влияние на свойства коллектива.

Выврожденные коллективы – это квантовомеханические объекты, так как только у них параметры состояния изменяются дискретно, вследствие чего их число может быть конечным. У классических систем параметры состояния меняются непрерывно, число G бесконечно большое, поэтому они всегда являются невырожденными. Заметим, что невырожденные коллективы могут образовывать и квантовомеханические объекты, если выполняется условие $N/G \ll 1$.

1.4. Вероятность нахождения системы в элементе фазового пространства. Метод ансамблей Гиббса.

Движение каждой частицы определено законами механики (в первом приближении – классической механики). Поэтому, интегрируя уравнения движения всех частиц системы, можно было бы найти траекторию каждой из них. Однако фактически подобного рода расчет сталкивается с огромными техническими и принципиальными трудностями. В изучаемых макроскопических системах с весьма большим числом взаимодействующих частиц (в газе 10^{23} моль⁻¹) для нахождения их траекторий нужно было бы записать и разрешить $\sim 10^{23}$ связанных между собой уравнений движения

при соответствующих начальных условиях. Хотя каждая из частиц является «механической системой», в совокупности их огромного числа проявляются закономерности особого рода, совершенно не свойственные простым механическим системам. Если измерять манометром давления газа в сосуде при постоянных внешних условиях, то его показания сохраняются, хотя за время измерения каждая частица много раз меняет скорость и свое положение в пространстве. Движение отдельной частицы, ее траектория и последовательность изменения состояний становится несущественной деталью явления. Его нельзя изучать вне связи с движением всех остальных частиц. Свойства таких систем, как правило, не определяются их начальным состоянием. Так, например, свойства газа в сосуде не зависят от того, каким образом в начальный момент времени сосуд был заполнен газом. В этом принципиальное отличие систем, подчиняющихся статистическим закономерностям, от механических систем, движение которых подчиняется динамическим законам. Характерной чертой статистической физики является представление о динамических переменных как о случайных величинах, которым присущи определенные вероятности появления при испытаниях, и в этом заключается качественно новый подход к описанию систем по сравнению с чисто механическим. Хотя движение отдельной частицы оказывает малое влияние на поведение статистической системы, свойства и закон ее движения существенно отражаются на свойствах макроскопических систем. Синтез механических и вероятностных представлений лежит в основе анализа общих свойств и закономерностей макроскопических процессов.

Определим, как связано термодинамическое (макроскопическое) состояние системы с известными микроскопическими состояниями, в которых она может находиться. Рассмотрим изолированную макросистему с fN степенями свободы и энергией $H(p, q, t)$, состояние которой определяется каноническими координатами (p_i, q_i) . Эволюцию ее состояний со временем отражает фазовая траектория, фрагмент которой схематически

показан на рис. 1.3. Если следить за системой в течение достаточно большого времени ($T \rightarrow \infty$), то она может побывать во всех точках фазового пространства, а также внутри выделенного малого объема $\Delta\Gamma$. Последний отвечает значениям координат между (p, q) и $(p + \Delta p, q + \Delta q)$, т.е. некоторому термодинамическому состоянию системы. Очевидно, что чрезвычайно запутанная в общем случае траектория много раз пройдет через выделенный участок фазового пространства. Пусть Δt – суммарное время нахождения системы в объеме $\Delta\Gamma$. Если T – общее время наблюдения, то существует предел

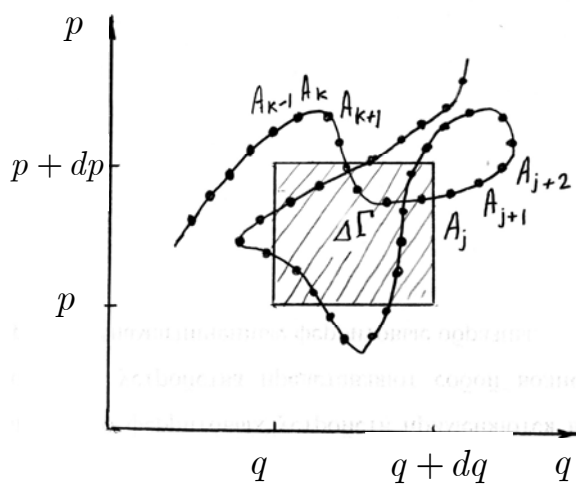


Рис. 1.3.

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T},$$

который можно трактовать как вероятность, что в произвольный момент времени система находится в состоянии, определенном элементом объема $\Delta\Gamma$. Эта вероятность может быть вычислена также теоретически путем интегрирования уравнений движения с учетом начальных условий.

Проведем эти расчеты иным способом. Вместо непрерывного наблюдения будем фиксировать состояние системы через малые промежутки времени $t = t_0 + n\Delta t$ ($n = 0, 1, \dots$); каждое такое состояние отображается точками A_j в фазовом пространстве (рис. 1.3.), распределенными с некоторой плотностью. Вместо того, чтобы рассматривать изобразительные точки одной системы в различные моменты времени, введем в рассмотрение очень большое (в пределе бесконечное) число тождественных систем, находящихся в некоторый момент времени в состояниях A_j . Это множество одинаковых систем, отражающих эволюцию состояний одной системы, обычно называют статистическим (фазовым) ансамблем (ансамблем Гиббса).

Такой метод позволяет определить вероятность нахождения системы в данный момент времени в элементе фазового объема как предел отношения числа систем фазового ансамбля Δn в объеме $\Delta \Gamma$ к их общему числу S

$$\Delta w = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{\Delta n}{S} = F_N(p_i, q_i, t) \Delta \Gamma;$$

индекс N говорит о размерности фазового пространства ($6N$). При его бесконечно малом объеме

$$dw = F_N(p_i, q_i, t) d\Gamma.$$

Функция $F_N(p_i, q_i, t)$ – имеет смысл плотности распределения вероятности (функции статистического распределения).

Если система состоит из N тождественных частиц, то ее микросостояния (изобразительные точки), которые реализуются при данном макросостоянии, заполняют некоторый объем $d\Gamma$. В этом случае статистическим ансамблем является N тождественных частиц в течение бесконечно малого промежутка времени наблюдения. Пусть dn – число частиц, фазовые координаты которых попадают в объем $d\Gamma$, тогда вероятность нахождения системы в этом объеме есть отношение

$$dw = dn/N = F_N(p_i, q_i, t) d\Gamma. \quad (1.42)$$

Таким образом, введя в рассмотрение фазовый ансамбль, задачу механики свели к статистической – нахождению функции распределения.

Через весьма небольшой промежуток времени dt , за который координаты q_i и импульсы p_i частиц изменяются незначительно $[q_i(t + dt) \cong q_i(t) + \dot{q}_i dt, \quad p_i(t + dt) \cong p_i(t) + \dot{p}_i dt]$, система в результате движения перейдет из объема $d\Gamma(t)$ в объем $d\Gamma(t + dt)$. Для ансамбля, подчиняющегося уравнениям Гамильтона, плотность числа фазовых точек не изменяется при своем движении вдоль фазовой траектории $dn(t) = dn(t + dt)$, т.е. элементы фазового объема перемещаются как несжимаемая жидкость. Поэтому из (1.42) имеем

$$F_N[p_i(t), q_i(t), t]d\Gamma(t) = F_N[p_i(t+dt), q_i(t+dt), t+dt]d\Gamma(t+dt). \quad (1.43)$$

Уравнение справедливо в течение промежутка времени, когда систему можно считать замкнутыми. Согласно теореме Лиувилля (см. Приложение 2), элементарный объем в фазовом пространстве, перемещаясь с течением времени, остается постоянным по величине, хотя его форма может меняться, т.е. $d\Gamma(t) = d\Gamma(t+dt)$. Это одно из основных положений статистической механики. Действительно, если в какой-либо момент времени вероятность нахождения фазовой точки в определенном элементе объема фазового пространства известна, то она будет известна и для любого другого момента времени. В силу этого становится возможным вместо начальных условий, используемых в механике, принять статистическое предположение о равновероятности состояний, изображаемых элементами фазового пространства равного объема. Эти замечания позволяют вместо (1.43) записать $F_N[p_i(t), q_i(t), t] = F_N[p_i(t+dt), q_i(t+dt), t+dt]$, а после разложения в ряд Маклорена правой части равенства с учетом уравнений движения Гамильтона (1.11) получаем уравнение для функции распределения

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^{fN} \left[\frac{\partial F_N}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F_N}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = \frac{\partial F_N}{\partial t} + \{F_N H\} = 0. \quad (1.44)$$

В стационарном состоянии из равенства нулю скобок Пуассона $\{F_N H\} = 0$ непосредственно следует, что функция распределения должна быть интегралом движения (1.14) и выражаться через такие комбинации переменных p_i и q_i , которые с течением времени остаются постоянными. Иными словами, она есть функция механических интегралов движения $F_N[\vec{P}, \vec{L}, E]$. Если система как целое не совершает поступательного движения (количество движения $\vec{P} = 0$) и не вращается (момент количества движения $\vec{L} = 0$), то функция распределения и состояние системы определяются ее энергией $F_N(E)$.

В заключение отметим следующее. Явный вид функции определенным образом должен зависеть от тех моделей, на основе которых описывается поведение частиц системы, а именно: классической или квантовой. Далее следует учитывать особенности взаимодействия системы с окружением. Его можно представить исчезающее малым и тогда для такой замкнутой (изолированной) системы $E = \text{const}$, $N = \text{const}$. Чаще всего исследуется квазизамкнутая система с постоянным числом частиц $dN = 0$, но $dE \neq 0$. Наконец, самый общий случай взаимодействия системы с окружением учитывает обмен энергией ($dE \neq 0$) и числом частиц ($dN \neq 0$).

Указанные особенности системы и принятая модель частиц определяют функцию распределения и, в конечном счете, различные её средние физико-химические свойства. Сравнение результатов расчета с опытом позволяют сделать вывод о правильности принятой модели вещества и характере взаимодействия системы с окружением.

1.5. Макроскопические величины как фазовые средние

Каждому макроскопическому состоянию системы соответствует свое, но всегда достаточно большое число микросостояний. Рассматривая последние как набор массовых однородных событий, можно ввести для них функцию распределения. Все фазовое пространство $\Gamma \rightarrow \infty$ образует полный набор случайных микросостояний. Любая физическая величина L есть функция $6N$ микроскопических переменных, которые зависят от времени:

$$L(x(t)) = L(q_i, p_i, t).$$

Поэтому L также непрерывно изменяется со временем. Однако в любом физическом эксперименте измеряются не мгновенные значения физических величин, а (благодаря применению макроскопических приборов) усредненные по времени значения. Чтобы измерить физический параметр L прибором, требуется некоторое время τ , за который система, проходя через

соответствующие микросостояния, опишет в фазовом пространстве определенный отрезок траектории. Для нахождения среднего значения параметра $L(x(t))$, необходимо усреднить его значения по времени:

$$\overline{L^t} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} L(x, t) dt. \quad (1.45)$$

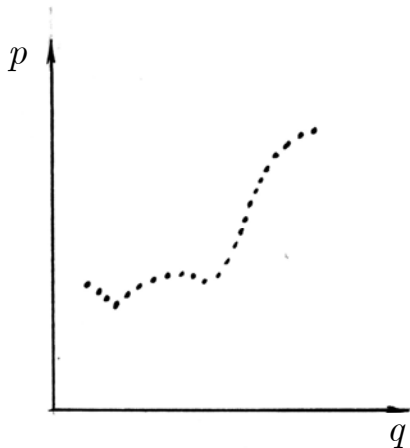


Рис. 1.4.

Это означает, что нужно усреднить $L(x(t))$ только по той части фазового пространства, которая содержит точки (различные микроскопические системы), соответствующие траектории системы за время τ (рис. 1.4). Но взять интеграл (1.45) в общем случае невозможно, так как неизвестны $6N$ микроскопических параметров $x(t)$, т.е. невозможно

проследить за всеми временными изменениями микросостояний. Поэтому в статистической физике предлагается физические параметры определять как фазовые средние, т.е. вычислять средние значения по времени не для одной системы, а брать средние значения по фазовому ансамблю систем, отражающих эволюцию состояний исходной, в один и тот же момент времени. Допускается, что наблюдаемые на опыте физические величины могут быть найдены как средние значения, вычисленные по множеству допустимых микросостояний. Таким путем и идет статистическая термодинамика.

Любая физическая (макроскопическая) величина L может быть найдена через функцию распределения как среднее значение $L(x)$ по всему фазовому ансамблю в виде:

$$L = \overline{L^x} = \int_{\Gamma} L(x) w(x) dx. \quad (1.46)$$

При этом предполагается, что фазовые средние $\overline{L^x}$ должны быть равны средним по времени $\overline{L^t}$, которые определяются из опыта.

Предположение о тождественности средних по времени и средних по пространству до сих пор не имеет общего доказательства и носит название *эргодической гипотезы*. Сама задача доказательства тождественности обоих типов средних представляет в современной статистической физике, так называемую *эргодическую проблему*. Однако в ряде случаев эргодическая гипотеза имеет как опытное, так и теоретическое подтверждение. Так точка в фазовом пространстве, изображающая состояние линейного осциллятора, с течением времени перемещается по эллипсу (Рис. 1.2). За период изобразительная точка опишет полный эллипс, и средние по времени необходимо брать по всей замкнутой фазовой траектории. С другой стороны, ансамбль систем, отражающих состояние осциллятора за период, представлен точками, лежащими на эллипсе. Для получения средних по ансамблю необходимо взять интеграл по тому же самому эллипсу. Ясно, что в этом конкретном случае оба способа вычисления дадут один и тот же результат.

Итак, любой макроскопический параметр L согласно эргодической гипотезе можно определить как среднее значение этого параметра по всему фазовому пространству, в котором вероятности различных микросостояний задаются определенной функцией распределения $F_N(x)$.

1.6. Распределение в системах с постоянным числом частиц

1.6.1. **К в а з и н е з а в и с и м ы е с и с т е м ы .** Основная задача статистики. Представим некоторую макроскопическую систему как совокупность большого числа таких частей (подсистем), взаимодействие между которыми весьма слабое, и им можно в первом приближении пренебречь. Однако реально существующее между частями взаимодействие приводит к тому, что движение одной из частей влияет на движение другой, и полной независимости между ними не существует. Очевидно, что подсистемы, образующие большую систему, можно считать

квазинезависимыми, если энергия их взаимодействия в среднем мала по сравнению с энергией каждой из подсистем. Поскольку речь идет о средних значениях, то к слабому взаимодействию может быть отнесено весьма кратковременное сильное взаимодействие, если за весьма большой остальной промежуток времени движения подсистемы совсем не взаимодействуют друг с другом. Примером могут служить молекулы разреженного газа, которые лишь изредка сталкиваются между собой, а большую часть времени движутся как свободные. В других случаях между квазинезависимыми подсистемами происходит непрерывное, но слабое взаимодействие.

Пусть подсистема состоит из большого числа частиц и является, таким образом, макроскопической. Её полная энергия $\bar{\varepsilon}$, состоящая из энергии движения отдельных частиц, будет пропорциональна их числу N , которое, в свою очередь, пропорционально объему подсистемы: $\bar{\varepsilon} \sim N \sim R^3$, где R – ее характерный линейный размер. Взаимодействие между подсистемами обусловлено главным образом силами между молекулами в приграничной области. Они так быстро убывают с расстоянием, что энергией взаимодействия молекул, находящихся в глубине подсистем, можно пренебречь. В этом приближении энергия взаимодействия $\bar{\varepsilon}_{\text{вз}}$ между подсистемами пропорциональна числу молекул, находящихся в узком приграничном слое, т.е. величине самой поверхности $\sim R^2$. Поэтому отношение

$$\bar{\varepsilon}_{\text{вз}}/\bar{\varepsilon} \sim R^2/R^3 \sim 1/R \sim N^{-1/3}$$

мало для систем с достаточно большим числом частиц. Это позволяет считать макроскопические тела слабо взаимодействующими, а их энергию – постоянной. Энергия всего коллектива подсистем равна сумме энергий его составных частей, т.е.

$$E \cong \sum \varepsilon_i. \quad (1.47)$$

Знак $\cong$ подчеркивает тот факт, что формула не учитывает энергию взаимодействия.

Введенное таким образом понятие «подсистемы» является весьма общим, ею может быть любая квазинезависимая система. К ней, например, относятся одноатомная или многоатомная молекула в разреженном газе, а также весь газ в целом, заключенный в некоторый сосуд. Стенки сосуда и окружающие тела играют роль других подсистем. А все вместе образует собрание систем. Подсистемой может быть макроскопическое твердое тело, фотонный или фононный газ. Окружающие их тела суть остальные части собрания.

Благодаря слабому взаимодействию в коллективе, установится некоторое распределение вероятностей попадания подсистемы в определенное энергетическое состояние ε_i . Независимо от характера роль взаимодействия состоит в том, что оно вызывает переходы из одних состояний в другие. Отмеченная ранее (п. 1.4) зависимость функции $F_N(\varepsilon)$ позволяет сделать допущение: *распределение вероятностей состояний произвольной квазизамкнутой подсистемы зависит только от ее энергии*. Справедливость такой формулировки подтверждается последующим сравнением теории с опытом.

Основная задача статистики, как отмечал Шредингер, – вопрос о распределении заданного количества энергии между тождественными подсистемами. При ее решении выделяют два случая: 1) система легко обменивается физическими качествами с окружающей средой (термостатом); 2) система изолированная. Первый частный случай приводит к каноническому распределению по энергиям, тогда как второй отвечает микроканоническому распределению. Поскольку в природе нет абсолютно изолированных систем, а также не существует идеального полного обмена между телами, то эти распределения переходят друг в друга. Все сводится к тому, в течении какого промежутка времени анализируется система и каковы ее относительные размеры среди других систем.

1.6.2. Р а с п р е д е л е н и я Г и б б с а . Чтобы определить явный вид функции распределения, следует вычислить вероятность $w(\varepsilon_i)$ найти систему в состоянии с энергией между ε_i и $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ ($\delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i$, индекс i пробегает ряд значений). Каждому значению энергии ε_i в квазиклассическом приближении отвечает некоторая группа состояний. Рассмотрим *замкнутую систему*, которая не взаимодействует с окружающими телами (термостатом). Здесь под замкнутой условно понимается система, энергия которой за все время наблюдения остается заключенной в заданных весьма узких пределах $\delta\varepsilon_i$ (абсолютно замкнутых систем в природе не существует!). Поскольку все состояния с данной энергией и числом частиц равноправны и равновероятны, то вероятность того, что замкнутая система находится в одном из них, будет просто пропорциональна числу состояний с данной энергией (кратности его вырождения)

$$w(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i). \quad (1.48)$$

Формула получила название *микроканоническое распределение Гиббса*. Здесь имеет место определенная аналогия с классическим представлением формулы (1.42): чем больше выбран элементарный объем фазового пространства $d\Gamma = dpdq$, тем больше вероятность застать в нем изобразительную точку. Микроканоническое распределение является принципиальной основой статистической физики.

На практике значительно чаще приходится иметь дело с макроскопическими системами, слабо взаимодействующими с термостатом. Мысленно объединим исследуемую подсистему и термостат в одну общую замкнутую систему. Ее суммарная энергия (термостата и подсистемы) почти постоянная величина

$$E \cong E_k + \varepsilon_i \cong \text{const}. \quad (1.49)$$

Здесь E_k – энергия термостата, находящегося в k -ом состоянии, ε_i – энергия подсистемы в i -ом состоянии. Знак $\cong$ («почти») означает, что формула не

учитывает взаимодействия сложной системы с остальными окружением и взаимодействие между термостатом и подсистемой. Подсистема может находиться в любом состоянии с энергией ε_i , а термостат – в любом состоянии с энергией E_k . Изменение состояния подсистемы не влияет на состояние термостата и наоборот, если указанные переходы не выводят систему из группы состояний с энергией ε_i , а термостат, соответственно, из состояний с энергией E_k .

Вероятность реализации состояния сложной замкнутой системы (термостат и подсистема) с фиксированной энергией (1.49) определяется микроканоническим распределением $w(E_k + \varepsilon_i) \sim \Omega(E_k + \varepsilon_i)$. С другой стороны, число состояний сложной системы из двух независимых частей равно

$$\Omega(E_k + \varepsilon_i) = \Omega_0(E - \varepsilon_i)\Omega(\varepsilon_i). \quad (1.50)$$

Вероятность нахождения системы в состоянии с энергией ε_i (а термостат в состоянии с энергией $E_k = E - \varepsilon_i$) пропорциональна

$$w(\varepsilon_i) = \Omega_0(E - \varepsilon_i)\Omega(\varepsilon_i). \quad (1.51)$$

При больших размерах термостата его энергия значительно превышает энергию подсистемы $E_k \gg \varepsilon_i$, $E \gg \varepsilon_i$. Поэтому любые изменения энергии подсистемы практически не влияют на энергию термостата; все состояния термостата (при изменении состояний подсистемы) можно считать принадлежащими к одной и той же энергии.

С учетом указанных замечаний можно разложить функцию $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i и ограничиться линейными слагаемыми. Однако, разлагать в ряд непосредственно саму функцию $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ нельзя, потому что число состояний – мультипликативная, а энергия – аддитивная функции. Представления в виде ряда

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) = \Omega_0(E) - \frac{\partial \Omega_0}{\partial E} \varepsilon_i \quad (1.52)$$

не обладает требуемыми свойствами. Так, для двух систем с числом состояний $\Omega_0^{(1)}$ и $\Omega_0^{(2)}$ и энергиями $[E^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)}]$ и $[E^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)}]$ общая энергия должна быть суммой $[E^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)} + E^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)}]$, а общее число состояний должно равняться $\Omega_0^{(1)} \cdot \Omega_0^{(2)}$. Но при перемножении левых частей разложения (1.52) правые части не складываются. Поэтому представим число состояний в виде

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) = e^{\sigma(E - \varepsilon_i)}, \quad (1.53)$$

где $\sigma(E - \varepsilon_i)$ – новая функция аргумента $(E - \varepsilon_i)$. Как будет показано в дальнейшем, она имеет смысл *статистической энтропии*. Представление (1.53) оправдано, поскольку по своей природе число состояний – существенно положительная величина, значение которой заведомо не меньше единицы. Кроме того, поскольку $\sigma(E - \varepsilon_i) = \ln \Omega_0(E - \varepsilon_i)$, то $\sigma(E - \varepsilon_i)$, подобно энергии, является аддитивной функцией.

Разлагая $\sigma(E - \varepsilon_i)$ в ряд, ограничиваясь линейным членом, имеем

$$\sigma(E - \varepsilon_i) \cong \sigma(E) - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \varepsilon_i = \sigma(E) - \varepsilon_i / \theta, \quad (1.54)$$

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) \cong e^{\sigma(E)} \cdot e^{-\varepsilon_i / \theta},$$

где величина

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{\varepsilon_i=0} \quad (1.55)$$

получила название *модуля распределения (статистической температуры)*. В следующем разделе будет показано, что статистическая температура связана с абсолютной температурой простым соотношением $\theta = kT$, где k – постоянная Больцмана. Нетрудно видеть, что (1.54) удовлетворяет требованиям мультипликативности Ω при сложении энергий независимых частей: $\Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \Omega(\varepsilon_1)\Omega(\varepsilon_2)$. Подставляя (1.54) в (1.51) дает

$$w(\varepsilon_i) = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon_i / \theta} \Omega(\varepsilon_i). \quad (1.56)$$

Здесь через const обозначены параметры, не зависящие от значения ε_i и свойств подсистемы. Формула определяет вероятность того, что слабо взаимодействующая часть некоторого собрания произвольных физических систем будет находиться в одном из $\Omega(\varepsilon_i)$ состояний с энергией между ε_i и $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$, а термостат – в одном из состояний с энергией между $E - \varepsilon_i$ и $E - (\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i)$. Но так как состояние термостата не представляет интереса, для краткости говорят, что $w(\varepsilon_i)$ – вероятность нахождения подсистемы в одном из состояний с энергией ε_i . Из определения вероятности следует условие нормировки

$$\sum_i w(\varepsilon_i) = 1, \quad (1.57a)$$

где суммирование ведется по всем возможным квантовым состояниям системы. Отсюда вытекает, что введенный формально коэффициент θ является существенно положительной величиной:

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{\varepsilon_i=0} > 0. \quad (1.57b)$$

Только в этом случае вероятность состояний сколь угодно больших энергий стремится к нулю. Постоянная в (1.56) находится из условия нормировки

$$\text{const} = 1 / \sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i),$$

и распределение вероятностей принимает вид

$$w_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}{\sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}. \quad (1.58)$$

Оно впервые предложено Дж. Гиббсом (1901 г) для классических систем и получило название *распределение Гиббса* или *канонического распределения*. Сумма, стоящая в знаменателе, играет большую роль в статистической физике, для нее введено специальное обозначение

$$Z = \sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i), \quad (1.59)$$

и принято называть *функцией (интегралом) состояния (статистической суммой)*. Распределение Гиббса позволяет вычислить среднее значение любой физической величины $L(\varepsilon_i)$, зависящей от состояния системы:

$$\bar{L} = \sum L(\varepsilon_i) w(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \sum L(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i). \quad (1.60)$$

1.6.3. *Квазиклассическое приближение.* Переход от квантового описания системы к квазиклассическому проведем следующим образом. Внутренняя энергия макроскопических систем меняется непрерывно, и квантовые эффекты не имеют существенного значения (см. раздел 1.3 и формулу (1.35) при $a \rightarrow \infty$). Из распределения Гиббса следует, что для замены ступенчатой функции $e^{-\varepsilon_i/\theta}$ плавной — $e^{-\varepsilon/\theta}$ необходимо, чтобы интервалы между энергиями $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$ были малы по сравнению с θ . Это означает, что переход к квазиклассической статистике должен происходить при прочих равных условиях в области высоких температур $\theta \gg \Delta\varepsilon_i$.

Состояние системы, состоящей из N частиц и имеющей $3N$ степеней свободы, в квазиклассическом приближении определяется значениями координат (q_i) и импульсов (p_i). Ее энергия является непрерывной функцией всех координат и импульсов $\varepsilon(p, q)$. Это позволяет говорить о непрерывном распределении вероятностей того, что система находится в одном из состояний в интервале энергий между $\varepsilon(p, q)$ и $\varepsilon(p, q) + \delta\varepsilon(p, q)$. Учитывая, что согласно (1.40), число таких состояний равно $\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = (1/h^{3N}) \cdot (d\Gamma/d\varepsilon) d\varepsilon$, распределение Гиббса в квазиклассическом приближении принимает вид

$$dw = \frac{e^{-\varepsilon(p,q)/\theta}}{Z \cdot h^{3N}} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (1.61)$$

где

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (1.62)$$

Отличие этой формулы от (1.59) состоит в том, что сумма по состояниям заменена интегралом. Интегрирование ведется по всему фазовому пространству, доступному для системы, т.е. по всем дозволённым значениям координат и импульсов системы.

1.7. Свойства распределения Гиббса

Область применения распределения Гиббса ограничена следующими условиями:

- 1) система находится в равновесном состоянии;
- 2) наличие макроскопической системы (термостата), составляющей ее окружение (термостата);
- 3) слабое взаимодействие между системой и термостатом.

В остальном свойства системы произвольны, в частности, не зависят от характера взаимодействия и ее агрегатного состояния.

Поскольку статистическая температура θ положительная величина (1.57б), то энтропия, а, следовательно, и число состояний ($\sigma = \ln \Omega$) являются монотонно возрастающей функцией энергии. Чем больше частиц содержит система, тем больше состояний $\Omega(\varepsilon_i)$, отвечает данному значению интервала энергии $(\varepsilon_i, \varepsilon_i + \delta\varepsilon_i)$. С ростом энергии (увеличением квантового числа n) резко возрастает плотность энергетических уровней (1.35б). Поэтому рост $\Omega(\varepsilon_i)$ с энергией происходит тем быстрее, чем больше частиц в системе.

Чтобы выяснить характер зависимости распределения Гиббса $w(\varepsilon)$ от энергии, необходимо вычислить производную $\partial\Gamma/\partial\varepsilon$ (1.61). Расчеты проведем для ансамбля молекул идеального газа. Объем части фазового пространства, в котором энергия газа не превышает ε , по определению, равен интегралу

$$\Gamma = \int dp_1 \dots dp_{3N} dq_1 \dots dq_{3N} ,$$

где пределы интегрирования следуют из условия

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / 2m \leq \varepsilon(p, q). \quad (1.63)$$

Оно не включает координаты молекул, по которым можно интегрировать непосредственно

$$\Gamma = V^N \int dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (1.64)$$

поскольку для каждой молекулы можно написать

$$V = \int dq_1 dq_2 dq_3.$$

С геометрической точки зрения формула (1.63) определяет в импульсном пространстве $3N$ измерений шар, радиус которого равен $R = \sqrt{2m\varepsilon}$, а интеграл в (1.64) представляет его объем. В трехмерном пространстве объем пропорционален R^3 , т.е. $\sim \varepsilon^{3/2}$. Исходя из соображений размерности в $3N$ -мерном пространстве он пропорционален R^{3N} . Поэтому из (1.64) следует

$$\Gamma = \text{const} \cdot R^{3N} \cdot V^N = \text{const} \cdot \varepsilon^{3N/2} \cdot V^N.$$

После дифференцирования имеем

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} = \text{const} \cdot \varepsilon^{(3N/2)-1} \cdot V^N \quad (1.65)$$

Постоянная не имеет особого значения, поскольку оно будет сокращаться с такой же постоянной, возникающей при вычислении Z . Поэтому распределение Гиббса принимает вид

$$dw = \frac{\text{const}}{h^{3N} Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \cdot \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} \cdot V^N d\varepsilon.$$

Поскольку множитель $\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} \cong \varepsilon^{\frac{3N}{2}}$ весьма быстро растет с увеличением ε , а множитель $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$, напротив, резко убывает, функция распределения Гиббса для макроскопических систем ($N \approx 10^{23}$ моль⁻¹) имеет очень резкий максимум, степень его размытости совершенно ничтожна. Это означает, что вероятность нахождения системы в состояниях с энергией, заметно отличающейся от

энергии $\varepsilon_{\max}$, отвечающей максимуму распределения Гиббса, практически равна нулю (рис. 1.5). Такой характер зависимости позволяет в первом приближении отождествить ее с $\delta(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)$ -дельта функцией Дирака, которая определяется для непрерывной функции $\varphi(x)$ при $\varphi(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$

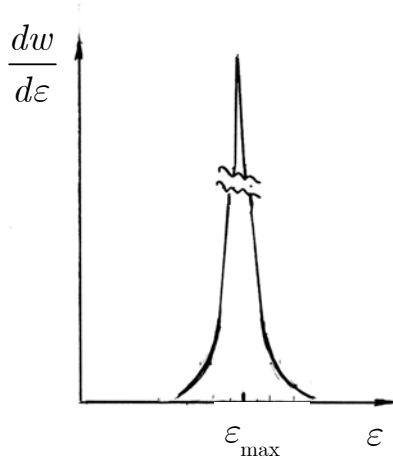


Рис. 1.5.

операторным соотношением

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) \delta(x - a) dx = \varphi(a).$$

В макросистемах $\varepsilon_{\max}$ практически совпадает со средним значением энергии $\bar{\varepsilon}$. Поэтому средняя величина какого-либо физического параметра $L(\varepsilon)$ макроскопической системы есть функция средней энергии

$$\overline{L(\varepsilon_i)} = \frac{\int L(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}{\int e^{-\varepsilon/\theta} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon} = \frac{\int L(\varepsilon) \delta(\varepsilon_{\max} - \varepsilon) d\varepsilon}{\int \delta(\varepsilon_{\max} - \varepsilon) d\varepsilon} = L(\bar{\varepsilon}). \quad (1.67)$$

По сути это означает, что состояние с энергией $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$ осуществляется с полной достоверностью, а при остальных энергиях невозможно $w(\varepsilon \neq \bar{\varepsilon}) = 0$.

1.8. Большое каноническое распределение Гиббса

Взаимодействие подсистемы с окружением в общем случае осуществляется взаимным обменом не только энергией, но и частицами. В процессе взаимодействия частицы уходят из подсистемы или приходят в нее, унося или принося при этом соответствующее количество энергии. Обмен энергией и частицами происходит одновременно. В такой ситуации переменной является не только энергия, но и число частиц в ней. При этом

выделенная подсистема может побывать во всех квантовых состояниях, отличающихся числом частиц.

Примером систем с переменным числом частиц могут быть капля или кристалл (лед), находящийся в равновесии с паром или расплавом (водой), соответственно. Последние играют роль окружения (термостата). Молекулы с поверхности жидкости переходят в пар, а молекулы из пара конденсируются на поверхности жидкости. Тоже происходит с молекулами на поверхности кристалла. Если систематического перехода частиц из пара в жидкость или обратно не происходит, то в системе установится состояние равновесия, при котором число частиц, переходящих в обоих направлениях, уравнивается. Подобная ситуация имеет место и в равновесной химической реакции. В выделенной подсистеме (например, молекулах соединения AB) число частиц изменяется: уменьшается за счет реакции распада $AB \rightarrow A + B$ и увеличивается за счет синтеза $A + B \rightarrow AB$.

Для характеристики состояния таких систем необходимо указать не только ее полную энергию, но и число частиц, которое в ней содержится. Задача заключается в нахождении распределения вероятностей w_{in} того, что подсистема находится в i -ом состоянии и содержит при этом n частиц. Ее решение проведем по алгоритму, изложенному в разделе 1.6.2. Отличие состоит в том, что число состояний системы с данной энергией $\Omega(\varepsilon_i)$ следует заменить на $\Omega(\varepsilon_i, n)$, где учитывается число частиц, а число состояний термостата – на $\Omega_0(E_0, N_0)$. Поскольку сумма числа частиц в подсистеме и термостате остается постоянной $N = n + N_0 = \text{const}$, вместо формул (1.51) и (1.53) получаем

$$w_{in} \sim \Omega_0(E - \varepsilon_i, N - n) \cdot \Omega(\varepsilon_i, n), \quad (1.68)$$

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i, N - n) \cong e^{\sigma(E - \varepsilon_i, N - n)}.$$

Так как размеры термостата, его энергия и число содержащихся в нем частиц велики, то для всей замкнутой системы (подсистема + термостат) справедливы

неравенства $\varepsilon_i \ll E$ и $n \ll N$. Поэтому, как и в разделе 1.6.2, можно разложить функцию σ в ряд по степеням ε_i и n и ограничиться линейными членами разложения

$$\sigma(E - \varepsilon_i, N - n) \cong \sigma(E, N) - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\varepsilon_i=0} \cdot \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{n=0} \cdot n + \dots$$

И для вероятности имеем

$$w_{in} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu n}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n). \quad (1.69)$$

Статистическая температура по-прежнему вычисляется по формуле (1.55)

$\theta = \left(\partial E / \partial \sigma \right)_{\varepsilon_i=0}$. Коэффициент μ называется химическим (парциальным)

потенциалом и определяется выражением

$$\mu = -\theta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{n=0}, \quad (1.70)$$

где производная берется при постоянном значении энергии и внешних параметров. Из условия нормировки $\sum_i \sum_n w_{in} = 1$ находится постоянная

величина

$$\text{const} = \left[\sum_i \sum_n e^{-\frac{\mu n - \varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i, n) \right]^{-1}.$$

Искомое распределение вероятностей состояний системы с переменным числом частиц принимает вид

$$w_{in} = \frac{e^{-(\varepsilon_i - \mu n)/\theta} \Omega(\varepsilon_i, n)}{\sum_i \sum_n e^{-(\varepsilon_i - \mu n)/\theta} \Omega(\varepsilon_i, n)} = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-(\varepsilon_i - \mu n)/\theta} \Omega(\varepsilon_i, n). \quad (1.71)$$

Здесь через $\tilde{Z}$ обозначена функция состояний, которая при постоянном числе частиц в системе $n = \bar{n}$ совпадает с (1.60). Полученная формула называется *большим каноническим распределением Гиббса*. Оно позволяет находить

средние значения любой величины $L(\varepsilon_i, n)$, зависящей от состояния системы и числа частиц:

$$\bar{L} = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_i \sum_n L(\varepsilon_i, n) e^{-(\varepsilon_i - \mu n)/\theta} \Omega(\varepsilon_i, n). \quad (1.72)$$

В частности, среднее число частиц при произвольном значении энергии системы равно

$$\bar{n} = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_i \sum_n n e^{-(\varepsilon_i - \mu n)/\theta} \Omega(\varepsilon_i, n) = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_i \sum_n e^{-(\varepsilon_i - \mu n)/\theta} \Omega(\varepsilon_i, n) = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \tilde{Z}. \quad (1.73)$$

Это по существу первый и далеко не единственный пример определения физических параметров через функцию состояний.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из двух подсистем, также находящихся в состоянии статистического равновесия и слабо взаимодействующие между собой (обмениваются частицами и энергией). Для каждой из них можно записать

$$w_1 = A_1 e^{(\mu_1 n_1 - \varepsilon_{i1})/\theta_1} \Omega_1, \quad w_2 = A_2 e^{(\mu_2 n_2 - \varepsilon_{k2})/\theta_2} \Omega_2.$$

Поскольку подсистемы слабо взаимодействуют, то, согласно теореме умножения вероятностей, для вероятности одновременного нахождения первой системы в i -ом, а второй – в k -ом состояниях находим

$$w'_{12} = w_1 w_2 = A_1 e^{(\mu_1 n_1 - \varepsilon_{i1})/\theta_1} \cdot A_2 e^{(\mu_2 n_2 - \varepsilon_{k2})/\theta_2} \Omega_1 \Omega_2.$$

Две подсистемы образуют одну равновесную систему с суммарной энергией $(\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{k2})$ и числом частиц $(n_1 + n_2)$, для которой также справедливо большое каноническое распределение

$$w''_{12} = A e^{[\mu(n_1 + n_2) - (\varepsilon_{i1} + \varepsilon_{k2})]/\theta} \Omega.$$

Если подсистемы находятся в состоянии равновесия, то при установлении взаимодействия между ними их состояние не должно изменяться. Поэтому необходимо, чтобы вероятности w'_{12} и w''_{12} , определенные последними двумя

равенствами, были тождественно равны друг другу $w'_{12} \equiv w''_{12}$. Отсюда следуют равенства

$$\theta = \theta_1 = \theta_2, \quad \mu = \mu_1 = \mu_2. \quad (1.74)$$

С физической точки зрения, это означает равенство температур и парциальных потенциалов во всех квазинезависимых подсистемах, входящих в состав равновесной системы. Согласно молекулярным представлениям, равенство температур выражает требование, чтобы количества энергии, отдаваемое и получаемое подсистемой, были равны друг другу. В равновесном состоянии при обмене частицами не только совпадают числа приходящих и уходящих из подсистемы частиц, но равны и средние энергии, переносимые этими частицами – об этом свидетельствует равенство парциальных потенциалов. Если бы это было не так, например, уходили только быстрые, а приходили только медленные частицы, то состояние равновесия было бы нарушено.

Статистические температура θ и парциальный потенциал μ определяют состояние термостата. Только в том случае, когда выделенная подсистема является макроскопической, условия равновесия позволяют относить θ и μ к самой подсистеме. Не имеет смысла говорить о температуре и парциальном потенциале микроскопической подсистемы, например, молекулы.

В квазиклассическом приближении число состояний системы $\Omega(\varepsilon_i, n)$, как и в разделе 1.6.3, можно выразить через объем фазового пространства $\Delta\Gamma_n$

$$\Omega(\varepsilon_i, n) = \Delta\Gamma_n / h^{3n}. \quad (1.74)$$

Здесь величина объема фазового пространства в отличие от систем с постоянным числом частиц изменяется с изменением числа частиц (степеней свободы $3n$)

$$\Delta\Gamma_n = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_{3n} \cdot \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_{3n}.$$

И большое каноническое распределение принимает вид

$$dw_{in} = \frac{1}{\tilde{Z} h^{3n}} \cdot e^{-(\varepsilon - \mu n)/\theta} d\Gamma_n, \quad (1.75)$$

где функция состояния выражается следующим образом

$$\tilde{Z} = \sum_n \int e^{-(\varepsilon - \mu n)/\theta} d\Gamma_n .$$

Приведенные положения статистической физики и распределения в равновесных системах относятся к широкому классу веществ. Конкретизации найденных закономерностей посвящены следующие разделы книги, где будут рассмотрены различные физические системы с учетом характера движения молекул, квазичастиц, типов взаимодействия. Общность законов статистической физики позволила не ограничивать круг ее рассмотрения чисто тепловыми процессами, но включить в нее самые разнообразные макроскопические свойства тел — оптические, электрические, магнитные, химические и т.п.

2. СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

2.1. Идеальный газ как модель статистической системы

В газообразном состоянии плотность вещества мала, так что среднее расстояние между молекулами значительно превышает их размеры. Поэтому большую часть всего времени движения каждая из частиц (атом или молекула) находится сравнительно далеко от остальных, и силы межмолекулярного взаимодействия существенно ослаблены. Поэтому газовые молекулы движутся прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не произойдет столкновение между данной и какой-либо другой молекулой или со стенкой сосуда. При столкновениях можно считать молекулы недеформируемыми, т.е. рассматривать их как обычные упругие шары. В процессе столкновения происходит обмен кинетической энергией между молекулами и изменение направления их полета. Зеркальное (упругое) отражение имеет место при столкновении газовой молекулы со стенкой сосуда (молекулой вещества этой стенки).

В самом акте столкновения молекулы взаимодействуют между собой очень сильно. Их скорости могут существенно измениться как по абсолютной величине, так и по направлению. Однако длительность ($\sim 10^{-13}$ сек) и частота ($\sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$) процессов соударения таковы, что подавляющую часть времени газовые молекулы движутся как свободные. Траекторию каждой из них можно представить как совокупность прямолинейных путей, образующих ломанные линии. Длина прямолинейных участков ($\sim 10^{-5}$ см) намного превосходит размеры молекул ($\sim 10^{-8}$ см). В качестве модели разреженного газа рассматривается идеальный газ.

Статистическую систему, частицы которой взаимодействуют только в процессе столкновений, а остальное время двигаются как свободные,

называют *идеальным газом*. Состояние такого газа описывает *основное кинетическое уравнение состояния* – уравнение Клайперона-Менделеева

$$pV = \nu RT, \quad (2.1.a)$$

где p – давление, V – объем, T – абсолютная температура, $\nu = M / m_0$ – количество молей, M – масса газа, m_0 – масса моля, R – универсальная газовая постоянная. Уравнение обобщает многочисленные опытные данные и построено на идеализированной модели молекулярного движения в газе. В ее основе – пренебрежение силами сцепления (отсутствие взаимодействия). Это предположение – в столь жесткой формулировке не имеет достаточного основания. Для самопроизвольного расширения газа достаточно, чтобы средняя кинетическая энергия была больше энергии притяжения молекул при среднем их удалении друг от друга. Ведь именно благодаря энергии межмолекулярного взаимодействия совершается переход газа в конденсированное состояние вещества, жидкое или твердое. Указанный закон выполняется для большинства газов лишь приближенно и только при достаточно высокой температуре. Например, учет конечных размеров молекул и слабого молекулярного взаимодействия приводит к ряду полуэмпирических уравнений, одним из которых есть *уравнение Ван-дер-Ваальса* (для произвольного количества молей вещества):

$$\left(p + a\nu^2/V^2\right)(V - \nu b) = \nu RT. \quad (2.1.b)$$

Здесь притяжение молекул учитывается фактором a/V^2 , где a – поправка на давление, а отталкивание – «мертвый» объемом b , который приблизительно в 4 раза превышает собственный объем молекулы.

Модель точечных невзаимодействующих масс тем и удобна, что позволяет построить математическую теорию и дать физическое обоснование о самых важных явлениях молекулярного движения в газе, выяснить сложные различия между идеальным газом молекул и таким же газом электронов, фотонов и фононов, о которых речь впереди. Последовательно отказываясь от

различных упрощений идеальной модели, мы будем приходить к новым эффектам и явлениям. В частности, с конечными размерами молекул связаны явления переноса, с их способностью разрушаться – химические реакции, ионизироваться – электропроводности и т.д.

Газ из огромного числа молекул представляет собой механическую систему с весьма большим числом степеней свободы. Зная идеальные условия, можно было бы в принципе проинтегрировать уравнения движения всех молекул и найти их траектории. Подобное решение не представляло бы никакого интереса: свойства газа совершенно не зависят от начальных положений и скоростей молекул, т.е. не зависят от его предыстории. Газ является системой, качественно отличной от отдельной молекулы, и его поведение подчиняется иным статистическим закономерностям. Движение отдельной частицы, ее траектория и последовательность изменения состояний становится несущественной, второстепенной деталью явления.

Для выявления статистических закономерностей в соответствии с прямыми данными опыта будем использовать предположение о *молекулярном хаосе*, а именно: о равномерном распределении молекул в пространстве и о равномерном распределении их скоростей по всем направлениям. Столкновительные процессы не только устанавливают молекулярный хаос, но и изменяют абсолютное значение скорости молекул. Часть молекул получает избыточную кинетическую энергию за счет других молекул, соответственно потерявших часть энергии. Благодаря этому в газе возникает некоторое распределение молекул по скоростям. Если газ представлен самому себе, то числа молекул, приобретающих и теряющих скорость при столкновениях, уравниваются – устанавливается стационарное распределение по скоростям. Задача статистической физики – нахождение распределения молекул идеального газа по скоростям (энергиям), а, следовательно, определение среднего числа молекул, имеющих данное значение скорости.

2.2. Распределение Максвелла

Отдельно выделенная молекула идеального газа в данный момент времени находится в каком-то состоянии, которое характеризуется ее положением в пространстве, импульсом (скоростью, энергией). Через весьма короткое время в результате взаимодействия с другими молекулами она перейдет в другое состояние. Поэтому состояние одной молекулы из большой их совокупности не характеризует состояние всего газа. По этой же причине нет необходимости следить за последовательным изменением состояния отдельной молекулы с течением времени.

Задача сводится к нахождению вероятности w_j того, что одна произвольно выделенная молекула из их совокупности в равновесном идеальном газе попадает в некоторое j -е состояние. Исходя из определения идеального газа мы имеем: 1) наличие макроскопической системы (термостата) – газа, окружающего молекулу (подсистему); 2) слабое взаимодействие между молекулой и термостатом. Эти условия характеризуют ансамбль, подчиняющийся каноническому распределению Гиббса.

Элемент фазового объема в μ -пространстве (шестимерном) $d\Gamma = d\vec{q}d\vec{p}$ в декартовой и сферической системах координат соответственно равен

$$d\Gamma(\vec{p}, \vec{r}) = dp_x dp_y dp_z dV, \quad d\Gamma(p, \theta, \varphi, \vec{r}) = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi dV,$$

а кинетическая энергия молекулы (в отсутствии внешнего поля) есть

$$\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m = p^2/2m = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2 = mv^2/2. \quad (2.2)$$

Подстановка этих выражений в распределение Гиббса определяет вероятность для молекулы находится в объеме dV и иметь энергию (импульс) в интервале от $\varepsilon(p)$ до $\varepsilon + d\varepsilon$ ($\vec{p} + d\vec{p}$):

$$dw(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{e^{-\varepsilon/\theta} d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/\theta} d\Gamma} = \frac{dV}{V} \cdot \prod_{j=1}^3 \frac{e^{-p_j^2/2m\theta} dp_j}{\int_{(p_j)} e^{-p_j^2/2m\theta} dp_j}, \quad (2.3)$$

где $j = x, y, z$. Представление искомой вероятности в виде произведения сомножителей dV/V и $\prod_j(...)$ свидетельствует о независимости импульса (скорости) молекулы от ее положения в пространстве и о независимости проекций импульса (скоростей).

В кинетической теории газа принято считать, что проекции импульса (скорости) могут принимать значения от $-\infty$ до $+\infty$. В этом приближении интегралы в знаменателе (2.3) оказываются равными

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_j^2/2m\theta} dp_j = (2\pi m\theta)^{1/2}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_j^2/2\theta} dp_j = (2\pi\theta/m)^{1/2}.$$

Подстановка их в исходное равенство позволяет найти вероятности того, что молекула имеет как проекции, так и абсолютное значение скорости, импульса ($dw(v_x), dw(p_x), dw(v), dw(p)$) и кинетическую энергию $dw(\varepsilon)$:

$$\begin{aligned} dw(v_x) &= \left(m/2\pi kT\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x; \\ dw(p_x) &= \left(2\pi kT\right)^{-1/2} e^{-p_x^2/2mkT} dp_x; \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} dw(\vec{v}) &= \left(m/2\pi kT\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi, \\ dw(\vec{p}) &= \left(2\pi mkT\right)^{-3/2} e^{-p^2/2mkT} p^2 dp \sin\theta d\theta d\varphi; \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$dw(v) = 4\pi \left(m/2\pi kT\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv; \quad (2.6)$$

$$dw(\varepsilon) = 2\pi \left(\pi kT\right)^{-3/2} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.7)$$

Формулы получили название распределение Максвелла. Здесь модуль статистической температуры заменен на $\theta = kT$. Правомерность замены обоснована в следующем разделе. Знание указанных вероятностей дает

возможность определить плотность числа молекул, обладающих соответствующими параметром:

$$dn(x) = n dw(x), \quad (2.8)$$

где n – общая плотность молекул, $x = \{v_x, p_x, v, p, \varepsilon \dots\}$.

2.3. Столкновения молекул со стенкой сосуда. Давление

При движении в замкнутом сосуде молекула газа, приближаясь к стенке, со стороны ее молекул испытывает весьма сильное отталкивание и отражается внутрь сосуда. Можно считать, что отражение молекулы от стенки сосуда происходит совершенно упруго, т.е. компонента скорости, перпендикулярная плоскости стенки, при отражении меняет знак.

Выделим в стенке сосуда площадью dS , перпендикулярную оси Ox . Тогда при отражении от нее молекула, имевшая компоненты скорости v_x, v_y, v_z , приобретает компоненты скорости $-v_x, v_y, v_z$, т.е. происходит изменение проекции импульса на оси Ox от значения mv_x до значения $-mv_x$. Это изменение импульса $2mv_x$ передается отражающей стенке. Таким образом, столкновения молекул со стенкой приводит к появлению силы, действующей на поверхность сосуда. Силу, действующую на единицу поверхности стенки со стороны всех молекул газа, отождествляют с макроскопическим давлением. Такое утверждение, являющееся по сути основой кинетической теории газов, казалось в свое время радикальным. Однако сейчас оно представляется естественным и очевидным.

Для определения давления нужно вычислить полное изменение количества движения молекул газа, испытывающих отражение от единицы поверхности сосуда в единицу времени. Очевидно, оно равно изменению импульса в одном соударении со стенкой ($2mv_x$), умноженному на полное число ударов в 1 сек на 1 см² поверхности. В единицу времени поверхности

стенки будут достигать все молекулы, находящиеся от нее на расстоянии, меньшем или равным v_x . На 1 см^2 поверхности за 1 сек попадают все молекулы, находящиеся в цилиндре высотой v_x с основанием 1 см^2 (Рис. 2.1). В его объеме v_x (см^3) находится $v_x dn(\vec{v})$ молекул, компонента скорости которых лежат между v_x и $v_x + dv_x$; v_y и $v_y + dv_y$; v_z и $v_z + dv_z$. Поверхности стенок достигают все молекулы, находящиеся в указанном цилиндре, независимо от значения компонент скорости v_y и v_z . Здесь не учитываются столкновения молекул между собой. Однако, молекулы, не достигающие стенки из-за соударений, передают свой импульс молекулам, долетающим до стенки.

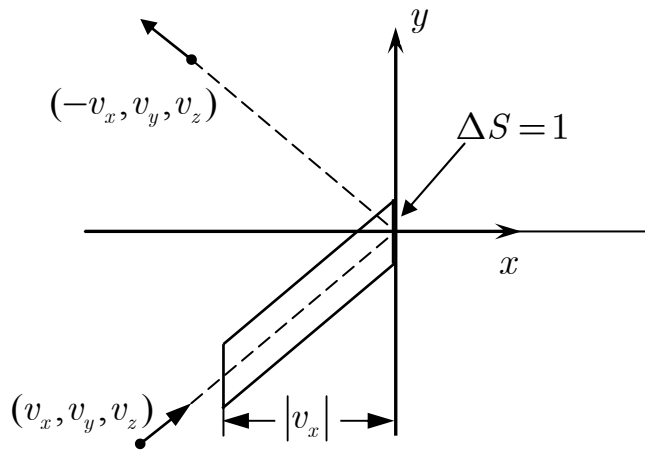


Рис. 2.1.

Число молекул с проекцией скорости v_x , которые за 1 сек достигают поверхности стенки и общий импульс, передаваемый ими, равны

$$d\nu(v_x) = v_x dn(v_x) = v_x n dw(v_x) = n \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} v_x dv_x.$$

$$dp(v_x) = 2mv_x d\nu(v_x).$$

Для вычисления полного импульса проинтегрируем последнее выражение по всем возможным значениям компоненты скорости v_x от 0 до ∞ :

$$p = \int_0^{\infty} dp(v_x) = 2nm \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} v_x^2 dv_x = n\theta = \frac{N}{V} \theta.$$

Отрицательные проекции скорости в расчет не берутся, т.к. эти молекулы движутся в противоположном направлении и не передают своего импульса стенке. Вычисленная таким образом величина есть сила, действующая на единицу площади, т.е. давление.

Сопоставление (2.9) с уравнением состояния одного моля ($\nu = 1$) разреженного газа (2.1.а), полученным опытным путем, определяет модуль статистического распределения Гиббса через абсолютную температуру

$$\theta = kT. \quad (2.10)$$

2.4. Характерные величины идеального газа

2.4.1. Свойства распределения Максвелла. На рис. 2.2 и 2.3 изображена функция распределения по проекциям и абсолютной величине скорости (2.4), (2.6). По оси ординат отложены значения $dw(x_1)/dx_1$ и $dw(x_2)/dx_2$, а по оси абсцисс – величины $x_1 = \left(m/2kT\right)^{1/2} v_x$ и $x_2 = \left(m/2kT\right)^{1/2} v$, соответственно. В первом случае (рис. 2.2) кривая

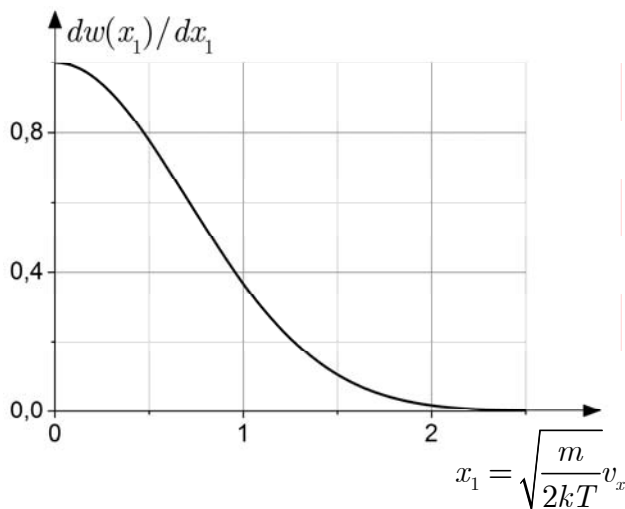


Рис. 2.2.

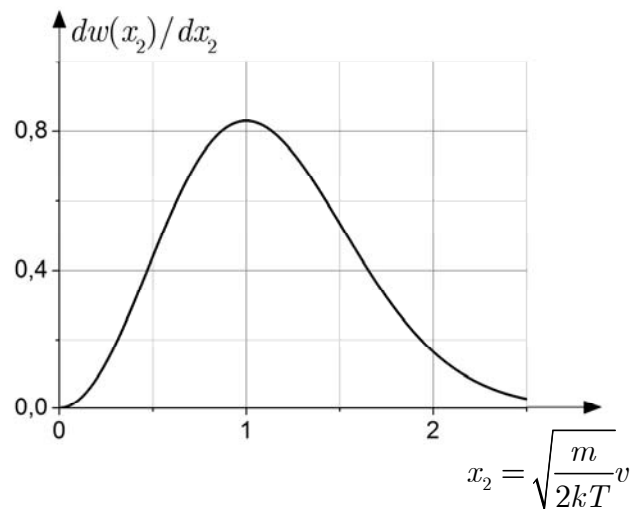


Рис. 2.3.

распределения симметрична по отношению к положительным и отрицательным значениям v_x , имеет максимум при $v_x = 0$ и асимптотически обращается в нуль при стремлении аргумента к бесконечности. Кривая распределения по абсолютным значениям скоростей (рис. 2.3) обращается в нуль при $v = 0$, проходит через максимум и асимптотически стремится к нулю при бесконечно больших значениях скоростей. Таким образом, число молекул в газе с очень малыми и очень большими абсолютным скоростями оказывается сравнительно небольшим. Формулы позволяют найти число очень быстрых и очень медленных молекул. С ростом температуры распределение становится более пологим: относительное число молекул с большими значениями скоростей возрастает.

2.4.2. Опы т Штерна. Распределение Максвелла суть – частный случай канонического распределения Гиббса, которое получено из теоретической модели, исходя из общих физических предположений. Непосредственная его проверка невозможна. Поэтому экспериментальная проверка распределения Максвелла имеет принципиальное значение – является одной из важнейших задач молекулярной физики. Существуют разные методы измерения распределения молекул по скоростям; здесь рассмотрим опыт Штерна.

Модель его установки показана на рис. 2.4. В качестве объекта исследования используют пары металлов (висмут, кадмий, цезий и др.), которые испаряются из плавильной печи (1) в вакуум. Через систему щелей (s_1, s_2) из них формируется узкий молекулярный пучок (выделяются молекулы имеющие одну компоненту скорости, например, v_x). На пути пучка устанавливаются два синхронно вращающихся цилиндра (2) и (3), радиусы которых отличаются на величину l , а внутренний имеет небольшую прорезь. Пучок достигает поверхности внешнего цилиндра (3), если щель во внутреннем цилиндре находится против щелей в экранах s_1 и s_2 . При

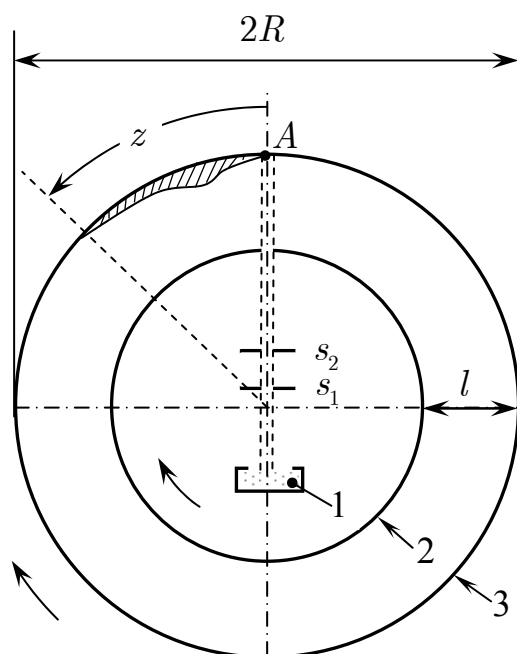


Рис. 2.4.

бесконечной скорости ($v_x \simeq \infty$) молекулы оседали бы в точке A , находящейся против щели внутреннего цилиндра. Но поскольку молекулы имеют разные скорости, то они оседают в точке z , расстояние которой от точки A зависит от их скорости. Оно увеличивается с уменьшением скорости. При заданной угловой скорости вращения цилиндров ω частицы, летящие по инерции в пространстве между цилиндрами, оседают на расстоянии

$z = \omega R \cdot t = \omega R l / v_x$ от точки A . В процессе эксперимента на внутренней поверхности внешнего цилиндра (охлаждается жидким воздухом!) образуется слой из осевших молекул, толщина которого отражает обратное распределение Максвелла. Измеренная фотометрическим методом толщина слоя как функция смещения z подтвердила распределение Максвелла по скоростям.

В отличие от распределения Гиббса распределение Максвелла изображается размытой кривой. Это обусловлено тем, что в моделях рассматривались разные системы. Распределения Гиббса относится к системам с очень большим числом частиц (ширина размытости обратно пропорциональна их числу), а распределение Максвелла – к системам с одной частицей.

2.4.3. Средние скорости и энергия молекул. Из распределения Максвелла можно найти средние значения любых величин,

характеризующих свойства газовых молекул. Например, среднее значение компоненты скорости:

$$\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x dw(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x = 0.$$

Этот результат очевиден, если учесть равновероятность движения молекул в двух противоположных направлениях. Аналогичные вычисления дают $\bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$, а следовательно, $\vec{\bar{v}} = 0$. Среднее значение абсолютной скорости определим, учитывая распределение (2.6) и интервал изменения $v \in [0; \infty]$:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v dw(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.11)$$

Из условия

$$\frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \right) = 0$$

найдем наиболее вероятную скорость молекул газа, при которой максвелловское распределение имеет максимум:

$$v_m = \left(2kT/m \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

В соответствии с полученными формулами средняя и наиболее вероятная скорости молекул возрастают с ростом температуры и обратно пропорционально корню квадратному из массы молекулы.

Вычисления

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 dw(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv = \frac{3}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)$$

определяют среднюю кинетическую энергию поступательного движения газовой молекулы

$$\bar{\varepsilon} = m\overline{v^2}/2 = 3kT/2. \quad (2.13)$$

Она не зависит от природы молекулы и пропорциональна температуре газа T . Средняя (внутренняя) энергия E газа, равна сумме энергий всех его молекул:

$$E = N\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}NkT, \quad (2.14)$$

где N – полное число молекул в газе. Средняя энергия механического движения молекул газа отождествляется с макроскопической тепловой энергией. С кинетической точки зрения *абсолютная температура есть величина, характеризующая среднюю энергию движения молекул.*

В силу равноправия всех направлений в пространстве средняя энергия движения молекулы в каждом направлении должна быть одинаковой. Но поскольку каждая молекула имеет три степени свободы, и ее движение может быть разложена на движение в трех взаимно перпендикулярных направлениях, то из формулы (2.13) следует, что *на каждую степень свободы в среднем приходится энергия, равная $kT/2$.* Это утверждение – частный случай весьма общего закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы в классических системах. Кроме поступательного движения этому закону подчиняется и вращательное движение. Особый случай представляет колебательное движение, где на каждую степень свободы приходится энергия – kT .

Установим связь между внутренней энергией газа E и его давлением $p = NkT/V$. Поскольку $kT = 2\bar{\epsilon}/3$ (2.13), то давление

$$p = \frac{2}{3} \frac{N\bar{\epsilon}}{V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (2.15)$$

оказывается численно равным $2/3$ кинетической энергии поступательного движения молекул газа, находящихся в единице объема.

Вычисления среднего квадрата энергии (2.7) и её квадратичной флуктуации ($\overline{\Delta\epsilon^2} = \overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2$) дают:

$$\overline{\varepsilon^2} = \int_0^\infty \varepsilon^2 dw(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{5/2} d\varepsilon = \frac{15}{4}(kT)^2;$$

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \frac{3}{2}(kT)^2; \quad \delta_\varepsilon = \sqrt{\overline{\Delta\varepsilon^2}}/\bar{\varepsilon} = \sqrt{2/3}.$$

Большая относительная флуктуация обусловлена тем, что оно относится к отдельной молекуле. Если же рассматривать газ из N молекул, то его средняя энергия, дисперсия и относительная флуктуация оказываются равными

$$E = 3NkT/2; \quad (\overline{\Delta E})^2 = \sum_j (\overline{\Delta\varepsilon_j})^2 = \frac{3}{2}N(kT)^2;$$

$$\delta_E = \sqrt{(\overline{\Delta E})^2}/\bar{E} = \frac{\sqrt{3N(kT)^2/2}}{3NkT/2} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (2.16)$$

В этом случае отличие истинного значения энергии от его среднего ничтожно мало при всех реальных значениях N . Следовательно можно с большой степенью точности считать энергию идеального газа равной ее среднему значению.

2.5. Столкновение молекул между собой

Выделим две молекулы идеального газа с массами m_1 и m_2 и скоростями $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$. Вопрос о столкновении этих молекул связан с характером их относительного движения. В механике показывается, что движение двух частиц можно всегда разложить на движение в пространстве общего центра тяжести и их относительное движение. Из определения скоростей относительного $\vec{u}$ и абсолютного (центра тяжести двух молекул) $\vec{v}$ движения, а именно:

$$\vec{u} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2;$$

$$M\vec{v} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2; \quad M = m_1 + m_2.$$

Находим зависимость $\vec{v}_i(\vec{v}, \vec{u})$ и кинетическую энергию

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \vec{v} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{u}; \\ \vec{v}_2 &= \vec{v} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{u};\end{aligned}\tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}T &= \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{m_1}{2} \left[v^2 + \left(\frac{m_2}{M} \right)^2 u^2 + 2 \frac{m_2}{M} \vec{v} \vec{u} \right] + \\ &+ \frac{m_2}{2} \left[v^2 + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 u^2 - 2 \frac{m_1}{M} \vec{v} \vec{u} \right] = \frac{M v^2}{2} + \frac{\mu u^2}{2},\end{aligned}$$

где $\mu = m_1 m_2 / M$ – приведенная масса. Первое слагаемое определяет энергию движения центра тяжести, а второе – энергию относительного движения. Относительное движение происходит так, как если бы одна из молекул была неподвижна, а вторая имела массу, равную приведенной μ .

Вероятность того, что одна молекула имеет скорость v_1 , а вторая – v_2 , равна произведению вероятностей простых событий, т.е.

$$\begin{aligned}dw(v_1, v_2) &= dw(v_1) dw(v_2) = 4\pi \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}} v_1^2 dv_1 \times \\ &\times 4\pi \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}} v_2^2 dv_2 = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu u^2}{2kT}} \times \\ &\times 4\pi \left(\frac{N}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{M v^2}{2kT}} v_1^2 dv_1 \cdot v_2^2 dv_2.\end{aligned}$$

Перейдем в фазовом пространстве от переменных (v_1, v_2) к переменным (u, v) :

$$v_1^2 dv_1 v_2^2 dv_2 = u^2 du \cdot v^2 dv,$$

где учтено, что модуль якобиана преобразования равен $|D(v_1, v_2)/D(u, v)| = 1$.

Искомая вероятность $dw(v_1, v_2)$ распадается на произведение $dw(v)$ и

$$dw(u) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu u^2}{2kT}} u^2 du. \quad (2.18)$$

Для упрощения считаем, что газ состоит из одинаковых молекул, $\mu = m / 2$. Используя указанное распределение, найдем среднюю скорость относительного движения

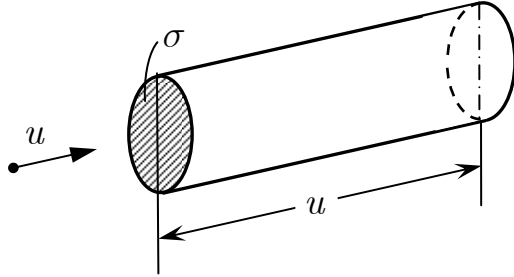
$$\bar{u} = \int_0^\infty u dw(u) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{\mu u^2}{2kT}} u^3 du = \sqrt{2\bar{v}}, \quad (2.19)$$

которая оказывается в $\sqrt{2}$ раза больше средней скорости теплового движения молекул газа.

В дальнейшем предполагаем, что газ настолько разрежен, что молекулы сталкиваются попарно, а числом столкновений, при котором одновременно приходят в непосредственный контакт три и более молекул будем пренебрегать. Соударение двух молекул – сложный процесс, зависящий от природы и характера их взаимодействия. Если молекулы рассматривать как твердые шарики радиуса r , взаимодействующие только при непосредственном контакте, то для соударения центры молекул должны были бы сблизиться на расстояние $d = 2r$. Иными словами, соударения происходят в том случае, когда центры сталкивающихся молекул лежат в круге площадью $\sigma_r = 4\pi r^2$. Эту площадь называют *геометрическим сечением соударения*. В реальных газах молекулы начинают взаимодействовать еще до непосредственного контакта, на расстояниях $d_{ef} > 2r$. Это расстояние называют *эффективным диаметром столкновения*, а площадь круга $\sigma_{ef} = \pi d_{ef}^2$ – *эффективным сечением соударения*. При сильном взаимодействии между молекулами, эффективное соударение может, во-первых, существенно превышать геометрическое, во-вторых, зависеть от ряда факторов и прежде всего от относительной скорости сближающихся частиц. Будем считать, что все молекулы газа неподвижны, кроме одной, которая движется со скоростью u . Она проходит в единицу

времени путь u , вырезая в пространстве цилиндр объемом σu (рис. 2.5). При этом она испытывает столкновения со всеми неподвижными молекулами, находящимися в этом цилиндре. Их количество и определяет число соударений:

$$d\nu(u) = \sigma \cdot u \cdot n dw(u),$$



где n — общая плотность молекул газа. Полное число соударений, испытываемых молекулой в единицу времени, вычисляется путем интегрирования этого выражения по всем возможным значениям u :

Рис. 2.5.

$$\nu = \int_0^{\infty} \sigma \cdot u \cdot n dw(u)$$

Если сечение σ не зависит от относительной скорости, то с учетом (2.18) и (2.19) имеем

$$\nu = 4\pi\sigma n \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu u^2}{2kT}} u^3 du = n\sigma \bar{u} = \sqrt{2} n\sigma \bar{v}, \quad (2.20)$$

$$\nu = 4n\sigma \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (2.21)$$

Это и есть число столкновений, испытываемое молекулой в 1 сек. Оно растет с увеличением температуры, плотности газа, размерами молекул и уменьшением их массы.

2.6. Длина свободного пробега

Средний путь, проходимый молекулой между двумя последовательными соударениями, называется *средней длиной свободного пробега*. За одну секунду молекула проходит в среднем расстояние, равное средней тепловой скорости $\bar{v}$. За это время она испытывает ν столкновений (2.21); и средняя длина свободного пробега оказывается обратно пропорциональна плотности газа и эффективному сечению σ :

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (2.22)$$

Практический интерес представляет вероятность того, что молекула пройдет произвольный путь x , не испытав ни одного столкновения, или, иными словами, закон распределения вероятностей для пробега молекул. Обозначим искомую вероятность через $w(x)$. Тогда $w(x + dx)$ – вероятность безстолкновительного прохождения пути $x + dx$. Это событие сложное, состоящее из двух независимых, поэтому, согласно теореме умножения вероятностей,

$$w(x + dx) = w(x) \cdot w_c(dx).$$

Очевидно, что вероятность $w_c(dx)$, что на бесконечно малом отрезке пути dx молекула испытает соударение, пропорциональна его длине, т.е. $w_c(dx) = a dx$ или $w(dx) = 1 - w_c(dx) = 1 - a dx$. После представления

$$w(x + dx) \text{ рядом по степеням } dx \left[w(x + dx) \simeq w(x) + \frac{\partial w}{\partial x} \cdot dx \dots \right] \text{ исходное}$$

уравнение и его решение примут вид

$$dw(x)/dx = -aw(x); \quad w(x) = A \exp(-ax).$$

Событие – пролёт молекулой сколь угодно малого пути без столкновений считаем достоверным $w(x \rightarrow 0) = 1$, откуда следует $A = 1$ и искомая вероятность

$$w(x) = e^{-ax} \quad (2.23)$$

Согласно определению, средняя длина свободного пробега есть

$$\lambda = \int_0^{\infty} x dP,$$

где dP – вероятность столкновения на интервале dx ($= w_c(dx)$) после безстолкновительного прохождения расстояния x ($= w(x)$), т.е.

$$dP = w(x)w_c(dx) = ae^{-ax} dx.$$

Интегрирование дает

$$\lambda = \int_0^{\infty} x e^{-ax} a dx = a^{-1}.$$

Таким образом, вероятность того, что молекула пролетит путь x , не испытав ни одного столкновения, равна

$$w(x) = e^{-x/\lambda}. \quad (2.24)$$

Данное распределение является функцией средней длины свободного пробега и не зависит от координат места последнего столкновения. Это означает, что расстояние x отсчитывается от произвольной точки, а не от места последнего столкновения. Полученная формула лежит в основе экспериментального определения средней длины свободного пробега молекул в газе.

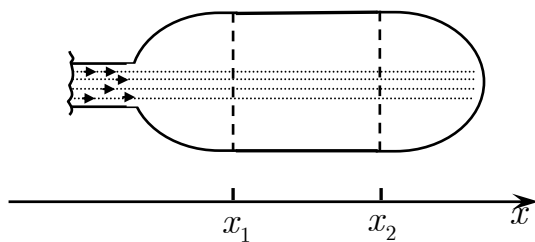


Рис. 2.6.

Представим себе узкий направленный пучок молекул, входящий в некоторый откачанный до низкого давления сосуд с двумя охлаждаемыми полупрозрачными пластинами (решетки), помещенными на расстояниях x_1 и x_2 от входного отверстия (Рис. 2.6). Молекулы,

пролетевшие путь x_1 и x_2 без соударений, оседают на пластинах в виде слоев. Путем измерения их толщин (пропорциональных плотности частиц, осевших на пластине) определяется отношение числа частиц на пластинах x_1 и x_2 . Учитывая, что $N(x) \sim w(x)$ и формулу (2.24) находим среднюю длину свободного пробега из соотношения

$$\frac{N(x_1)}{N(x_2)} = e^{-\frac{x_1 - x_2}{\lambda}}.$$

По порядку величины λ составляет около 10 см при $p \approx 10^{-3}$ мм. рт. ст. и около 10^{-5} см при атмосферном давлении.

2.7. Идеальный газ во внешнем поле

2.7.1. Распределение Больцмана. При помещении газа во внешнее поле каждая молекула помимо кинетической приобретает еще и потенциальную энергию, которая в общем случае является функцией координат $U(\vec{q})$:

$$\mathcal{E}(\vec{p}, \vec{q}) = \mathcal{E}(\vec{p}) + U(\vec{q}).$$

Подстановка суммарной энергии в каноническое распределение Гиббса определяет вероятность того, что молекула имеет значение импульса $\vec{p}$ и находится в окрестности точки с радиус-вектором $\vec{q}$:

$$dw(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{p}) + U(\vec{q})}{kT}} d\vec{p} d\vec{q}}{\int_{(p)} \int_{(q)} e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{p}) + U(\vec{q})}{kT}} d\vec{p} d\vec{q}}.$$

Здесь интегрирование ведется по всем возможным значениям переменных.

Поскольку кинетическая энергия молекулы идеального газа зависит от импульса, а потенциальная от координат, последнюю формулу можно представить двумя сомножителями

$$dw(\vec{p}, \vec{q}) = dw(\vec{p})dw(\vec{q}) = \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{p})}{kT}} d\vec{p}}{\int_{(p)} e^{-\frac{\mathcal{E}(\vec{p})}{kT}} d\vec{p}} \cdot \frac{e^{-\frac{U(\vec{q})}{kT}} d\vec{q}}{\int_{(q)} e^{-\frac{U(\vec{q})}{kT}} d\vec{q}}.$$

Первый из множителей – ранее полученное распределение Максвелла. Второй – вероятность нахождения молекулы в элементе объема $dV \equiv d\vec{q}$, которая зависит от потенциальной энергии молекулы во внешнем поле. Когда внешнее поле отсутствует последний множитель сводится к отношению dV / V .

Распределение молекул в пространстве в поле внешних сил

$$dw(\vec{q}) = e^{-\frac{U(\vec{q})}{kT}} d\vec{q} / \int_{(q)} e^{-\frac{U(\vec{q})}{kT}} d\vec{q} \quad (2.25)$$

называют *распределением Больцмана*.

На основе теореме умножения вероятностей указанное распределение можно рассматривать как произведение вероятности двух независимых событий. Это обстоятельство выражает не очевидное важное свойство молекул идеального газа: значение ее импульса совершенно не зависит от ее положения в пространстве. Распределение молекул по импульсам (или скоростям) не изменяется от того, находится ли газ в поле внешних сил или нет. Независимость распределения молекул по координатам и импульсам позволяет рассматривать каждое из них в отдельности.

2.7.2. Идеальный газ в гравитационном поле. Применим распределение Больцмана к газу, который находится в гравитационном поле (земного тяготения). Направим ось z вертикально вверх. Тогда потенциальная энергия газовой молекулы массы m будет равна $U = mgz$. Поскольку $U(z)$ зависит только от высоты, в плоскости $z = \text{const}$ молекулы распределены равномерно. Интерес представляет лишь зависимость распределения вероятностей от координаты z

$$dw(z) = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int e^{-\frac{mgz}{kT}} dz} \quad (2.26)$$

где интеграл берется по всем возможным значениям z . Вводя вместо распределения вероятностей среднее число частиц в единице объема (плотность) $dn(z)$ на данной высоте последнюю формулу можно переписать в виде

$$dn(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \quad (2.27)$$

где n_0 — плотность частиц на условном уровне отсчета координаты, например, в плоскости $z = 0$. Формула показывает, что плотность газа в поле тяжести убывает по экспоненциальному закону. Она уменьшается в e раз на *характеристической длине распределения частиц в поле тяжести*

$\delta = kT/mg$ (для газов $\delta \simeq (1 \div 30) \cdot 10^4$ м). На всех высотах имеет место максвелловское распределение по скоростям с постоянной температурой T .

На первый взгляд может показаться, что температура с высотой меняется. Когда молекула поднимается вверх, ее потенциальная энергия $mg(z - z_0)$ увеличивается и должна меняться кинетическая энергия

$$\frac{mv_0^2}{2} - \frac{mv^2}{2} = mg(z - z_0).$$

Но кинетическая энергия связана со скоростью молекулы. Поэтому на большей высоте молекула будет иметь меньшую скорость и энергию. А температура определяется средней квадратичной скоростью (см. п. 2.4.3) $\bar{v}^2 = 3kT/m$. Следовательно, температура должна уменьшаться с высотой.

Ошибочность этого рассуждения коренится в том, что в нем фигурирует только одна молекула, рассматриваемая без учета ее столкновений с другими молекулами. Максвелловское распределение скоростей устанавливается благодаря столкновениям. Здесь столкновительный процесс полностью игнорируется и рассматривается не имеющая смысла «температура молекулы». Фактически подниматься вверх будут преимущественно те молекулы, которые имеют большую скорость, и максвелловское распределение устанавливается автоматически на всех высотах.

Определим распределение по высоте молекул, обладающих различной массой. Чем больше масса молекулы, тем быстрее убывает их число с высотой (2.27). Если число молекул с массами m_1 и m_2 на высоте $z = 0$ одинаково $n_1(m_1, 0) = n_2(m_2, 0) = n_0$, то отношение числа молекул обоих сортов на высоте h равно

$$\frac{n_1(m_1, h)}{n_2(m_2, h)} = e^{-\frac{(m_1 - m_2)gh}{kT}}. \quad (2.28)$$

Отношение означает, что доля более тяжелых молекул в равновесном газе увеличивается по мере приближения к центру гравитации.

2.7.3. Вес и потенциальная энергия. Найдем вес газа, который находится в сосуде – цилиндре высотой h и площадью основания S . Можно поступить двояким образом. Во-первых, считать вес столба газа равным весу всех входящих в него молекул, во-вторых, найти разность давлений, оказываемых газом на дно ($z = 0$) и крышку ($z = h$) сосуда. В первом случае имеем

$$\begin{aligned} F &= mg \cdot \int dN(z, x, y) = mgn_0 \int_0^h e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \int_S dx dy = \\ &= Smgn_0 \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{kT}} \right) = SkT (n(0) - n(h)), \end{aligned} \quad (2.29)$$

где S площадь сечения сосуда, а $n(0)$ и $n(h)$ – плотности газа на высоте $z = 0$ и $z = h$, соответственно. Во втором случае, используя уравнение состояния газа $p(z) = n(z) \cdot kT$, можно записать

$$F = S(p(0) - p(h)) = S(n(0) - n(h))kT,$$

где $p(0)$ и $p(h)$ – давления на соответствующих высотах. Последние выражения совпадают, что означает: вес газа суть разность давлений на дно и крышку сосуда. В этом заключается различие между весом газа и весом тела, лежащем на тарелке весов.

Молекулы газа в поле тяжести обладают некоторой средней потенциальной энергией, избыточной по сравнению с энергией газа в отсутствие внешних сил. Средняя потенциальная энергия газовой молекулы в поле тяжести равна

$$\bar{u} = mg\bar{z} = mg \int z dw(z) = mg \frac{\int z e^{-\frac{mg}{kT}z} dz}{\int e^{-\frac{mg}{kT}z} dz}. \quad (2.30)$$

Результат вычисления существенно зависит от высоты столба газа. Если высота значительно больше характеристической длины распределения

$z \gg \delta = \frac{kT}{mg}$, то пределы интегрирования по z распространяются от $z = 0$ до $z \rightarrow \infty$ и

$$\bar{u} = kT.$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы в бесконечном столбе газа оказывается пропорциональна температуре. Средняя потенциальная энергия грамм-моля газа в бесконечном столбе равна

$$\bar{U} = N\bar{u} = NkT,$$

т.е. сравнима со средней кинетической энергией ($3NkT/2$).

Иной результат получается для сосуда с малой высотой $h \ll \delta$. Показатель экспоненты в исходной формуле очень мал $mgz / kT = z / \delta \ll 1$, и подынтегральную функцию можно разложить в ряд, ограничившись первым членом разложения:

$$\bar{u} = \frac{mgh}{2}; \quad \bar{U} = N\bar{u} = \frac{Nmgh}{2}.$$

В этом приближении средняя потенциальная энергия столба газа вообще не зависит от температуры.

Сопоставление свойств идеального газа и земной атмосферы показали на их существенное несоответствие: состав атмосферы не меняется с высотой, как это следует из формулы (2.28). Общеизвестно понижение температуры с увеличением высоты, что противоречит требованиям постоянства температуры.

Эти противоречия ставят два вопроса: 1) правильны ли были основные положения теории; 2) если да, то применимы ли полученные закономерности к явлениям, происходящим в атмосфере. На первый вопрос должен, без сомнения, следовать положительный ответ. Поскольку изложенная теория равновесного идеального газа получила подтверждение в газовых законах, при экспериментальной проверке распределения Максвелла, длины свободного пробега и т.п. Что касается второго вопроса, то ответ –

отрицательный. Земная атмосфера не является адекватной моделью равновесного газа. Земная атмосфера явно система неравновесная; явления, происходящие в ней, весьма сложные: это и конвекционные потоки, солнечное излучение, механическое перемешивание слоев, связанное с движением Земли, и другие осложняющие факторы.

2.8. Число и функция состояний идеального газа

2.8.1. Число состояний и критерий невырожденности. Для расчета числа состояний моделируем идеальный газ квазиклассической системой. Каждому состоянию свободной частицы в фазовом пространстве (три степени свободы, $f = 3$) отвечает элементарная ячейка объемом h^3 (h – постоянная Планка). Объем фазового пространства, которому соответствует в координатном пространстве объем V , где может находиться частица, а импульс изменяется в интервале от p до $p + dp$, равен $\Delta\Gamma = 4\pi p^2 dp \cdot V$. Тогда число состояний определяется формулой

$$\Omega(p)dp = \frac{4\pi p^2 dp \cdot V}{h^3}, \quad (2.31.a)$$

или, учитывая связь между энергией частицы и импульсом ($\varepsilon = p^2/2m$),

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.31.b)$$

Плотность числа состояний свободной частицы пропорциональна $\sqrt{\varepsilon}$. Если в качестве частицы рассматривать электрон, который имеет в каждой ячейке два состояния, отличающиеся направлением спина, число его состояний удваивается, $\Omega_s(\varepsilon) = 2\Omega(\varepsilon)$. Формулы легко обобщаются на системы с произвольным числом степеней свободы

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\Delta\Gamma}{h^f} = \frac{1}{h^f} \cdot \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} d\varepsilon.$$

Общее число состояний свободной частицы в интервале энергий от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = 3kT/2$ определяется интегралом

$$G = \int_0^{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \approx V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.32)$$

При числе частиц N в объеме V критерий невырожденности принимает вид

$$\frac{N}{G} = n \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}. \quad (2.33)$$

Для одноатомного молекулярного газа, например, азота при нормальных условиях ($n = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $m = 4,5 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $kT = 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$) $N/G \simeq 10^{-6}$. Такие малые значения критерия свидетельствуют, что обычные молекулярные газы в нормальных условиях являются невырожденными и описываются статистикой Максвелла-Больцмана. Электронный газ в металлах ($n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$) оказывается вырожденным вплоть до температур $T \leq 10^5 \text{ К}$ ($N/G \simeq 0,5$) и в реальных условиях подчиняется квантовой статистике Ферми-Дирака. Невырожденное состояние электронного газа может быть достигнуто уменьшением концентрации n . Уже при $n = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ критерий $N/G \simeq 10^{-3}$. Такая и меньшая концентрация электронов имеет место в невырожденных полупроводниках.

2.8.2. Функция распределения идеального газа суть плотность частиц в данном состоянии. Связь между термодинамическими параметрами системы и характеристиками микрочастиц задается полной статистической функцией распределения $F(\varepsilon)d\varepsilon$, имеющей смысл числа частиц с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Её можно представить произведением числа состояний $\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$ на вероятность их заполнения: $F(\varepsilon)d\varepsilon = f(\varepsilon)\Omega(\varepsilon)d\varepsilon d\varepsilon$. Функцию $f(\varepsilon)$ называют *функцией распределения*. Кроме вероятности

заполнения состояний, она имеет смысл среднего числа частиц, приходящегося на одно состояние. Из известных распределений Максвелла $dw(p)$ и $dw(\varepsilon)$ для импульсов и энергий одноатомной молекулы (2.5) и (2.7) нетрудно получить число соответствующих свободных молекул в объеме V ($nV \cdot dw$), т.е. полную функцию распределения:

$$\begin{aligned} dn(p) &= \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \frac{4\pi p^2 dp V}{h^3} = \\ &= \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = f(\varepsilon) \cdot \Omega(\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Функция распределения

$$f_M(\varepsilon) = \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (2.35)$$

получила название *функция распределения Максвелла-Больцмана*. Её можно записать и в другом виде – в форме распределения Гиббса для системы с переменным числом частиц, для чего воспользуемся тождеством

$$e^{\mu/kT} \equiv \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}. \quad (2.36)$$

Распределение Максвелла-Больцмана принимает вид

$$f_M(\varepsilon) = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}. \quad (2.37)$$

Введенный здесь параметр

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right], \quad (2.38)$$

как будет показана в следующих разделах, является химическим (парциальным) потенциалом.

2.8.3. Функция (интеграл) состояний. Согласно определению, функция состояний идеального одноатомного газа в квазиклассическом приближении имеет вид

$$Z = \int e^{-E/kT} d\Omega(E). \quad (2.39)$$

Поскольку все частицы газа являются независимыми, то

$$d\Omega = \prod_i' d\Omega_i = \prod_i' \frac{dq_i dp_i}{h^{3s}},$$

где произведение берется по всем координатам и импульсам частиц. Штрих в произведении означает, что при его образовании следует включать в него только такие члены, которые отвечают различным состояниям системы в целом. Последующее интегрирование ведется по соответствующим областям фазового пространства

$$Z = \int' e^{-E/kT} \prod_i' \frac{dp_i dq_i}{h^{3s}}.$$

Если бы молекулы в газе отличались друг от друга, то определенным значениям импульса и координаты частиц соответствовало одно состояние газа, т.е. $\prod_i' = \prod_i$. Но частицы однородного газа – молекулы, атомы ничем не отличаются друг от друга.

Для определения области интегрирования рассмотрим случай двух частиц. Пусть первая частица имеет импульс p_1 и координату q_1 , а вторая – p_2 и q_2 . В силу тождественности частиц состояние системы не изменится, если значения импульса и координаты второй молекулы станут равными первой и наоборот. В такой системе из двух частиц следует интегрировать по всем состояниям – координатам и импульсам двух частиц (p_1, q_1, p_2, q_2) , но полученный результат уменьшить вдвое. При этом автоматически будет учтено, что «перестановка» в фазовом пространстве изобразительных точек (состояний частиц) не приводит к разным состояниям системы.

Полученный результат обобщается на произвольные состояния газа, содержащего N тождественных молекул. Можно сказать, что совокупность всех состояний, которые получаются перестановкой между собой изобразительных точек в фазовом пространстве, являются тождественными

физическими состояниями – отвечают только одному физическому состоянию. Поэтому при выполнении интегрирования по всем возможным значениям координат и импульсов молекул нужно разделить результат на число перестановок изобразительных точек между собой, т.е. на $N!$. В частном случае для двух молекул $N! = 2$. Итак можно записать

$$d\Omega = \prod_i' d\Omega_i = \left(\prod_i d\Omega_i \right) / N! = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_i dq_i dp_i.$$

Соответственно для функции состояний имеем:

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E}{kT}} \prod_i d\Omega_i, \quad (2.40)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому пространству. Учитывая, что полная энергия идеального газа равна сумме энергий составляющих его молекул $E = \sum_i \varepsilon_i$, находим

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \prod_i \int e^{-\varepsilon_i/kT} dp_i dq_i = z^N / N! \quad (2.41)$$

где $z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$ – ранее определенный интеграл состояний одной молекулы, поэтому

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N. \quad (2.42)$$

Через эту функцию состояний находятся все термодинамические потенциалы, а следовательно, свойства идеального газа как системы, подчиняющейся классической статистике.

2.9. Классическая теория теплоемкости газа двухатомных молекул

Большая часть веществ в газообразном состоянии существует в виде неоднoатомных молекул, например, H_2 , O_2 , HCl , CO , CO_2 , H_2O , NH_4 .

Наша задача обобщение полученных в предыдущих разделах результатов на газ многоатомных молекул и, в особенности, на самую простую структуру – двухатомный газ. Многоатомная молекула суть устойчивое образование из двух, трех и большего числа одинаковых или разных атомов. Их особенность – наличие у них *вращательных и колебательных степеней свободы*. Считаем, что молекула представляет систему, подчиняющуюся законам классической механики. Поскольку внутреннее движение электронов в атоме нас не будет интересовать, то каждый атом отождествляем материальной точкой.

Моделью двухатомной молекулы может служить миниатюрная гантель, на концах которой находятся бесконечно малые шарики с массами m_1 и m_2 (различными массами атомов). Связь между атомами в молекуле не является абсолютно жесткой. По этой причине возможны следующие виды движения: поступательное (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных оси, соединяющей оба атома (две степени свободы); колебания атомов вдоль линии, их соединяющей. Общая энергия молекулы состоит из суммы энергий соответствующих движений

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{колеб}}.$$

Состояние молекулы определяется заданием шести пространственных координат и шести импульсов. Координаты (x, y, z) относятся к центру инерции, углы θ и φ определяют положение оси молекулы в пространстве, координата q описывает отклонение атомов от равновесного расстояния a . Импульсы, соответствующие этим координатам, равны

$$p_x, p_y, p_z, M_1 = I\omega_1, M_2 = I\omega_2, p_q = \mu\dot{q},$$

где $I = \mu a^2$ – момент инерции, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса, ω – угловая скорость молекулы. Соответствующее фазовое пространство имеет $2 \cdot (3N) = 12$ измерений. Считая молекулу квазизамкнутой системой, воспользуемся распределением Гиббса

$$dw = \frac{1}{h^6 z} \exp \left[- \frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{колеб}}}{kT} \right] d\Gamma.$$

Элемент фазового пространства двухатомной молекулы может быть представлен в виде

$$d\Gamma = d\Gamma_{\text{пост}} \cdot d\Gamma_{\text{вр}} \cdot d\Gamma_{\text{колеб}},$$

где введены обозначения

$$d\Gamma_{\text{пост}} = dp_x dp_y dp_z dx dy dz;$$

$$d\Gamma_{\text{вр}} = dM_1 dM_2 \sin \theta d\theta d\varphi; \quad d\Gamma_{\text{колеб}} = dp_q dq.$$

Очевидно, что распределение Гиббса распадается на три независимых множителя, соответствующих поступательному, вращательному и колебательному движениям. Каждый из этих видов движения не влияет на другие и может рассматриваться независимо. Применяя теорему о распределении средней энергии по степеням свободы, получим $\bar{\varepsilon}_{\text{пост}} = 3 \cdot kT/2$, $\bar{\varepsilon}_{\text{вр}} = 2 \cdot kT/2$, $\bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} = 1 \cdot kT$. Этот результат можно получить через соответствующее распределение Гиббса

$$\bar{\varepsilon}_j = \int \varepsilon_j dw(\varepsilon_j),$$

учитывая, что, $\varepsilon_{\text{вр}} = (I\omega_1^2 + I\omega_2^2)/2$, $\varepsilon_{\text{колеб}} = p_q^2/2\mu + \mu\omega^2 q^2/2$, где $\omega = \sqrt{\chi/\mu}$ – частота колебаний атомов, связанная с постоянной квазиупругой силы χ . Поступательное движение двухатомной молекулы не отличается от движения одноатомной, поскольку оно сводится к движению центра тяжести системы. Таким образом, суммарное значение средней энергии двухатомной молекулы оказывается равным $\bar{\varepsilon} = 3,5kT$.

Алгоритм такого расчета может быть перенесен на случай многоатомных молекул. Рассмотрим, например, линейную трехатомную молекулу CO_2 с девятью степенями свободы (рис. 2.7). Здесь имеют место следующие виды движения: поступательное (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных оси молекулы (две степени

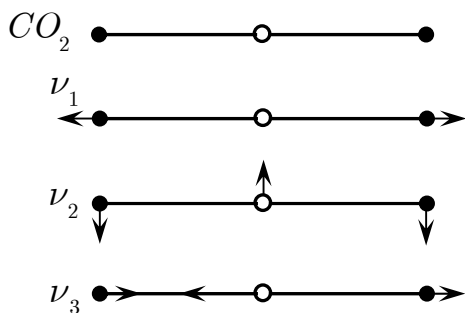


Рис. 2.7.

свободы); колебательное движение (четыре степени свободы). Возможные типы колебаний изображены на рис. 2.7, стрелками показаны направления движения в одной фазе колебаний, ν_1 , ν_2 и ν_3 — означают их частоты. Колебаний с частотой ν_2 — два, происходят независимо друг от друга в

двух перпендикулярных плоскостях. Средняя энергия линейной трехатомной молекулы складывается из средней энергии указанных видов движения:

$$\bar{\varepsilon} = 3 \cdot kT/2 + 2 \cdot kT/2 + 4kT = 6,5kT.$$

В газе из N молекул его внутренняя энергия и теплоемкость при постоянном объеме имеют значения:

$$E = N\bar{\varepsilon}, \quad C_V = \left(\partial E / \partial T \right)_V = N \partial \bar{\varepsilon} / \partial T.$$

В частности, теплоемкости двухатомного и трехатомного газов, соответственно, равны $C_V(2) = 3,5Nk$ и $C_V(3) = 6,5Nk$. Таким образом, теплоемкость идеальных газов оказывается не зависящей от температуры и определяется исключительно структурой молекулы.

Приведенные расчеты C_V хорошо совпадают с экспериментальными данными только для одноатомных молекул. У газа многоатомных молекул наблюдается резкое расхождение измеренных и теоретических данных. Кроме того, теплоемкость этих газов зависит от температуры. Общий характер такой зависимости для газа двухатомных молекул иллюстрирует рис. 2.8.

При очень высоких температурах теплоемкость близка к теоретическому значению $C_V = 3,5Nk$. С понижением температуры теплоемкость сначала падает до величины $C_V = 2,5Nk$, т.е. до значения, которое имела бы молекула с абсолютно жесткими связями между атомами (отсутствует

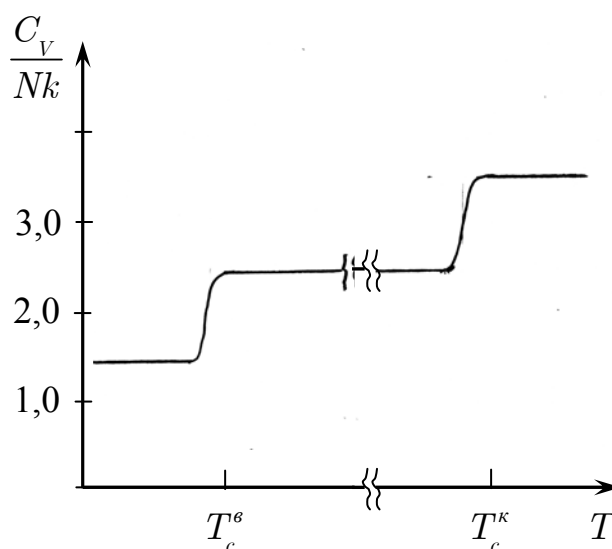


Рис. 2.8.

колебательное движение). Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению теплоемкости до $1,5Nk$, характерного для одноатомного газа, молекулы которого совершают лишь поступательное движение. Таким образом, в процессе уменьшения температуры происходит ”вымораживание” степеней свободы молекулы. Исчезновение колебательного и вращательного движений находится в резком противоречии с положением классической механики о равноправности степеней свободы.

2.10. Квантовая теория теплоемкости газа двухатомных молекул

2.10.1. Базовые положения. Энергия молекулы складывается из энергии поступательного движения в пространстве ее центра тяжести, движения электронов, колебания и вращения атомов

$$\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{эл}} + \epsilon_{\text{колеб}} + \epsilon_{\text{вр}}.$$

Внутреннее движение является квантованным: квантуются не только движение электронов, но и движение атомов внутри молекулы, т.е. колебательное и вращательное движения. Их энергия принимает дискретный

ряд значений. При этом оказывается, что расстояние между соседними уровнями энергии электронов в молекуле $\Delta\varepsilon_{\text{эл}}$ гораздо больше расстояния между соседними уровнями энергии колебательного движения $\Delta\varepsilon_{\text{колеб}}$, а последние намного больше, чем расстояния между соседними уровнями энергии вращения $\Delta\varepsilon_{\text{вр}}$: $\Delta\varepsilon_{\text{вр}} : \Delta\varepsilon_{\text{эл}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{колеб}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{вр}}$. В первом приближении все три вида движения считаются независимыми друг от друга.

Соседние уровни энергии электронного движения, как и уровни их энергии в атомах, лежат на расстоянии нескольких электрон-вольт, это соответствует температуре в несколько тысяч градусов. Для перевода молекулы с одного уровня электронного движения на другой требуется весьма высокая энергия, как-то: тепловая энергия, соответствующая температуре порядка 10^4 К, освещение светом, удар быстрых электронов и т.п. Как правило, считают, что источники возбуждения электронного движения отсутствуют и молекулы находятся на самом низком энергетическом уровне электронного движения.

Все виды движения являются независимыми, поэтому общее число состояний молекулы с энергией $\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{колеб}} + \varepsilon_{\text{вр}}$ равно произведению чисел состояний соответствующих видов движения

$$\Omega(\varepsilon) = \Omega(\varepsilon_{\text{пост}})\Omega(\varepsilon_{\text{колеб}})\Omega(\varepsilon_{\text{вр}}).$$

Функцию состояний молекулы также можно представить произведением функции состояний поступательного, колебательного и вращательного движений

$$z = \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}}{kT}} \Omega(\varepsilon_{\text{пост}}) \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_{\text{колеб}}}{kT}} \Omega(\varepsilon_{\text{колеб}}) \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_{\text{вр}}}{kT}} \Omega(\varepsilon_{\text{вр}}) = \quad (2.43)$$

$$= z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{колеб}} \cdot z_{\text{вр}}.$$

Поскольку молекулы являются независимыми и тождественными частицами, функция состояний всего газа, содержащего N молекул, может быть записана в виде

$$Z = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} (z_{\text{пост}})^N (z_{\text{колеб}})^N (z_{\text{вр}})^N.$$

Отсюда находятся выражения для термодинамических потенциалов и теплоемкости. В частности, для свободной (F), внутренней (E) энергии и теплоемкости (C_V) имеем (см. раздел 3.7)

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{z_{\text{пост}}^N}{N!} - kT \ln z_{\text{колеб}}^N - kT \ln z_{\text{вр}}^N =$$

$$= F_{\text{пост}} + F_{\text{колеб}} + F_{\text{вр}}; \quad (2.44a)$$

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = E_{\text{пост}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вр}}; \quad (2.44b)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V^{\text{пост}} + C_V^{\text{колеб}} + C_V^{\text{вр}}. \quad (2.45)$$

Таким образом, термодинамические потенциалы и параметры газа многоатомных молекул представляются суммой слагаемых, отвечающих одному из независимых видов движения.

2.10.2. Функция состояний и энергия колебаний. Двухатомную молекулу можно рассматривать как квантовый линейный гармонический осциллятор с энергией $\varepsilon_{\text{колеб}} = h\nu \left(n + 1/2 \right)$. Все его уровни энергии невырожденные, т.е. $\Omega(\varepsilon_{\text{колеб}}) = 1$. Суммируя бесконечно убывающую геометрическую прогрессию (2.43), находим

$$z_{\text{колеб}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu(n+1/2)}{kT}} = e^{-h\nu/2kT} \left[1 - e^{-h\nu/kT} \right]^{-1}. \quad (2.46a)$$

Колебательная функция состояний зависит от отношения $h\nu/kT$. Если выразить $h\nu$ в энергетических единицах $h\nu = kT_c^\kappa$ через характеристическую температуру колебательного движения, то

$$z_{\text{колеб}} = e^{-T_c^\kappa/2T} \left[1 - e^{-T_c^\kappa/T} \right]^{-1}. \quad (2.46b)$$

Вычисления средней энергии колебаний двухатомной молекулы дают

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} &= kT^2 \frac{\partial \ln z_{\text{колеб}}}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{e^{-T_c^\kappa/2T}}{1 - e^{-T_c^\kappa/T}} = \\ &= \frac{kT_c^\kappa}{2} \cdot \frac{e^{T_c^\kappa/2T} + e^{-T_c^\kappa/2T}}{e^{T_c^\kappa/2T} - e^{-T_c^\kappa/2T}} = \frac{kT_c^\kappa}{2} \text{cth} \frac{T_c^\kappa}{2T}.\end{aligned}\quad (2.47)$$

Отсюда находим внутреннюю энергию и теплоемкость всего газа, связанную с колебательным движением его N молекул (2.44), (2.45):

$$E_{\text{колеб}} = N\bar{\varepsilon}_{\text{колеб}} = \frac{NkT_c^\kappa}{2} \text{cth} \frac{T_c^\kappa}{2T}; \quad (2.48)$$

$$C_V^{\text{колеб}} = \frac{Nk}{4} \left(\frac{T_c^\kappa}{T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2(T_c^\kappa/2T)}. \quad (2.49)$$

Они оказываются сложными функциями температуры T и собственной частоты ($\nu = \sqrt{\chi/\mu}/2\pi$, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$). Рассмотрим асимптотику этих функций при высоких ($T \gg T_c^\kappa$) и низких ($T \ll T_c^\kappa$) температурах. В первом случае экспоненциальную функцию можно разложить в ряд и ограничиться первыми членами разложения

$$E_{\text{колеб}} \cong NkT; \quad C_V^{\text{колеб}} \cong Nk. \quad (2.50)$$

При низких температурах ($e^{T_c^\kappa/2T} \gg 1$):

$$E_{\text{колеб}} \cong \frac{NkT_c^\kappa}{2} + NkT_c^\kappa e^{-T_c^\kappa/T}; \quad (2.51)$$

$$C_V^{\text{колеб}} \cong Nk \left(\frac{T_c^\kappa}{T} \right)^2 e^{-T_c^\kappa/T}. \quad (2.52)$$

Формулы (2.50) дают классические значения энергии и теплоемкости (раздел 2.9.1). При понижении температуры энергия колебаний стремится к постоянному пределу $\lim_{T \rightarrow 0^\circ K} E(T) = E_0 = NkT_c^\kappa/2 = Nh\nu/2$, получившему название *нулевая энергия* (энергия нулевых колебаний). Существование нулевой энергии – характерная особенность квантового движения, где понятие полного покоя частицы лишено физического смысла.

При высоких температурах размер квантовых ступенек $\Delta\varepsilon = h\nu = kT_c^\kappa$ оказывается малым по сравнению с тепловой энергией, так что энергию осциллятора можно считать изменяющейся непрерывно, как у классического

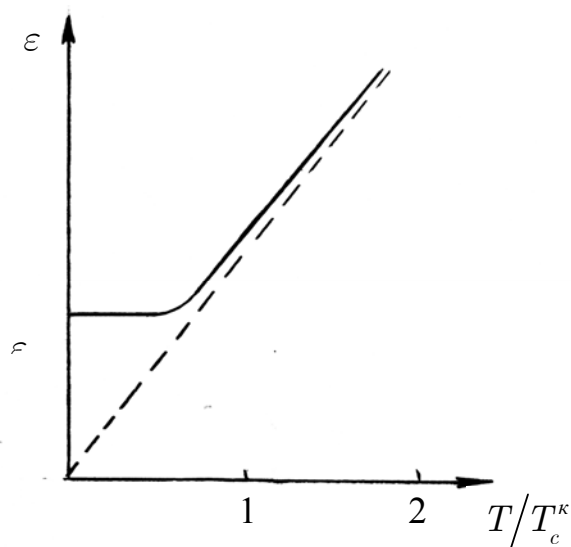


Рис. 2.9

осциллятора. При низких температурах осциллятор находится в нормальном состоянии и теплового возбуждения недостаточно для перевода его в верхние возбужденные состояния. Из температурной зависимости энергии осциллятора (2.47) (рис. 2.9) видно, что в области $T \cong T_c^\kappa$ происходит плавный переход между предельными значениями $E_{\text{колеб}}$, определяемыми

формулами (2.50) и (2.51).

Теплоемкость также плавно убывает с падением температуры от ее классического значения (2.50) до нуля. В квантовой модели исчезновение колебательной теплоемкости, «замораживание» колебаний происходит самым непосредственным и естественным образом. При низких температурах частота ν оказывается по сравнению с kT/h очень

большой. Ей соответствует большая жесткость связи обоих атомов. С понижением температуры рост относительной жесткости приводит к тому, что колебания постепенно прекращаются.

В таблице А приведены значения характеристических температур колебаний различных молекул. Все они значительно выше комнатной температуры, которая соответствует предельному случаю $T \ll T_c^\kappa$. Поэтому

Таблица А

Молекула	T_c^κ , 1000°K
H_2	6,0
N_2	3,34
O_2	2,32
CO	3,07
HCl	4,14
HBr	3,7
HJ	3,2

колебательная теплоемкость большинства молекул при комнатной температуре весьма мала; колебательное движение заморожено.

2.10.3. Функция состояний и энергия вращений. Если пренебречь изменением момента инерции молекулы из-за колебаний, то ее можно рассматривать как твердый ротатор, вращающийся вокруг центра тяжести, с моментом инерции $I = \mu a^2$ и энергией,

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.53)$$

Каждое состояние с энергией $\varepsilon_{\text{вр}}(j)$, отвечающее значению вращательного квантового числа j , оказывается $(2j+1)$ -кратно вырожденным. Поэтому функция состояний вращательного движения имеет вид

$$z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-T_c^{\text{в}} j(j+1)/T}, \quad (2.54)$$

где $T_c^{\text{в}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ – характеристическая температура вращательного движения.

Их значения для некоторых двухатомных молекул приведены в таблице В. В отличие от характеристической температуры

Таблица В

колебательного движения $T_c^{\text{к}}$ температура для вращения чрезвычайно мала ($T_c^{\text{в}} \ll T_c^{\text{к}}$) и лежит значительно ниже точки конденсации газа при нормальном давлении. Исключения составляют молекулы водорода H_2 и дейтрона D_2 , у которых $T_c^{\text{в}}$ выше, чем температура конденсации соответствующего газа. Это обусловлено малостью

Молекула	$T_c^{\text{в}}, ^\circ\text{K}$
H_2	85,4
D_2	43
N_2	2,85
O_2	2,07
HCl	15,1

их моментов инерции ($I_{H_2} = \frac{m_H a^2}{2}$ и $I_{D_2} = \frac{m_D a^2}{2}$), где m_H и m_D – массы протона и дейтрона, а a – расстояние между ними в молекуле.

Поэтому для всех молекул, кроме H_2 и D_2 можно считать, что расстояния между соседними уровнями энергии вращения малы по сравнению с тепловой энергией. Иначе говоря, для тяжелых молекул температура выше 30°К является высокой, $T_c^B/T \ll 1$, и суммирование по отдельным уровням энергии (2.54) можно заменить интегрированием:

$$z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-T_c^B j(j+1)/T} \cong \int_0^{\infty} e^{-T_c^B j(j+1)/T} d[j(j+1)] = \frac{T}{T_c^B} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \quad (2.55).$$

В следующем приближении функцию состояний можно вычислить по известной формуле суммирования Эйлера [см. А. Гельфонд, Исчисление конечных разностей, Гостехиздат., 1952, стр. 343]:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) \cong \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0).$$

Поскольку $f(0) = 1$, $f'(0) = 2 - T_c^B/T$, $f'''(0) = -12 T_c^B/T$, то

$$z_{\text{вр}} \cong \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} + \left(\frac{1}{3} + \frac{h^2}{15 \cdot 8\pi^2 I k T} \right).$$

Выражение в скобках представляет квантовую поправку к классическому значению $z_{\text{вр}}$. Видно, что эта поправка мала при $T > T_c^B$ и быстро убывает с ростом T . Поэтому в области температур $T > 20$ К квантовые поправки к $z_{\text{вр}}$ у всех молекул, кроме самых легких, играют весьма незначительную роль.

При *низких температурах* ($T \ll T_c^B$) в сумме (2.54) следует оставить лишь первые, самые большие слагаемые:

$$z_{\text{вр}} \cong 1 + 3e^{-2T_c^B/T}. \quad (2.56)$$

Определим теперь *термодинамические потенциалы*, связанные с вращательным движением. Для внутренней и свободной энергий газа двухатомных молекул при *высоких* ($T \gg T_c^B$) температурах находим

$$E_{\text{вр}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{вр}} \cong NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(T/T_c^{\text{в}}) = NkT; \quad (2.57)$$

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln z_{\text{вр}} \approx NkT \ln(T_c^{\text{в}}/T).$$

Соответственно, вращательные теплоемкость и энтропия имеют классические значения

$$C_V^{\text{вр}} \cong \partial E_{\text{вр}} / \partial T \cong Nk; \quad S^{\text{вр}} = -\partial F_{\text{вр}} / \partial T \simeq Nk - NkT \ln(T_c^{\text{в}}/T). \quad (2.58)$$

В области низких температур ($T \ll T_c^{\text{в}}$):

$$E_{\text{вр}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 + 3e^{-2T_c^{\text{в}}/T}) \cong 6NkT_c^{\text{в}} e^{-2T_c^{\text{в}}/T}; \quad (2.59)$$

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln(1 + 3e^{-2T_c^{\text{в}}/T}) \cong -3NkT e^{-2T_c^{\text{в}}/T};$$

$$C_V^{\text{вр}} = 12Nk(T_c^{\text{в}}/T)^2 e^{-2T_c^{\text{в}}/T}; \quad (2.60)$$

$$S^{\text{вр}} = 3Nk(1 + 2T_c^{\text{в}}/T) e^{-2T_c^{\text{в}}/T}.$$

Для практических вычисления термодинамических величин нужно знать только одну молекулярную постоянную – момент инерции молекулы I . Значение ее для большинства двухатомных молекул известно из спектроскопических данных, в частности, из вращательных инфракрасных спектров.

Вращательная энергия, теплоемкость и энтропия при очень низких температурах экспоненциально убывают. Температурные зависимости теплоемкостей вращательного и колебательного движений имеют одинаковый характер: при высоких температурах они стремятся к классическому значению, а при низких стремятся к нулю в полном соответствии с требованием третьего начала термодинамики. Однако, понятие высокой и низкой температуры для вращения и колебания оказываются в высокой степени различными – для колебаний комнатная температура, как правило, должна считаться низкой, для вращения – высокой.

При высоких температурах ($T > T_c^k$) двухатомная молекула совершает все виды движения, их энергия определяет суммарную теплоемкость газа. В процессе понижения температуры вблизи характеристических значений T_c^k и T_c^b энергия и теплоемкость сначала колебательного, а затем вращательного движения стремятся к нулю, происходит вымораживание таких движений. При очень низких температурах ($T < T_c^b$) двухатомная молекула ведет себя как одноатомная с тремя степенями свободы поступательного движения. Здесь теплоемкости газов из двухатомных и одноатомных молекул совпадают. Вымораживание колебательного и вращательного видов движения и объясняет ступенчатый характер температурной зависимости суммарной теплоемкости (рис. 2.8).

Алгоритмы анализа многоатомных и двухатомных молекул подобны, функция состояний в обоих случаях представляется произведением трех сомножителей, ответственных за поступательное, вращательное и колебательное движения. Такой подход оправдан, когда можно пренебречь влиянием колебаний на вращение молекулы. Функция состояния поступательного движения ничем не отличается от вычисляемой ранее. Определенные трудности возникают при вычислении функции состояний внутреннего движения у многоатомных молекул. Это обусловлено, в частности, их сложной структурой, наличием в общем случае трех моментов инерции, увеличением числа колебательных степеней свободы.

2.11. Распределения в квантовых системах

2.11.1. Метод ячеек в фазовом пространстве. Классические представления, как отмечалось ранее, оказались недостаточными для изучения движения атомных систем и должны быть заменены представлениями квантовой теории. Для статистической физики основное значение имеют два положения квантовой механики:

- 1) существование дискретных состояний системы;
- 2) принцип тождественности элементарных частиц.

Дискретность квантовых состояний учитывалась в начале курса. Были установлены условия учета дискретного характера энергетических уровней, и когда их можно приближенно считать распределенными непрерывно, а также выявлено и влияние дискретности энергетического спектра на свойства макроскопических систем. Однако вопрос о тождественности частиц остался вне нашего внимания. Правда, состояния отличающиеся друг от друга только перестановкой частиц, считались одним состоянием. Для этого фазовое пространство делилось на число возможных перестановок частиц. Такое деление представляло простейшую попытку учета тождественности частиц. Деление на $N!$ производилось, в сущности, еще до появления квантовой теории. Соображения, основанные на принципе тождественности элементарных частиц, до некоторой степени оправдали деления функции состояния на $N!$. Однако непоследовательность этой операции очевидна. Действительно, сперва считалось, что все частицы отличимы друг от друга, так что их можно в принципе последовательно пронумеровать, приписать каждой частице определенный номер или метку. Исходя из этой точки зрения, проводился подсчёт возможных состояний системы, состоящей из N независимых частиц, интегрируя по координатам и импульсам первой, второй и так далее частиц. После этого, в противоречии с исходной предпосылкой о возможности нумерации частиц, часть состояний, отличающихся друг от друга только перестановкой частиц, рассматривались как совершенно тождественные и каждое из них учитывалось один раз.

Полная тождественность атомных частиц приводит к тому, что теряет физический смысл первая из произведённых операций – нумерация частиц. Необходимо с самого начала отказаться от попытки различать между собой отдельные атомные частицы.

Здесь рассмотрим, к каким изменениям в статистическом распределении приведёт последовательный учёт полной тождественности атомных частиц.

Все дальнейшие рассуждения относятся только к одноатомному идеальному газу.

Для вывода статистического распределения в газе с учётом принципа тождественности элементарных частиц воспользуемся особым приёмом, который иллюстрирует гибкость и общность статистических методов. Чтобы сделать различие между классическим и квантовым рассмотрением особенно рельефным, сперва ещё раз выведем классическое распределение (распределение Максвелла) с помощью этого метода.

Предположим, что молекулы в газе могут находиться в индивидуальных квантовых состояниях с энергиями поступательного движения $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ (для удобства пока считаем уровни энергии дискретными). В газе имеется некоторое распределение частиц по состояниям, так что в первом состоянии находится n_1 частиц, во втором n_2 частиц и т. д. С классической точки зрения мы должны описывать состояния газа следующим образом:

частицы № 1, 2, 3, ..., n_1 находятся в состоянии с энергией ε_1 ,

частицы № $n_1 + 1, \dots, n_1 + n_2$ имеют энергию ε_2 ,

частицы № $n_1 + n_2 + 1, \dots, n_1 + n_2 + n_3$ — энергию ε_3 , и т. д.

Далее, выберем в качестве квазизамкнутой подсистемы все частицы, находящиеся в некотором произвольно выбранном квантовом состоянии с энергией ε_k . Все остальные частицы, находящиеся в других энергетических состояниях, образуют некоторый термостат.

Выбранная группа частиц образует квазизамкнутую подсистему. Действительно, в результате столкновений частицы, обладающие энергией ε_k , переходят в другие состояния. Напротив, благодаря тому же механизму в это состояние попадают другие молекулы, ранее имевшие отличную от ε_k энергию и принадлежавшие, следовательно, к термостату. Если число молекул, входящих или выходящих из подсистемы в единицу времени, мало по сравнению с числом частиц, в нём находящихся, то можно считать, что

взаимодействие между подсистемой и термостатом слабое. Это условие будет удовлетворено, если столкновения между частицами происходят достаточно редко, т. е. когда газ разрежен. Ввиду перехода частиц из подсистемы в термостат и обратно, выбранная подсистема моделирует систему с переменным числом частиц. Отличие её от общего случая состоит в том, что энергия каждой частицы в подсистеме фиксирована. Общая энергия $\mathcal{E}$ подсистемы зависит от n_k — числа частиц в ней

$$\mathcal{E} = \varepsilon_k n_k, \quad (2.61)$$

Речь идет не о реально существующей локальной системе, а об условно введённой подсистеме — совокупности частиц с определённой энергией, произвольно распределённых в газе.

Для вычисления среднего числа частиц в подсистеме можно воспользоваться большим каноническим распределением Гиббса. В нашем специальном случае она существенно упрощается. Здесь не нужно вести двойного суммирования по возможным значениям энергии и числу частиц, так как значение энергии однозначно определяется их числом (2.61). При суммировании по числу частиц в подсистеме автоматически производится суммирование по возможным значениям её энергии. С этим упрощением, в сущности, и был связан выбор подсистемы. Таким образом, среднее число частиц в подсистеме $\overline{n_k}$ выражается формулой

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} \Omega(n_k). \quad (2.62)$$

В квазиклассической статистике, когда все частицы можно последовательно пронумеровать, состояния подсистемы всегда будут вырожденными. Действительно, если в системе содержится n_k одинаковых частиц, то она может находиться в различных состояниях, отличающихся друг от друга их перестановкой. Иными словами состояния системы, содержащей n_k частиц, являются $n_k!$ -кратно вырожденными.

Если мы не хотим учитывать как различные состояния, отличающиеся только перестановкой частиц (что заведомо привело бы нас к неправильным выражениям для термодинамических функций), то для Ω следует воспользоваться общей формулой (1.39), т.е. разделить соответствующий объём фазового пространства на число возможных перестановок молекул $n_k!$ и объём ячейки h^3 . Учитывая, что объём фазового пространства, отвечающий одному квантовому состоянию с энергией ε_k , равен h^3 , получаем:

$$\Omega(n_k) = \frac{1}{n_k!}; \quad (2.63)$$

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \frac{1}{n_k!} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k}. \quad (2.64)$$

Если газ состоит из N частиц, то число частиц подсистемы n_k может изменяться от нуля до N . Однако вероятность, что все частицы газа соберутся в одно энергетическое состояние, практически нулевая. Поэтому при n_k , близких к N , слагаемые в (2.64) также весьма малы. Замена верхнего предела N в сумме бесконечностью не приводит к существенной ошибке. Это соответствует добавлению к сумме бесконечно малых слагаемых:

$$\sum_{n_k=0}^N \frac{1}{n_k!} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} \cong \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = e^x.$$

Таким образом,

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln e^x = kT \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}. \quad (2.65)$$

В частности, если состояния молекулы и ее энергия изменяются непрерывным образом, что всегда справедливо в классической статистике, то вместо данного уровня энергии ε_k нужно рассматривать состояния с энергией, лежащей между ε и $\varepsilon + \delta\varepsilon$. При этом вместо числа частиц в данном квантовом состоянии n_k нужно писать выражение для среднего числа

частиц с энергией между ε и $\varepsilon + \delta\varepsilon$, которое мы обозначим через dn . Очевидно,

$$dn = \bar{n} \frac{d\Gamma}{h^3} = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^3}, \quad (2.66)$$

где $d\Gamma$ – объем фазового пространства, отвечающий энергии между ε и $\varepsilon + \delta\varepsilon$. Формула совпадает с распределением Максвелла-Больцмана (2.37), полученной ранее. Значение постоянной в (2.66) фиксировано условием нормирования и, следовательно, не может зависеть от метода ее вывода или обозначений. Далее воспользуемся рассмотренным методом для получения квантовых законов распределения частиц в идеальном газе.

2.11.2. Квантовые распределения для идеального газа. Согласно принципу тождественности частиц, нельзя различать между собой отдельные микроскопические частицы (электроны, фотоны, протоны и другие элементарные частицы), следует отказаться от их нумерации. При этом нельзя больше говорить об $n!$ совпадающих состояний, отличающихся перестановкой n частиц. Для характеристики состояний с ε_k в квантовых системах необходимо указать число частиц в этих состояниях, а именно:

$$\begin{aligned} n_1 & \text{ частиц в состоянии с энергией } \varepsilon_1, \\ n_2 & \text{ частиц в состоянии с энергией } \varepsilon_2, \\ & \dots\dots\dots \\ n_s & \text{ частиц в состоянии с энергией } \varepsilon_s, \\ & \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Таким образом, описание состояния газа оказывается менее детальным, чем в классической статистике, теряет смысл деление на $n!$. Каждое состояние системы независимо от числа частиц имеет одинаковый статистический вес $\Omega(n_k) = 1$.

Изменение методики подсчёта состояний приводит к существенному изменению вида статистического распределения. Среднее число частиц в состоянии с энергией ε_k дается формулой

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} \quad (2.67)$$

Суммирование ведётся по числу частиц в состоянии с энергией ε_k . При выполнении суммирования нужно различать два вида частиц: бозоны – частицы, не подчиняющиеся принципу запрета, и фермионы, подчиняющиеся принципу запрета. Число *бозонов* может принимать все целые значения между нулем и N

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k=0}^N \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k}. \quad (2.68)$$

Заменяя верхний предел суммы на бесконечный, получаем

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k}. \quad (2.69)$$

Если имеет место неравенство

$$e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} < 1, \quad (2.70)$$

то сумма в (2.69) представляет бесконечно убывающую геометрическую прогрессию, ее вычисление дает

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} - 1}. \quad (2.71)$$

Полученное *распределение Бозе-Эйнштейна* относится к частицам, которые не подчиняются принципу запрета. Это – атомы и молекулы насыщенных соединений, имеющие спин, равный нулю, а также фононы и фотоны.

Поскольку сходимость суммы (2.69) обеспечивается при любых значениях энергии, в частности, при $\varepsilon_k = 0$, то наряду с неравенством (2.70) должно также иметь место неравенство

$$e^{\frac{\mu}{kT}} < 1. \quad (2.72)$$

Оно показывает, что у частиц, подчиняющихся распределению Бозе-Эйнштейна, парциальный потенциал μ существенно отрицательная величина:

$$\mu < 0, \quad (2.73)$$

Для газа фермионов число частиц n_k , могущих одновременно находится в индивидуальном квантовом состоянии, не может превышать единицы. Следовательно, возможные значения n_k ограничены двумя: $n_k = 0$ и $n_k = 1$. Заменяя верхний предел суммирования в формуле (2.67) на единицу, имеем:

$$\overline{n_k} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k=0}^1 \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} + 1}. \quad (2.74)$$

Формула (2.74) получила название *распределение Ферми-Дирака*. Когда энергетический спектр можно считать непрерывным, вместо среднего числа частиц на k -м энергетическом уровне нужно ввести среднее число частиц dn с энергией, лежащей между ε и $\varepsilon + \delta\varepsilon$ (2.66). Подставляя среднее значение числа частиц, находящихся в одном состоянии, из (2.71) и (2.74) находим:

$$dn = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \frac{d\Gamma}{h^3}, \quad (2.75)$$

где знак плюс относится к распределению Ферми-Дирака, а знак минус – к распределению Бозе-Эйнштейна. Входящие в их распределения химические потенциалы определяются из условия нормирования

$$\int dn = N, \quad (2.76)$$

выражающего постоянство числа частиц, находящихся, в данном объёме. Сравнивая вывод распределений квантовых систем с выводом распределения Максвелла-Больцмана, мы видим прежде всего, что оба эти распределения представляют конкретизацию распределения Гиббса для случая идеального газа, частицы которого подчиняются законам квантовой механики. Имеется

глубокое различие в законах статистического распределения у частиц, подчиняющихся законам классической и квантовой механики. Это различие связано не с каким-либо изменением статистических законов и даже не с учётом дискретного характера энергетического спектра, а с коренным изменением метода вычисления статистического веса состояний. Различие в методах его подсчёта в классической статистике и в обеих квантовых статистиках связано с принципом тождественности частиц и обусловлено глубоким различием между поведением классических механических систем и поведением атомных частиц. Различие в статистических весах в статистиках Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака обусловлено исключительно различием в законах квантовой механики, которым подчиняются частицы с целым и полуцелым спинами. Статистические законы во всех случаях остаются совершенно неизменными. Если частицы подчиняются законам квантовой механики, то для частиц с целым спином применение законов статистики приводит к распределению Бозе-Эйнштейна для идеального газа. Для частиц с полуцелым спином та же самая статистика приводит к распределению Ферми-Дирака. Наконец, если частицы подчиняются законам классической механики, для их системы получается распределение Максвелла-Больцмана.

Законы квантовой механики являются законами движения частиц, включающими *законы классической механики как первое приближение*. При известных условиях законы классической механики являются достаточно хорошим приближением и в пределах этого приближения можно считать, что движение частиц подчиняется законам классической механики. Следовательно, должны существовать и такие условия, когда распределение Максвелла-Больцмана с достаточной степенью точности отражает фактическое поведение идеальных газов. Газы, подчиняющиеся классической статистике, называют *невыврожденными*. Напротив, идеальные газы, в поведении которых существенно сказываются квантовые законы, объединяются общим названием *вырожденных* газов.

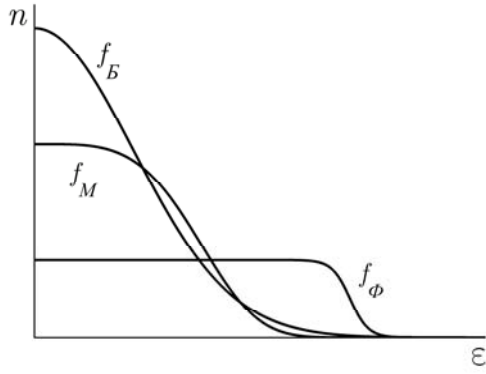


Рис. 2.10.

Сравнивая полученные распределения, видим, что они имеют в общем случае существенно различный характер (рис. 2.10). Однако это различие исчезает, если выполняется неравенство

$$e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \gg 1, \quad (2.77)$$

Здесь единицей в знаменателе (2.71) и (2.74) можно пренебречь и распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака автоматически превращаются в распределение Максвелла-Больцмана. Таким образом, неравенство (2.77) служит условием применимости классической статистики.

Для его выполнения при энергиях $\varepsilon \cong kT$ (при $\varepsilon > kT$ экспонента быстро возрастает) нужно, чтобы $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$. Предположим, что последнее неравенство выполнено, так что при всех энергиях

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \cong e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}$$

Тогда из условия нормирования (2.76) находим:

$$n = \int e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}},$$

откуда

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.78)$$

Таким образом, критерием законности применения классической статистики является выполнение неравенства

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1. \quad (2.79)$$

Обратное неравенство свидетельствует о вырождении и пользоваться распределением Максвелла-Больцмана нельзя!

Критерий (2.79) содержит несколько параметров: прежде всего в него входит масса частиц m , плотность газа и его температура T . Как и следовало ожидать, неравенство выполняется при высоких температурах, а при низких температурах – сказываются квантовые эффекты. Выполнению неравенства (2.79) способствует также малая плотность газа. В обратном предельном случае, когда

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \ll 1.$$

наступает вырождение газов, которое обусловлено следующими причинами:

- 1) малая масса частиц,
- 2) большая плотность газа,
- 3) низкая температура.

Чтобы составить себе представление о порядке величин, рассмотрим газ электронов с массой $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г. При плотности газа $6 \cdot 10^{22}$ см⁻³ условие вырождения выполняется вплоть до температур порядка 2000–3000 К.

Уже в случае атомного водорода – легчайшего из газов – вырождение может наступать только при очень низких температурах и высоких плотностях, так как масса молекулы водорода в 3700 раз больше массы электрона. Эти температуры и плотности лежат значительно ниже температур и плотностей, при которых становится существенным взаимодействие между атомами, приводящее газ к конденсации. Таким образом, только в случае электронного газа большой плотности вырождение может иметь место при сравнительно высоких температурах.

Для всех обычных газов отличие квантовой статистики от классической при не особенно больших значениях температур и плотности оказывается ничтожно малым. Оба квантовых распределения с большой степенью точности можно заменить распределением Максвелла.

Несмотря на то, что к атомным газам всегда можно применять классическую статистику (точнее, квазиклассическую статистику, поскольку

учёт дискретных уровней энергии и введение множителя $1/N!$ являются неизбежными), только создание квантовой статистики позволило решить целый ряд важнейших физических вопросов.

2.11.3. Ф у н к ц и я р а с п р е д е л е н и я ф е р м и о н о в .
П а р а м е т р ы э л е к т р о н н о г о г а з а . Характерная черта поведения электронов металла состоит в том, что внешние (как правило, валентные) электроны не локализованы в определенных атомах, а «размазаны» по всей решетке. Совокупность «свободных электронов» кристалла, могущих участвовать в явлениях переноса, образуют *электронный газ*. Электроны движутся совершенно хаотически, их плотность чрезвычайно велика, в несколько раз превышает плотность частиц в обычном, не очень разреженном молекулярном газе. Модель свободных электронов объясняет большое число фактов и основанная на ней теория находится в хорошем количественном согласии с опытом. Это свидетельствует о том, что взаимодействие между электронами в металле не играет большой роли. Можно предположить, что это взаимодействие каким-то образом компенсируется потенциалом ионов решетки (см. следующий раздел курса). При перемещении внутри металла электрон не совершает никакой работы. Он не может выйти за его пределы, если не располагает кинетической энергией, достаточной для преодоления потенциальной ямы глубиной U .

Дискретные уровни энергии отдельных атомов по мере их сближения при образовании кристалла расширяются в зоны (полосы). Состояние электрона s -ой зоны определяется заданием импульса (энергии). Из-за принципа Паули на любом энергетическом уровне не может находиться больше двух электронов. Поэтому в каждой зоне находится не более $2N$ электронов, где N – число уровней в зоне, равное числу атомов в кристалле. Уровни энергии системы, состоящей из очень большого числа электронов, образуют почти непрерывный спектр. Спин электрона равен

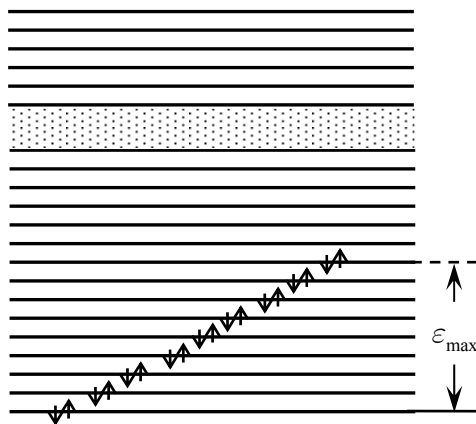
$\hbar/2$, поэтому свойства электронного газа описывается распределением Ферми-Дирака (2.74).

Рассмотрим сначала поведение электронного газа при температурах, близких к абсолютному нулю, когда энергия теплового возбуждения намного меньше разницы между соседними уровнями энергии, т.е. $kT \ll \Delta\varepsilon$. Если N – полное число электронов в металле, то при $T \rightarrow 0$ К будут заполнены первые $N/2$ уровни с энергией $\varepsilon < \varepsilon_{\max}$, все остальные с $\varepsilon > \varepsilon_{\max}$ свободны от электронов (рис. 2.11а). На рис. 2.11б представлена функция распределения – среднее число электронов с данной ориентацией спина в одном квантовом состоянии. Во всех заполненных энергетических уровнях число электронов равно двум, а в незаполненных – нулю. Найдем энергию $\varepsilon_{\max}$ последнего, самого высокого из заполненных уровня. Считая уровни энергии электронов распределенными непрерывно, определим их общее число через интеграл от плотности состояний (2.31б)

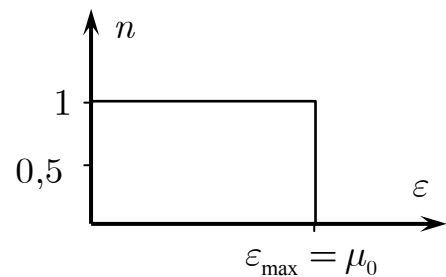
$$N = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2m\varepsilon_{\max}}{h^2} \right)^{3/2},$$

откуда

$$\varepsilon_{\max} \equiv \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (2.80)$$



а)



б)

Рис. 2.11.

Эти результаты следуют и из распределения Ферми-Дирака (2.74)

$$\lim_{T \rightarrow 0^\circ \text{K}} \bar{n} = \lim_{T \rightarrow 0^\circ \text{K}} \left[e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1 \right]^{-1} = \begin{cases} 1, \varepsilon < \mu_0, \\ 0, \varepsilon > \mu_0, \end{cases}$$

где $\mu(T = 0 \text{ K}) = \mu_0$ – химический (парциальный) потенциал при абсолютном нуле температуры; он и определяет максимальную энергию электрона в металле, её называют *энергией Ферми* $\varepsilon_F \equiv \mu_0$. Использование нормировки полной функции распределения электронного газа

$$N = \int_0^\infty dn(\varepsilon) = \int_0^\infty \bar{n} \cdot \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon$$

приводит также к формуле (2.80). Отметим, что вероятность заполнения квантовых состояний электронами с энергией, совпадающей с химическим потенциалом, равна $\bar{n}(\varepsilon = \mu) = 0,5$ при любых ($T > 0$) значениях температуры.

Вычисления средней энергии электрона при абсолютном нуле дают

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \Omega(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F, \quad (2.81)$$

а внутренняя энергия газа, очевидно, равна

$$E = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} N\varepsilon_F. \quad (2.82)$$

Подстановка численных значений величин, входящих в (2.80), соответствует весьма высоким температурам Ферми $T_F = \varepsilon_F/k$. Например, для серебра $\varepsilon_F = 5 \text{ eV}$, $T_F = 6,0 \cdot 10^4 \text{ K}$. Максимальная скорость электронов этом случае

$$v_{\max} \equiv v_F = \sqrt{2\varepsilon_F/m} = 1,39 \cdot 10^8 \text{ см/с}$$

оказывается очень большой, также велика и их средняя скорость. Поскольку энергия не зависит от температуры, теплоемкость электронного газа

оказывается равной нулю $C_V = \left(\partial E / \partial T \right)_{T \rightarrow 0\text{К}} = 0$. Физический смысл этого результата можно пояснить следующим образом. Чтобы газ получил тепло, энергия теплового возбуждения должна превышать расстояние между соседними энергетическими уровнями. Хотя электроны и движутся с большими скоростями и заполняют высокие возбужденные уровни, их заполнение не связано с тепловым возбуждением, а происходит с учетом принципа запрета. Никаких переходов на энергетические уровни, лежащие выше $\varepsilon_{\text{max}} = \varepsilon_F$, не происходит, и энергия всего газа остается строго постоянной.

Предыдущие рассуждения базировались на предположении, что электронный газ является идеальным газом фермионов, в котором отсутствует взаимодействие между частицами. Оно может быть выполнено, если средняя кинетическая энергия электрона $\bar{\varepsilon}$ намного больше средней энергии его взаимодействия с другими частицами, а именно, ионами решетки. Последнюю определим как $\varepsilon_{\text{вз}} \simeq e^2 / \bar{r}$, где $\bar{r}$ – среднее расстояние между электронами и ионами. Если N/V – плотность электронов и ионов, то среднее расстояние $\bar{r}$ равно по порядку величины $\bar{r} \cong (V/N)^{1/3}$. С учетом (2.80) и (2.81) критерий слабого взаимодействия можно записать в виде

$$\varepsilon_{\text{max}} \gg \frac{e^2}{(V/N)^{1/3}} \quad \text{или} \quad \frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{h^2} \right)^3.$$

При большой плотности электронного газа отношение энергии взаимодействия к кинетической энергии мало.

С повышением температуры ($\varepsilon_F \gg kT > \Delta\varepsilon$) электроны в результате теплового возбуждения переходят на более высокие энергетические уровни. Меняется характер их распределения по состояниям. Поскольку в обычной ситуации $kT \ll \varepsilon_F$, то тепловому возбуждению подвергаются только те электроны, которые занимают уровни энергии, непосредственно

расположенные у уровня Ферми в узкой полосе kT (Рис. 2.12а). Электроны на более глубоких уровнях не меняют своего состояния. На рис. 2.12б показано распределение электронов в этом случае. Повышение температуры вызывает его размытие в интервале энергий от $\varepsilon_F - kT$ до $\varepsilon_F + kT$; чем выше температура, тем более существенно изменяется функция распределения. «Хвост» BC описывается уже распределением Максвелла. Площадь ADB пропорциональна числу электронов ΔN , покидающих состояния с энергией $\varepsilon < \varepsilon_F$ и переходящих на уровни $\varepsilon > \varepsilon_F$ (площадь $BC\varepsilon_F$).

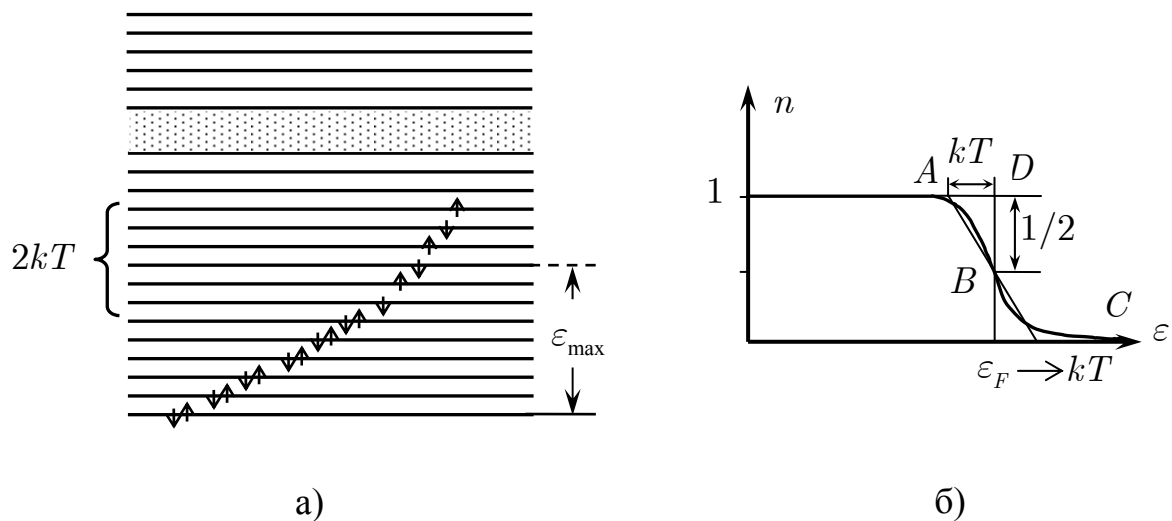


Рис. 2.12.

Оценим это число электронов ΔN . В интервале энергий от 0 до ε_F существует $N/2$ энергетических уровня. Предполагая, что интервалы между уровнями $\Delta\varepsilon$ одинаковые, имеем $\Delta\varepsilon = 2\varepsilon_F/N$. Число электронов, на которые действует тепловое возбуждение равно $2kT/\Delta\varepsilon$. Полагая, что за уровень Ферми переходит не более половины этих электронов, получаем

$$\Delta N = kT/\Delta\varepsilon = kTN/2\varepsilon_F.$$

В связи с большим значением энергии Ферми ($\varepsilon_F \in (3 \div 10) \text{ eV}$) доля возбужденных электронов весьма мала: даже при температуре $T = 1000^\circ \text{ K}$

$\Delta N/N \leq 0.01$. Таким образом, в широком диапазоне температур электронный газ в металлах является вырожденным и его распределение мало отличается от распределения при абсолютном нуле.

Определим теперь параметры электронного газа при низкой температуре. Распределение электронов по состояниям определяем из (2.75)

$$dn = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (2.83)$$

Входящий в неё парциальный потенциал μ находится из условия нормировки:

$$4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} = N. \quad (2.84)$$

Средняя энергия электронного газа дается формулой

$$\bar{\varepsilon} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (2.85)$$

Интегралы Ферми, входящие в (2.84) и (2.85), в общем виде не берутся. Если $g(\varepsilon)$ – монотонно возрастающая функция и $g(0) = 0$, то приближенное вычисление таких интегралов при низких температурах приводит к формуле

$$\int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} = \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{(\pi kT)^2}{6} \cdot \frac{\partial^2 g(\mu)}{\partial \varepsilon^2}. \quad (2.86)$$

Возвращаясь к условию нормирования, в котором $g(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$, получаем

$$N = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 - \frac{3\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (2.87)$$

При $T = 0^\circ \text{K}$ значение парциального потенциала совпадает с выражением, следующим из формулы (2.80): $\mu(0) = \varepsilon_F$. При температурах, близких к абсолютному нулю, уравнение (2.87) для $\mu(T)$ можно решить методом последовательных приближений

$$\mu(T) \cong \varepsilon_F \left[1 - \frac{(\pi k T)^2}{8 \varepsilon_F^2} \right]^{2/3} \cong \varepsilon_F \left[1 - \frac{(\pi k T)^2}{12 \varepsilon_F^2} \right]. \quad (2.88)$$

Используя тот же алгоритм и для вычисления $\bar{\varepsilon}$ ($g(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$), находим внутреннюю энергию и теплоемкость электронного газа

$$E \cong \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (2.89)$$

$$C_V = N k \pi^2 k T / 2 \varepsilon_F. \quad (2.90)$$

Заметим, что электронный газ является вырожденным, когда его температура меньше фермиевской $T \ll \varepsilon_F / k$. Поскольку последняя имеет порядок 10^4 К, то все температуры вплоть до точки плавления, с точки зрения вырождения электронного газа, оказываются низкими.

2.11.4. Статистика фотонного газа. Поле излучения обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Для объяснения различных оптических явлений пользуются то волновым, то корпускулярным аспектом. В явлениях интерференции или дифракции проявляется волновая природа излучения, тогда как при фотоэффекте или рассеянии жестких рентгеновских лучей – корпускулярная. С корпускулярной точки зрения, излучение можно рассматривать как поток световых квантов или фотонов, движущихся в пространстве со скоростью света c . Фотоны возникают при излучении и исчезают при поглощении света атомами излучающего (поглощающего) тела. Их масса покоя равна нулю, а энергия разности энергетических уровней излучающей системы. Фотоны могут иметь разную энергию (частоту ν) и импульс p , которые связаны между собой соотношениями

$$\varepsilon = pc = h\nu. \quad (2.91)$$

Их момент количества движения, выраженный в единицах $\hbar$, является целочисленным, поэтому фотоны подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Поле излучения в замкнутой полости можно рассматривать как некоторый фотонный газ в сосуде. Его частицы беспорядочно движутся, направления их полета изменяются при столкновениях со стенками сосуда. Взаимодействие между фотонами отсутствует, поэтому фотонный газ по своим свойствам имеет определенное сходство с обычным молекулярным газом. Различие заключается в том, что в фотонном газе число частиц не фиксировано и они движутся с постоянной скоростью. Установление распределения частиц по скоростям (импульсам) в молекулярном газе связано с взаимодействием между ними. Это взаимодействие отсутствует в фотонном газе, здесь равновесное распределение устанавливается только в присутствии тела, могущего поглощать или излучать фотоны. Таким телом, в частности, могут служить стенки полости, в котором находится фотонный газ. В процессе поглощения и последующего излучения происходит превращение фотонов одних частот в фотоны других частот. При сохранении полной энергии число фотонов меняется. Последнее определяется состоянием газа. Поэтому в отличие от молекулярного газа внутренняя энергия фотонного газа зависит не только от объема V и температуры T , но также и от числа частиц в нем N . При равновесном состоянии в газе находится такое число фотонов, которое обеспечивает минимальное значение энергии. Иными словами, условие равновесного состояния определяется равенством

$$\frac{\partial E(V, T, N)}{\partial N} = \mu(V, T) = 0. \quad (2.92)$$

Оно показывает, что парциальный потенциал равновесного фотонного газа равен нулю. Среднее число частиц в нем с энергией ε , в силу (2.75), дается формулой

$$\overline{n}_{\phi}(\varepsilon) = \left[e^{\varepsilon/kT} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.93)$$

т.е. при заданной частоте фотона их среднее число зависит только от температуры. Если в интервале энергий фотона $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ (или частот $\nu, \nu + d\nu$) в единице объема имеется $d\Omega$ их квантовых состояний, то плотность средней энергии излучения в указанном диапазоне энергий (частот) оказывается равной

$$dn = \varepsilon \cdot n(\varepsilon)d\Omega(\varepsilon) = \bar{\varepsilon}d\Omega, \quad (2.94)$$

где

$$\bar{\varepsilon} = h\nu \left[e^{h\nu/kT} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.95)$$

Область применимости классической статистики ограничена условием $h\nu/kT \gg 1$. Иными словами, при больших частотах (или низких температурах) излучения преобладают корпускулярные свойства; при малых частотах (или высоких температурах) – волновые свойства.

3. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Статистическое обоснование первого начала термодинамики

3.1.1. Статистическое определение внутренней энергии. С работы С. Карно (1824 г) и определения механического эквивалента тепла термодинамика длительное время развивалась вне связи с молекулярной теорией. В её основу были положены накопленные на практике многочисленные факты, которые обобщены в два положения – начала термодинамики. Как указывалось ранее (раздел 1.1), первое из них устанавливает, что изменение внутренней энергии макроскопической системы dE складывается из работы, произведенной ею над внешними телами dA , и количества тепла, полученного системой, dQ (1.1):

$$dE = dQ - dA.$$

Под внутренней энергией системы здесь понималась полная энергия за вычетом кинетической энергии движения ее, как целого, и ее потенциальной энергии во внешнем поле. Второе начало представляет собой обобщение установленного экспериментального факта – невозможности построить вечный двигатель второго рода (раздел 1.1). Все другие выводы термодинамики являются непосредственным математическим следствием указанных начал. Достоверность и общность выводов – важнейшее достоинство термодинамических методов анализа. Недостаток их в том, что они не раскрывают физической, молекулярной сущности тепловых процессов, не объясняют смысл таких понятий как внутренняя энергия, температура, энтропия и т.п.

В основе молекулярной теории тепловых свойств вещества лежит единственное и весьма естественное допущение:

Внутренняя энергия макроскопического тела тождественна его средней энергии $E = \bar{\epsilon}$, вычисленной по законам статистической физики. Так как в равновесной системе с большим числом частиц средняя энергия $\bar{\epsilon}$

практически точно совпадает с её истинным значением, то допущение можно сформулировать иначе:

Внутренняя энергия всякого макроскопического тела представляет энергию теплового движения молекул, из которых построено тело. Этим самым утверждается, что термодинамическая внутренняя энергия суть энергия теплового движения молекул, а теплота есть форма движения молекул. В настоящее время такое положение настолько обосновано экспериментально и теоретически, что термин «предположение» («допущение») кажется излишним. Принятое предположение позволяет полностью построить статистическую теорию тепловых явлений.

Для вычисления средней энергии воспользуемся общим правилом теории вероятности и каноническим распределением Гиббса:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i)}.$$

Суммирование ведется по всем уровням энергии. Обратив внимание на связь

$$\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) = \frac{\partial Z}{\partial (-1/\theta)} = \theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta},$$

определим внутреннюю энергию через функцию состояния Z :

$$E = \bar{\varepsilon} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (3.1)$$

Отсюда следует, что состояние макроскопической системы, в частности, её внутренняя энергия зависит от температуры термостата T . В состоянии статистического равновесия, при котором температура системы и термостата совпадают, можно говорить о зависимости внутренней энергии тела от его собственной температуры.

3.1.2. Первое начало термодинамики. Состояние тела зависит как от его температуры, так и от внешних условий. Последние

определяются силовыми полями и характеризуются *внешними параметрами*. При конкретных условиях взаимодействия данной системы с окружающей средой в роли внешних параметров выступают различные физические величины. Так, если системой является газ, который находится в сосуде с подвижной стенкой (поршнем), то его состояние зависит от положения поршня (объема) – внешнего по отношению к системе параметра.

Обозначим совокупность внешних параметров через λ и будем рассматривать их влияние на энергию системы $\varepsilon_i(\lambda)$. Только за счет изменения внешних параметров изменится энергия системы:

$$\delta\varepsilon_i = \frac{\partial\varepsilon_i}{\partial\lambda}\delta\lambda.$$

Величина $f_i = -\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial\lambda}$ имеет смысл обобщенной силы, взятой с обратным знаком (внешние силы производят работу над системой!). При постоянной функции распределения изменение внутренней энергии вычисляется как среднее значение изменения энергии молекул в системе:

$$\delta E = \overline{\delta\varepsilon} = \sum \delta\varepsilon_i w_i = -\sum f_i w_i \cdot \delta\lambda = -\Lambda \delta\lambda = -\delta A_\lambda, \quad (3.2)$$

где $\Lambda = \sum f_i w_i$ – средняя обобщенная сила, действующая на систему.

Формула связывает изменение внутренней энергии с работой внешней силы Λ – $(-\Lambda\delta\lambda)$. Когда изменяются несколько внешних параметров,

$$\delta E = -\sum_i \Lambda_i \delta\lambda_i = -\sum_i \sum_j f_{ij} w_j \delta\lambda_i, \quad (3.3)$$

где Λ_i – обобщенная сила, соответствующая i -му внешнему параметру λ_i .

Очевидно, что приращение внутренней энергии $(\delta E)_{w_i}$ только под воздействием внешних параметров не представляет собой полного дифференциала

Если наряду с воздействием внешних параметров происходит и обмен энергией между системой и термостатом, то функция распределения

вероятностей меняется. И тогда полное изменение внутренней энергии можно записать в виде суммы

$$\delta E = \delta \left(\sum \varepsilon_i w_i \right) = \left(\sum \delta \varepsilon_i w_i \right)_{w_i} + \left(\sum \varepsilon_i \delta w_i \right)_{\lambda}. \quad (3.4)$$

Первое слагаемое $\delta A = \left(\sum \delta \varepsilon_i w_i \right)_{w_i}$, по-прежнему, определяет работу, совершаемую внешними силами над системой (или системой над внешними телами) при постоянной функции распределения (вероятности w_i). Второе слагаемое представляет энергию системы, которая не зависит от внешних условий и обусловлена непосредственной передачей энергии от частиц среды частицам системы. Эту часть энергии $\delta Q = \left(\sum \varepsilon_i \delta w_i \right)_{\lambda}$ называют *теплом*.

Таким образом получаем закон сохранения энергии для тепловых процессов – первое начало термодинамики:

$$\delta A = \delta W + \delta Q. \quad (3.5)$$

Обоснованием его в отличие от феноменологической термодинамики является формула (3.4), а статистический метод делает ясным физический смысл понятий внутренней энергии, работы, теплоты и связь их в термодинамическом процессе.

3.1.3. Основное термодинамическое равенство.

Рассмотрим процессы, при которых систему в каждый отдельный момент времени можно считать находящейся в состоянии статистического равновесия, или в ходе которых система проходит последовательно ряд равновесных состояний. Такие процессы называются *квазистатическими* или *обратимыми*. Примером их реализации может служить процесс медленного сжатия газа в сосуде с подвижной стенкой – поршнем. При перемещении поршня в непосредственной близости от него образуется область с повышенной плотностью молекул. С течением времени, называемым временем релаксации, эта флуктуация плотности, благодаря столкновениям и хаотическому движению молекул, рассосётся по всему

объему, то-есть газ вновь станет однородным. Теперь плотность уже отличается от первоначального значения. Если время, за которое поршень переместится на заметное расстояние, будет больше времени релаксации, то новое состояние системы (при новом положении поршня) будет вновь равновесным. Следовательно, условием квазистатичности процесса является его медленность. Каждому времени релаксации отвечает своя быстрота изменения внешних условий, при которых процесс можно считать квазистатическим, обратимым. Вполне обратимый процесс является некоторой идеализацией, поскольку реальные процессы всегда проходят с конечной скоростью и сопровождаются нарушением равновесия.

Для неравновесных систем процессы необратимые. Изменение внешних условий в обратной последовательности не будет означать, что система проходит те же состояния, что и в прямом процессе.

При квазистатическом процессе система находится в состоянии равновесия, и для вычисления δQ используем распределение Гиббса:

$$\delta Q = \delta E - \delta W = \delta E - \sum \delta \varepsilon_i w_i = \delta E - \frac{1}{Z} \sum \delta \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i).$$

Поскольку число состояний при квазистатическом процессе сохраняется, то

$$\begin{aligned} \delta Z &= \delta \left(\sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \right) = -\frac{1}{\theta} \sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \delta \varepsilon_i + \sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \frac{\varepsilon_i \delta \theta}{\theta^2} = \\ &= -\frac{1}{\theta} \sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) \delta \varepsilon_i + \frac{\delta \theta}{\theta^2} \cdot Z \cdot E. \end{aligned}$$

Откуда следует

$$\delta Q = \delta E + \frac{\theta \delta Z}{Z} - E \frac{\delta \theta}{\theta} = \theta \delta \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right) = \theta \delta \sigma. \quad (3.6)$$

Здесь с точностью до произвольной постоянной определено количество тепла через изменение функции

$$\sigma = \frac{E}{\theta} + \ln Z + \text{const}, \quad (3.7)$$

которая получила название статистической энтропии системы. Закон сохранения энергии при квазистатическом процессе может быть записан в виде:

$$\delta E = \theta \delta \sigma - \Lambda \delta \lambda \quad \text{или} \quad \delta E = -p \delta V + \theta \delta \sigma, \quad (3.8)$$

где Λ и давление p играют роль обобщенной силы. Формулы (3.8) называются *основными термодинамическими равенствами*. При постоянном числе частиц системы изменение внутренней энергии δE есть полный дифференциал, поэтому обобщенные силы определяются следующим образом:

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{\lambda=\text{const}}, \quad \Lambda = - \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{\sigma=\text{const}}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\sigma=\text{const}} \quad (3.9)$$

Формулы (3.8) по своей структуре имеет сходство с зависимостью изменения потенциальной энергии от обобщенной координаты в механике. По этой причине внутреннюю энергию называют *термодинамическим потенциалом* по отношению к обобщенным координатам σ и λ (V).

Из неравенства $\theta > 0$ следует

$$\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{\lambda=\text{const}} > 0, \quad (3.10)$$

что означает монотонную зависимость энергии от энтропии. Другим важным свойством внутренней энергии является равенство нулю интеграла по замкнутому циклу возможных состояний системы

$$\oint \delta E = 0. \quad (3.11)$$

Внутренняя энергия – однозначная функция состояния системы. При возвращении системы в первоначальное состояние её энергия также приобретает прежнее значение. В отличие от δE , изменение работы и тепла (δA и δQ) не являются полными дифференциалами: как зависят не только от состояния системы, но и от характера процесса. Поэтому не имеет смысла говорить о количестве тепла и работы в системе в заданном состоянии. Смысл имеет лишь изменение этих величин.

3.2. Второе начало термодинамики

3.2.1. Статистический смысл энтропии. Абсолютную постоянную в формуле (3.7) выберем за начало отсчета:

$$\sigma \cong \frac{E}{\theta} + \ln Z. \quad (3.12)$$

В равновесной макроскопической системе вероятность состояний с энергией, совпадающей со средней $\varepsilon_i \approx \bar{\varepsilon}$, почти равна единице. Поэтому наибольший вклад в функцию состояния Z вносит то слагаемое, которое относится к средней энергии. Пренебрегая близкой к нулю суммой остальных слагаемых, имеем:

$$Z = \sum e^{-\varepsilon_i/\theta} \Omega(\varepsilon_i) = e^{-\bar{\varepsilon}/\theta} \Omega(\bar{\varepsilon}) = e^{-E/\theta} \Omega(E).$$

Обращаясь к формуле (3.12), находим

$$\sigma = \ln \Omega(E) = \ln \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (3.13)$$

Энтропия макроскопической квазизамкнутой системы оказывается равной логарифму числа состояний, отвечающих средней энергии системы, то есть логарифму числа состояний равновесной системы. Таким образом, энтропия σ идентична функции, введенной при выводе распределения Гиббса.

Энтропия сложной системы, состоящей из N независимых подсистем равна

$$\sigma = \ln \Omega(\bar{\varepsilon}) = \ln \prod_{n=1}^N \Omega_n = \sum_{n=1}^N \sigma_n. \quad (3.14)$$

Такое равенство можно получить и из формулы (3.12). Отсюда следует важное свойство энтропии – её аддитивность. Степень достоверности такого утверждения такая же, как утверждения об аддитивности энергии.

3.2.2. Ф о р м у л а Б о л ь ц м а н а . Представим *неравновесную систему* как совокупность большого числа подсистем. Их число зависит от времени наблюдения: чем меньше подсистема, тем меньше у нее время релаксации.

Деление системы проведем таким образом, чтобы время наблюдения было больше времени релаксации каждой из подсистем. Тогда последние можно рассматривать как равновесные и для них по-прежнему справедлива формула (3.13). Здесь уже не предполагается, что между отдельными частями системы существует равновесие: отдельные подсистемы находятся в равновесном состоянии, но каждая из них характеризуется своими параметрами и распределением вероятностей. Учитывая аддитивность энтропии, получим

$$\sigma = \sum \sigma_n = \sum_{n=1}^N \ln \Omega_n(\bar{\varepsilon}_n) = \ln \prod_{n=1}^N \Omega_n(\bar{\varepsilon}_n) = \ln \Omega. \quad (3.15)$$

Если для равновесной системы полное число состояний $\Omega = \prod_{n=1}^N \Omega_n(\bar{\varepsilon}_n)$ определяется средним значением энергии $\Omega(\bar{\varepsilon})$, то для неравновесной — $\Omega \neq \Omega(\bar{\varepsilon})$.

Используя микроканоническое распределение в замкнутой системе $w(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i)$, получаем *формулу Больцмана*:

$$\sigma = \ln w + \text{const} \quad (3.16)$$

— основу статистического толкования термодинамики. Она связывает значение энтропии замкнутой системы с вероятностью её состояния.

3.2.3. Закон возрастания энтропии. Изменение энтропии замкнутой системы при переходе из одного состояния в другое равно

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 = \ln(w_1/w_2), \quad (3.17)$$

где w_1 и w_2 — вероятности первого и второго состояний. Пусть w_1 — вероятность начального неравновесного состояния. Через некоторое время система благодаря слабому взаимодействию между её частями, перейдет из неравновесного состояния в равновесное, и энтропия увеличится ($w_2 > w_1$). Таким образом, согласно (3.17), возрастание энтропии замкнутой системы связано с переходом её из менее вероятного состояния в более вероятное. Наибольшее значение она принимает в состоянии статистического равновесия.

Переход системы в равновесное состояние совершается монотонно, через последовательность всё более и более вероятных состояний, и энтропия системы всё время возрастает. Если же система уже находилась в состоянии статистического равновесия, то её энтропия сохраняет неизменное максимальное значение (Рис. 3.1). Это и составляет содержание второго начала термодинамики. Его можно сформулировать следующим образом:

Наиболее вероятным ходом процессов в замкнутой макроскопической системе является такой, при котором её энтропия возрастает или остается постоянной:

$$\Delta\sigma \geq 0, \quad (3.18)$$

где знак неравенства относится к процессам, приближающим систему к равновесному состоянию, а знак равенства – к процессам, которые происходят в системе, уже находящейся в состоянии равновесия.

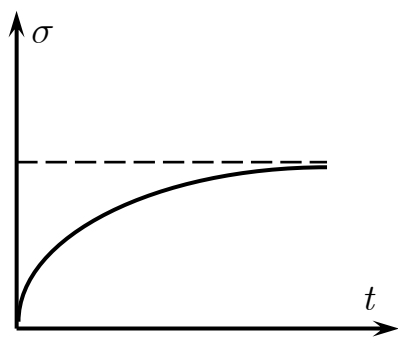


Рис. 3.1.

Формулировка второго начала феноменологической термодинамики более категорична, отсутствуют слова «наиболее вероятный». Статистическая термодинамика допускает и наличие процессов с уменьшением энтропии, но рассматривает их как маловероятные.

Изменение или постоянство энтропии можно считать критерием обратимости и необратимости процессов. При необратимых процессах энтропия увеличивается $\Delta\sigma > 0$ (система подходит к состоянию равновесия), при обратимых – остается постоянной $\Delta\sigma = 0$.

Примером необратимого процесса в замкнутой системе служит обмен энергией между двумя ее частями, находящимися при разных температурах, θ_1 и θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$). Для замкнутой системы с учетом аддитивности энтропии из второго начала следует

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial E_2} \delta E_2 \geq 0.$$

Поскольку $\frac{\partial \sigma}{\partial E} = \frac{1}{\theta}$ и система замкнута $\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 = 0$, то

$$\delta E_1 \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) \geq 0.$$

Это доказывает, что менее нагретая часть получает от второй энергию $\delta E_1 \geq 0$, т.е. тепло переходит от более нагретой к менее нагретой части системы.

Полученный закон возрастания энтропии замкнутых систем обобщим на случай незамкнутых систем. Среди них выделим теплоизолированные системы, взаимодействие которых с окружением осуществляется через внешние поля. Но изменение внешних полей не может привести к изменению числа возможных состояний или распределения по состояниям. Поэтому переход из менее вероятных состояний в более вероятные происходит по тем же законам, что и для замкнутой системы, то есть $\delta \sigma \geq 0$.

Для произвольных незамкнутых систем можно рассуждать следующим образом. При контакте с окружающей средой система получает (отдает) некоторое количества тепла δQ , которое изменяет энтропию на величину $\delta \sigma = \delta Q / \theta$. Процесс же перехода из менее вероятного состояния в более вероятное сохраняется, только в этом случае возрастание энтропии происходит на величину, избыточную по сравнению с $\delta Q / \theta$:

$$\delta \sigma \geq \delta Q / \theta. \quad (3.19)$$

Знак равенства относится к квазистатическому процессу. Для теплоизолированной системы $\delta Q = 0$, и (3.19) переходит в неравенство (3.18), справедливое для замкнутых систем. Если в формуле (3.5) учесть (3.19), то получим *основное термодинамическое неравенство*

$$\delta E \leq \theta \delta \sigma - \delta A, \quad (3.20)$$

справедливое для произвольных процессов в незамкнутых системах. Здесь знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства — к необратимым. Формула (3.20) объединяет запись закона сохранения энергии

и закона возрастания энтропии и может быть названа объединенной формой записи первого и второго начал термодинамики.

Отношение $\delta Q/\theta$, согласно (3.6), есть полный дифференциал, поэтому энтропия σ представляет собой однозначную функцию состояния системы, которая удовлетворяет условию

$$\oint \delta\sigma = \oint \frac{\delta Q}{\theta} = 0. \quad (3.21)$$

Температуру с математической точки зрения можно рассматривать как интегрирующий делитель выражения δQ . В дальнейшем мы будем использовать термодинамическую энтропию S , которая связана со статистической σ соотношением $S = k\sigma$, где k – постоянная Больцмана.

3.3. Вечный двигатель второго рода. Максимальная работа процессов

Ответим на кардинальный вопрос термодинамики: можно ли непосредственно превратить энергию системы, связанную с движением частиц, в полезную работу? Если бы ответ был положительным, то достаточно большое тело, например, водные ресурсы Земли, могли служить практически неиссякаемым источником энергии. Изменение внутренней энергии Мирового океана при охлаждении его на малые доли градусов хватило бы на все потребности человечества в полезной работе. Такие устройства, которые позволили бы получать полезную работу за счет систематического охлаждения одного тела без каких-либо изменений во всех других телах, называются *вечным двигателем второго рода*.

Покажем, что его осуществление противоречит закону возрастания энтропии и поэтому невозможно. С этой целью рассмотрим произвольную теплоизолированную систему, которая находилась первоначально в состоянии I, характеризуемом внутренней энергией E_0 , энтропией S_0 и внешним параметром λ_0 . Пусть эта система, оставаясь теплоизолированной,

неквазистатическим образом переходит за счет изменения внешних параметров в состояние II с E' , S' , λ' , затем квазистатически (остаются неизменными E' и S') – в состояние III с внешним параметром λ_0 . Первое и третье состояния отличаются параметрами E и T_2 , то есть можно считать, что переходы между I и III состояниями проходят в замкнутой системе, для которой справедливо неравенство (3.10)

$$\left(\partial E / \partial S\right)_{\lambda=\text{const}} = T > 0.$$

На основании закона возрастания энтропии в замкнутых системах ($\delta S > 0$) внутренняя энергия (δE) должна увеличиться ($\delta E > 0$). Её увеличение в теплоизолированной системе тождественно работе $\delta E = \delta A$. Но поскольку $\delta A > 0$, то рассмотренная система не только не производит полезную работу, но, напротив, при необратимом переходе её в состояние с новой энергией над системой необходимо произвести работу.

По своей сути, закон возрастания энтропии эквивалентен положению о невозможности создания вечного двигателя второго рода. Справедливо и обратное утверждение: если невозможно создать вечный двигатель второго рода, то есть получить полезную работу только за счет внутренней энергии тела $dA = dE > 0$, то энтропия в замкнутой системе всегда возрастает. Таким образом, в системе тел, находящихся в тепловом равновесии, никаких процессов, связанных с полезной работой, происходить не может без внешнего вмешательства. Поэтому для получения полезной работы необходима как минимум система из двух тел, которые не находятся в состоянии равновесия, например, имеют разную температуру.

Из первого начала термодинамики следует, что изменения внутренней энергии можно достичь за счет притока тепла и работы ($-\delta A$), производимой системой:

$$\delta E = -\delta A + \delta Q.$$

Пусть это же изменение энергии получено при квазистатическом процессе:

$$\delta E = -\delta A' + T\delta S.$$

Из сравнения этих двух формул и закона возрастания энтропии для незамкнутых систем следует

$$-\delta A' + \delta A = \delta Q - T\delta S \leq 0, \quad \delta A' \geq \delta A$$

Таким образом, максимальную полезную работу от системы можно получить только при квазистатическом (обратимом) процессе.

3.4. Полезная работа тепловых машин

Системы, которые могут производить полезную работу, в термодинамике получили название *тепловых машин*. Все тепловые машины делятся на два типа. К первой группе относятся машины, полезная работа которыми выполняется в результате замкнутых (круговых) циклов (паровые машины, газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания и т.п.). В итоге каждого цикла машина возвращается в первоначальное состояние. Ко второй группе относятся машины однократного действия. В этом случае система, первоначально находившаяся в неравновесном состоянии, переходит в равновесное. Этот переход сопровождается получением полезной работы. Чаще всего полезная работа здесь получается за счет химических или ядерных реакций, протекающих в системе. Примерами таких машин могут служить гальванические элементы, артиллерийские орудия, атомные реакторы.

3.4.1. Тепловые машины периодического действия. В системе из двух тел, которые находятся при разных температурах, имеет место необратимый процесс передачи тепла и произвести максимальную полезную работу она не может. Для реализации обратимого переноса энергии следует ввести еще одно вспомогательное тело, совершающее определенный обратимый круговой цикл. Процесс этот должен осуществляться так, чтобы тела, между которыми происходит непосредственный обмен энергией, находились при одинаковой температуре,

что и обеспечит условия обратимого процесса. Таким образом, необходимо три тела: нагреватель с температурой T_2 , холодильник с температурой T_1 и рабочее тело. Процесс получения полезной работы в такой системе составляет четыре этапа I-IV (цикл Карно) (рис. 3.2).

I. Рабочее тело находится в контакте с нагревателем при температуре T_2 . Нагреватель отдаёт тепло рабочему телу $\delta Q_2 = T_2 \delta S_2$ (процесс квазистатический, изотермический). Нагреватель считается достаточно большим телом: в процессе отдачи тепла его температура не меняется. Одновременно с получением тепла рабочее тело отдаёт энергию в виде работы δA_1 (рис. 3.2.а).

II. Рабочее тело отсоединяется от нагревателя, становится теплоизолированным, $\delta Q = 0$. За счет полученного тепла оно продолжает совершать работу δA_2 ; при этом понижается его температура от T_2 до T_1 (рис. 3.2.б).

III. Рабочее тело входит в контакт с холодильником при температуре T_1 и при обратимом изотермическом процессе отдает ему часть тепла $\delta Q_1 = T_1 \delta S_1$, полученного от нагревателя. Отдача тепла обязательна, в

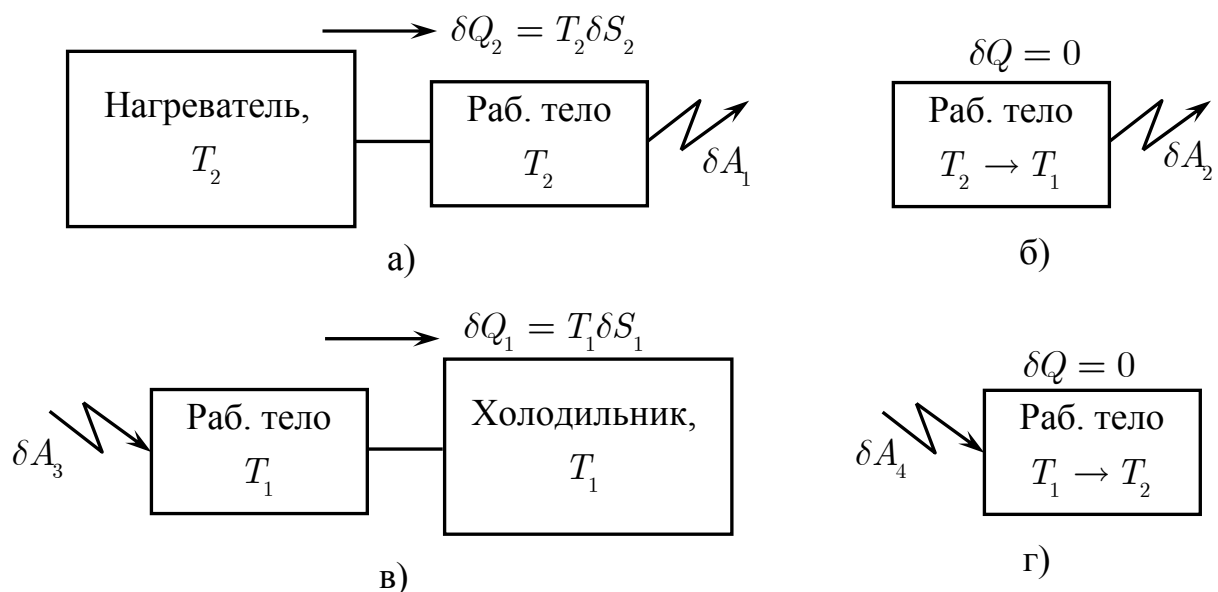


Рис. 3.2.

противном случае мы получили бы вечный двигатель второго рода. Над рабочим телом совершается работа δA_3 (рис. 3.2.в).

IV. Рабочее тело – теплоизолированно ($\delta Q = 0$), над ним совершается работа δA_4 , температура его повышается от T_1 до T_2 (рис. 3.2г).

Поскольку все процессы в системе обратимы, и рабочее тело возвращается в первоначальное состояние, общее изменение энтропии и внутренней энергии равно нулю, $\delta S_1 + \delta S_2 = 0$, $\delta E = 0$. Полезная работа определяется изменением количества тепла

$$-\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2 = T_1 \delta S_1 + T_2 \delta S_2 = (-T_1 + T_2) \delta S_2,$$

$$-\delta A = (T_2 - T_1) \frac{\delta Q_2}{T_2}.$$

Тепло, которое отдаётся при изотермическом процессе δQ_2 от нагревателя связано с изменением внутренней энергии $\delta E_2 = \delta Q_2$, поскольку сам нагреватель работу не производит. Это изменение энергии δE_2 нагревателя за один цикл компенсируется устройствами, которые сохраняют ему температуру T_2 , и в схеме цикла не показаны. Коэффициент полезного действия (КПД) – отношение полезной работы к затрачиваемой энергии – равен

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (3.22)$$

Поскольку процесс получения полезной работы в цикле Карно квазистатический, то определенный формулой КПД следует рассматривать как максимальный. Работа при любом другом процессе выполняется с меньшим КПД. Значение максимального КПД не зависит от типа рабочего тела, определяется исключительно разностью температур нагревателя и холодильника.

3.4.2. Тепловые машины однократного действия. Моделью тепловых машин однократного действия может служить система

(тело), которая характеризуется температурой T и давлением p и находится во внешней среде с параметрами T_0 и p_0 . Она совершает работу над некоторым теплоизолированным объектом. Среда предполагается настолько большой, что в результате происходящих процессов давление и температура её остаются постоянными. Объект работы и среда вместе с находящимся в ней телом образуют замкнутую систему.

Если бы среды не было, то работа, произведенная системой над теплоизолированным объектом, равнялась изменению её внутренней энергии. Наличие среды, участвующей в процессе, делает результат неоднозначным, и возникает вопрос о максимальной работе, которую может произвести тело при данном изменении его состояния.

Прямому переходу, сопровождающемуся совершением телом максимальной работы $|\delta A|_{\max}$, соответствует обратный переход, осуществление которого требует затраты внешним источником минимальной работы $\delta A_{\min}$. Очевидно, что работы $|\delta A|_{\max}$ и $\delta A_{\min}$ полностью эквивалентны, и ниже можно говорить о работе, производимой над телом теплоизолированным внешним источником.

В течении процесса система может обмениваться теплом и работой со средой. Таким образом, полное изменение энергии системы складывается из произведенной над ней работы внешнего источника δA , среды $p_0 \delta V_0$ и из полученного от среды тепла в обратимом процессе ($-T_0 \delta S_0$):

$$\delta E = \delta A + p_0 \delta V_0 - T_0 \delta S_0.$$

Индекс ноль относится к параметрам среды. Общий объем среды и системы не меняется $\delta V_0 = -\delta V$, и, согласно закону возрастания энтропии, $\delta S + \delta S_0 \geq 0$ (энтропия теплоизолированного источника работы остается постоянной). Поэтому

$$\delta A \geq \delta E - T_0 \delta S + p_0 \delta V. \quad (3.23)$$

Знак равенства достигается при обратимом процессе. Таким образом, мы вновь приходим к выводу, что квазистатический процесс требует минимальной затраты работы над телом (или получения максимальной работы тела). Величина минимальной работы источника (максимальной работы системы) определяется формулой

$$\delta A_{\min} = -\left|\delta A\right|_{\max} = \delta(E - T_0 S + p_0 V). \quad (3.24)$$

Максимальная по абсолютной величине работа системы равна убыли функции R :

$$R = E + p_0 V - T_0 S. \quad (3.25)$$

В формулах фигурируют параметры, которые относятся как к среде, так и к системе. Определить работу только через параметры системы удастся лишь для некоторых процессов. К ним относится *изотермо-изохорический процесс*, при котором объем и температура системы остаются неизменными, причём последняя равна температуре среды $T = T_0$. Тогда формула (3.24) принимает вид

$$\left|\delta A\right|_{\max} = -\delta(E - TS) = -\delta F. \quad (3.26)$$

Если же фиксируются температура ($T = T_0$) и давление ($p = p_0$) системы (*изотермо-изобарический процесс*), то

$$\left|\delta A\right|_{\max} = -\delta(E - TS + pV) = -\delta\Phi. \quad (3.27)$$

Заметим, что в этих процессах речь идет о равновесной системе, поэтому её состояние не определяется только указанными параметрами (T , V или p). В противном случае постоянство этих величин означало бы, что никакого процесса вообще не происходит. Здесь предполагается, что система неоднородная и/или находится во внешнем поле. Речь может идти, например, о химической реакции в смеси реагирующих друг с другом веществ, о процессе растворения, сгорания, перемещении в поле внешних сил и т.п.

3.5. Метод термодинамических потенциалов

3.5.1. Определение и физический смысл потенциалов. Предположим, что находящаяся во внешней среде система предоставлена самой себе и над ней не производится никакой работы. В ней будут происходить самопроизвольные процессы, приводящие её в равновесное состояние. В формуле (3.23) следует теперь положить $\delta A = 0$, что приводит к неравенству

$$\delta(E - T_0 S + p_0 V) \leq 0. \quad (3.28)$$

Иными словами, при всех процессах в системе, взаимодействующей со средой, величина $R = E - T_0 S + p_0 V$ не увеличивается, а в равновесии достигает минимума. Для замкнутой системы ($\delta E = 0$ и $\delta V = 0$) из (3.28) следует закон возрастания энтропии $\delta S \geq 0$.

Максимальная работа, производимая телом при изотермо-изохорическом и изотермо-изобарическом процессах была определена через убыль функций $F = E - TS$ и $\Phi = E - TS + pV$, которые получили название *свободная энергия* и *основной термодинамический потенциал (потенциал Гиббса)*, соответственно. Функция TS называется *связанной энергией*. Их изменение (δF и $\delta \Phi$) также, как и внутренней энергии (δE) в теплоизолированной системе, является мерой работы в незамкнутых системах при изотермо-изохорических и изотермо-изобарических процессах. Для незамкнутых систем неравенство (3.28) при $T = T_0$ и $V = V_0$ (или $p = p_0$) принимает вид

$$\delta F \leq 0 \quad \text{и} \quad \delta \Phi \leq 0. \quad (3.29)$$

Таким образом, изменение как свободной энергии, так и потенциала Гиббса, подобно энтропии, является критерием обратимости ($\delta F = 0$ и $\delta \Phi = 0$) или необратимости ($\delta F < 0$ и $\delta \Phi < 0$) процессов и определяет их направление в незамкнутых системах.

Примером необратимого изотермо-изохорического процесса может служить растворение какого-либо вещества (соли, сахара) в значительном

объеме растворителя (воды) при постоянных температуре и объеме раствора. Поэтому, согласно (3.29), свободная энергия раствора будет меньше, чем сумма свободных энергий растворителя и вещества.

Метод термодинамических потенциалов (характеристических функций) был развит Гиббсом. Это аналитический метод, базирующийся на основном термодинамическом равенстве, в котором учитывается работа всех внешних сил

$$dE = TdS - \sum \Lambda_j d\lambda_j \quad (3.30)$$

Идея метода состоит в том, что данное равенство позволяет для системы в различных условиях ввести некоторые термодинамические потенциалы, изменение которых в квазистатическом процессе является полным дифференциалом. Используя этот факт, составляются уравнения, необходимые для анализа того или иного явления.

Простые системы с постоянным числом частиц описываются уравнением (3.8):

$$dE(V, S) = TdS - pdV, \quad (3.31)$$

где объем V и энтропия S являются независимыми переменными. Остальные параметры системы определяются, если известна функция $E = E(V, S)$:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (3.32)$$

Внутренняя энергия $E(S, V)$ в качестве термодинамического потенциала с практической точки зрения неудобна тем, что одна из независимых переменных – энтропия S не может быть измерена непосредственно. Если независимыми являются не S и V , а какие-либо другие величины, то энергия E не является характеристической функцией (потенциалом) этих величин. При других переменных вводятся иные потенциалы. Так, вычитая из обеих частей уравнения (3.31) дифференциал $d(TS)$, получим

$$d(E - TS) = -SdT - pdV. \quad (3.33)$$

Такая операция дифференциальной формы называется *преобразованием Лежандра*. Учитывая, что $E - TS = F$ есть свободная энергия, определяем ее как потенциал относительно переменных объема и температуры

$$dF(V, T) = -pdV - SdT. \quad (3.34)$$

Прибавляя к обеим частям этого уравнения дифференциал $d(pV)$ находим потенциал Гиббса по отношению к переменным давления и температуры

$$d\Phi(p, V) = d(F + pV) = Vdp - SdT. \quad (3.35)$$

Когда на систему действуют, кроме механических сил (Vdp), и другие немеханические силы (электрические, магнитные и т.д.), то в (3.35) нужно добавить их работу $\delta A_{\text{немех}}$:

$$d\Phi = Vdp - SdT - \delta A_{\text{немех}}.$$

Отсюда следует, что убыль потенциала Гиббса при изотермо-изобарных процессах равна работе системы против действующих на нее немеханических сил. Применение преобразования Лежандра с дифференциалом $d(pV)$ к (3.31) приводит к еще одному потенциалу – *энтальпии* $H = E + pV$ относительно энтропии S и давления p :

$$dH(p, S) = Vdp + TdS. \quad (3.36)$$

Физический смысл энтальпии в том, что при изобарных процессах её изменение равно поглощенному количеству теплоты. По этой причине потенциал $H(p, S)$ называют еще тепловой функцией или теплосодержанием системы.

Следствием формул (3.34)-(3.36) являются равенства

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad (3.37.a)$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T; \quad S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p; \quad (3.37.б)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S; \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad (3.37.в)$$

которые совместно с (3.32) определяют основные термодинамические параметры системы при различных процессах. Первое в (3.37.а) играет особую роль в термодинамике и получило название *уравнение состояния*.

Все термодинамические потенциалы являются, во-первых, аддитивными и однозначными функциями состояния, во-вторых, их убыль при соответствующих условиях определяет работу против действующих на нее сил. Кроме того, с помощью основного термодинамического неравенства они позволяют для необратимых процессов установить общие критерии термодинамического равновесия и устойчивости систем.

Для сложных систем, состояние которых, кроме объема (давления), зависит от других внешних параметров $\Lambda(\lambda)$ полученные выражения для дифференциалов потенциалов усложняются за счет добавления в их правые части соответствующих слагаемых $\Lambda_j d\lambda_j$ (3.30).

3.5.2. Д и ф ф е р е н ц и а л ь н ы е с о о т н о ш е н и я термодинамики. У р а в н е н и я Г и б б с а - Г е л ь м г о л ь ц а . Поскольку (3.31), (3.34)-(3.36) представляют полный дифференциал соответствующих потенциалов, то приравнивая смешанные производные $\partial^2 E / \partial S \partial V = \partial^2 E / \partial V \partial S$, $\partial^2 F / \partial V \partial T = \partial^2 E / \partial T \partial V$, ..., получаем уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V &= - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S; & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; & \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S, \end{aligned} \quad (3.38)$$

которые носят название *дифференциальные соотношения термодинамики* (или перекрестные соотношения Максвелла). Справедливы и обращенные равенства, например:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p \text{ и т.д.}$$

Уравнения (3.38) связывают два свойства системы. В частности, первое из них определяет изменение температуры системы при ее адиабатическом расширении через изменение давления при изохорном подводе тепла. Установление подобных связей и составляет содержание метода термодинамических потенциалов.

Дифференциальные соотношения термодинамики позволяют не только сопоставлять макроскопические характеристики материальных систем, но и заменять исследование одного свойства изучением другого, связанного с ним. Это особенно важно, когда нужно уйти от неизмеряемых (или трудно измеряемых) величин, например, энтропии.

Метод дифференциальных соотношений термодинамики представляет собой общее и эффективное средство исследования конкретных свойств самых разнообразных систем. Общность обусловлена тем, что дифференциальные соотношения являются следствием основного уравнения термодинамики, выражающего такой универсальный принцип, как закон сохранения энергии. Чрезвычайно важным является и то, что дифференциальные соотношения термодинамики отражают глубокую внутреннюю связь между разнородными явлениями, отражают единство различных форм движения материи.

Кроме установленных соотношений между различными свойствами системы (3.38), существует и связь между термодинамическими потенциалами. Так, из определения свободной энергии ($F = E - TS$), энтальпии ($H = \Phi + TS$) и формул (3.37.а), (3.37.б) для S нетрудно получить уравнения

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad \left[\frac{\partial (F/T)}{T} \right]_V = -\frac{E}{T^2},$$

$$H = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p, \quad \left[\frac{\partial (\Phi/T)}{T} \right]_p = -\frac{H}{T^2},$$
(3.39)

именуемые *уравнениями Гиббса-Гельмгольца*. Они показывают, что при известных температурных зависимостях внутренней энергии (или энтальпии) системы могут быть найдены её свободная энергия (или потенциал Гиббса):

$$F = -T \int \frac{E(T)}{T^2} dT + \text{const} \cdot T, \quad \Phi = -T \int \frac{H(T)}{T^2} dT + \text{const} \cdot T \quad (3.40)$$

3.5.3. Потенциалы систем с переменным числом частиц. Энергия, энтропия и объем суть аддитивные функции. Поэтому основное термодинамическое равенство (3.31) может быть записано также для их удельных значений, отнесенных к единице массы или одной частицы:

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = T d\left(\frac{S}{N}\right) - p d\left(\frac{V}{N}\right),$$

где N – число частиц в системе. Это равенство не зависит от того, по какой причине изменяются удельные значения. Считая переменными, кроме E , S , V и число частиц, имеем

$$dE = T dS - p dV + \mu dN, \quad (3.41)$$

где обозначено

$$\mu = (E - TS + pV)/N. \quad (3.42)$$

Из (3.41) следует

$$\mu = -T \left(\partial S / \partial N \right)_{E,V}; \quad \mu = \left(\partial E / \partial N \right)_{S,V} \quad (3.43)$$

Последние равенства доказывает тождественность величины μ химическому (парциальному) потенциалу, входящему в большое каноническое распределение Гиббса. Формула (3.41) играет роль основного термодинамического равенства для систем с переменным числом частиц.

Если система неоднородная, то наряду с изменением общего числа частиц могут проходить процессы взаимопревращения частиц разного сорта. В этом случае в равенстве (3.41) вместо последнего слагаемого необходимо ввести сумму по всем сортам частиц $-\sum_k \mu_k dN_k$, где dN_k – изменение числа

частиц k -го сорта, а μ_k – соответствующий им химический потенциал. Такие же слагаемые входят в дифференциалы потенциалов F , Φ и H , в частности,

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (3.44)$$

Химический потенциал из этих выражений, очевидно, равен

$$\mu_k = \left(\frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{S,p}. \quad (3.45)$$

Таким образом, μ можно получить дифференцированием любого из термодинамических потенциалов по числу частиц. Однако в каждом случае он будет выражен через различные независимые переменные. Простой формулой определяется связь химического потенциала с потенциалом Гиббса (3.42)

$$\mu = \Phi / N. \quad (3.46)$$

При анализе систем с переменным числом частиц чаще всего используют такой термодинамический потенциал, дифференцирование которого по соответствующим переменным позволяет найти числа частиц в системе N_k каждого сорта. Чтобы его найти проведем преобразование Лежандра формулы (3.44)

$$d\Omega = d \left(F - \sum_k \mu_k N_k \right) = -SdT - pdV - \sum_k N_k d\mu_k. \quad (3.47)$$

Здесь функция

$$\Omega(T, V, \mu_k) = F - \sum_k \mu_k N_k = F - \sum_k \frac{\Phi}{N_k} \cdot N_k = F - \Phi = -pV, \quad (3.48)$$

Называется *большим термодинамическим потенциалом*. Его знание позволяет из (3.47) определить

$$N_k = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k}; \quad S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}; \quad p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}. \quad (3.49)$$

3.6. Термодинамические коэффициенты. Критерии устойчивости равновесия

3.6.1. Теплоемкости. Важную роль в термодинамике играет теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания тела на один градус

$$C = dQ/dT \quad (3.50)$$

С учетом первого начала термодинамики для простых систем она может быть представлена в виде

$$C = \frac{dE + p dV}{dT}.$$

Неудобство такого определения для теоретических расчетов состоит в том, что внутренняя энергия – потенциал по отношению объема и энтропии, которая не относится к непосредственно измеряемым величинам. Здесь следует представить E как функцию, например, объема и температуры

$$dE(V, T) = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT.$$

Тогда

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (3.51)$$

Откуда видно, что в общем случае теплоемкость является сложной функцией как физических свойств (через производные $(\partial E/\partial T)_V$ и $(\partial E/\partial V)_T$), состояния системы (через давление и производные), так и характера процесса.

Проиллюстрируем зависимость теплоемкости от характера процесса. При изохорном процессе ($V = \text{const}$)

$$C = C_V = \left(\partial E / \partial T \right)_V \quad (3.52)$$

Формула позволяет вычислить C_V любой однородной системы, если известна зависимость внутренней энергии от параметров системы. Теплоемкость в изотермическом процессе ($dT = 0$) бесконечно большая. Это означает, что количество тепла, подводимое к системе не расходуется на повышение температуры. В случае адиабатического процесса ($dQ = 0$) теплоемкость равна нулю ($C_S = 0$). Производная $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ имеет размерность давления. Она не обращается в нуль, если внутренняя энергия зависит от объема, иными словами, лишь в том случае, когда в системе действуют силы взаимодействия между частицами, из которых она состоит.

Для квазистатического процесса из основного термодинамического равенства следует

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

где использовано соответствующее перекрестное соотношение (3.38). Подставляя эту частную производную в (3.51), получаем обобщающую формулу вычисления теплоемкости системы при произвольных фиксированных параметрах:

$$C = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{dT}. \quad (3.53)$$

Например, теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (3.54)$$

В случае квазистатических процессов, используя в (3.50) равенство $dQ = TdS$ и дифференциалы внутренней энергии и энтальпии, соответственно, при постоянном объеме и давлении находим

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \quad C_V = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (3.55)$$

Выражения $\left(\partial S/\partial T\right)_V$ и $\left(\partial S/\partial T\right)_V$ представляют собой производные обобщенного параметра по сопряженной ему обобщенной силе $\left[\sim \partial \lambda_k/\partial \Lambda_k\right]$ и в дифференциальные соотношения не входят. Поэтому теплоемкости относятся к базовым параметрам термодинамики, их анализ нельзя свести к исследованию каких-либо других свойств вещества. Здесь приходится прибегать к данным непосредственного эксперимента и строить $C_p(T)$ и $C_V(T)$ в виде эмпирических формул.

3.6.2. Термические и упругие коэффициенты. Помимо теплоемкостей, свойства макроскопических систем описываются термическими и упругими коэффициентами. К группе первых принадлежат коэффициент теплового расширения α и термический коэффициент давления β

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (3.56)$$

к группе вторых – изотермическая γ_T и адиабатическая γ_S сжимаемости:

$$\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T; \quad \gamma_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad (3.57)$$

Существует связь между этими коэффициентами и теплоемкостями. Она легко устанавливается с помощью якобиана преобразования. Например,

$$\gamma_S/\gamma_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{D(V,S)}{D(p,S)} \cdot \frac{D(p,T)}{D(V,T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = C_V/C_p. \quad (3.58)$$

Преобразуем с помощью якобиана преобразования производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{D(p,V)}{D(T,V)} = \frac{D(p,V)}{D(p,T)} \cdot \frac{D(p,T)}{D(T,V)} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

После подстановки её в формулу (3.54) имеем

$$C_p = C_V - T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = C_V + \alpha^2 V \frac{T}{\gamma_T}. \quad (3.59)$$

Аналогичным образом можно получить и другие связи между термодинамическими параметрами.

3.6.3. Критерии устойчивости равновесия однородной системы. Пусть однородная система, находится в термостате с температурой T_0 под постоянным давлением p_0 . Общим условием устойчивости равновесия такой системы является минимум функции $R = E - T_0 S + p_0 V$ (3.28) (см. раздел 3.5.1) Это означает, что состояние системы в термостате при данных p_0 и T_0 с обобщенными координатами S и V устойчиво, если при небольшом спонтанном (изотермо-изобарным) изменении координат δS и δV функция R возрастает:

$$\delta R = \delta E - T_0 \delta S + p_0 \delta V > 0$$

Представим $\delta E(\delta S, \delta V)$ рядом до членов второго порядка малости $\delta E(\delta S, \delta V) = dE(\delta S, \delta V) + d^2 E(\delta S, \delta V)$

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V - T_0 \right] \delta S + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + p_0 \right] \delta V + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 \right\} + \dots > 0$$

Но $(\partial E / \partial S)_V = T$, $(\partial E / \partial V)_S = -p$ (3.32), и поскольку в равновесии температура и давление системы и термостат совпадают ($T = T_0$, $p = p_0$, необходимые условия равновесия) имеет место неравенство

$$\left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 \right\} > 0. \text{ Оно выполняется при двух}$$

условиях: достаточном для экстремума и необходимом для минимума функции R :

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0.$$

Так как температура положительная величина $T > 0$, то теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V > 0. \quad (3.60)$$

Первое условие перепишем через якобиан преобразования

$$\frac{D\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]}{D(S, V)} = -\frac{D(T, p)}{D(S, V)} > 0.$$

Переходя к переменным T и V , имеем

$$\frac{D(T, p)}{D(S, V)} = \frac{D(T, p)}{D(T, V)} \cdot \frac{D(T, V)}{D(S, V)} = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (3.61)$$

Увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Формулы (3.60) и (3.61) определяют условия устойчивости равновесного состояния в однородных системах. В силу неравенства (3.61) из формулы (3.59) следует

$$C_p > C_V > 0.$$

Положительность теплоемкостей означает, что внутренняя энергия и энтальпия – монотонно возрастающие функции температуры при постоянном объеме и давлении, соответственно.

3.7. Статистическое вычисление термодинамических величин

Функция состояний Z играет важную роль в статистической термодинамике: определяет как основные потенциалы, так и

термодинамические параметры. В разделе 3.1 получено выражение для внутренней энергии как функцию Z :

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(V, T).$$

Подставляя в определение свободной энергии F значение энтропии $S = E/T + k \ln Z$, находим

$$F = E - T \left(E/T + k \ln Z \right) = -kT \ln Z(V, T). \quad (3.62)$$

Отсюда следует статистические представления давления и энтропии (3.37.a)

$$p = - \left(\partial F / \partial V \right)_T = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(V, T), \quad (3.63)$$

$$S = - \left(\partial F / \partial T \right)_V = k \ln Z(V, T) + kT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(V, T). \quad (3.64)$$

Найдем статистическое выражение для потенциала Гиббса. В отличие от свободной энергии он является функцией давления – обобщенной силы Λ , а не объема – обобщенной координаты λ ($\delta \Phi = -S \delta T + V \delta p$). Поэтому при статистическом вычислении необходимо найти зависимость функции состояний $Z(p, T)$ от обобщенной силы (давления) как независимой переменной.

Рассмотрим в качестве примера идеальный газ в сосуде с подвижной стенкой (поршнем). Если в качестве независимой переменной брать объем, то роль системы выполняет газ в сосуде. Если же независимой переменной является действующая сила – внешнее давление, то подвижную стенку следует включить в состав системы. Теперь расширенную систему образуют N молекул газа и поршень. Состояние её характеризуется энергией и координатами молекул газа, а также положением и импульсом подвижной стенки.

Изменение давления смещает энергетические уровни системы:

$$\varepsilon_i(p) = \varepsilon_i + \left(\varepsilon_{\text{кин}} + \varepsilon_{\text{пот}} \right).$$

Выражение в скобках определяет энергию поршня. Работа, совершаемая над системой при изменении давления на δp , равна $\delta A = -V \delta p$, а потенциальная

энергия поршня – $\varepsilon_{\text{пот}} = pV$. Её положительный знак учитывает, что она относится к поршню. Пренебрегая его кинетической энергией, поскольку она создается лишь небольшим числом его молекул по сравнению с числом молекул в газе, получаем

$$\varepsilon_i(p) = \varepsilon_i + pV.$$

Для функции состояний расширенной системы имеем

$$Z(p, T) = \int \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i + pV}{kT}} \Omega(\varepsilon_i) dV, \quad (3.65)$$

где суммирование ведется по всем уровням системы (значение ε_i зависит от объема V), а интегрирование – по всему объему системы. Теперь в формуле (3.12) следует заменить E на $E + pV$. С учетом этих замечаний статистическое представление основного термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi = E + pV - TS = E + pV - T \left[\frac{E + pV}{T} + k \ln Z(p, T) \right] = -kT \ln Z(p, T). \quad (3.66)$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца (3.39) находим энтальпию

$$H = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{T} \right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(p, T). \quad (3.67)$$

Последние формулы показывают, что логарифм функции состояний определяет энергию в широком смысле: E и F – в случае переменной V , а Φ и H в случае переменной p . Поскольку в предыдущих рассуждениях не фигурировала конкретная природа системы, а также характер обобщенной силы, полученные соотношения остаются справедливыми для любой системы и при любой обобщенной силе. Значение функции (интеграла) состояний определяется молекулярными свойствами равновесной системы – возможными энергетическими состояниями и условиями взаимодействия с окружающей средой. Её знание позволяет провести статистические расчеты термодинамических потенциалов, параметров, теплоемкостей, термических и упругих коэффициентов.

Например, для равновесного идеального газа, используя его функцию состояний (2.42) и следуя указанному ранее алгоритму, определим его внутреннюю E и свободную F энергии, теплоемкость C_V , химический потенциал μ , уравнение состояния и энтропию S :

$$E = \frac{3}{2}NkT; \quad F = -NkT \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]; \quad C_V = \frac{3}{2}Nk;$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right]; \quad p = \frac{NkT}{V} = \frac{\nu RT}{V};$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln \frac{V}{N} + N \left[\frac{3}{2}k \ln kT + \frac{5}{2}k + kj \right]. \quad (3.68)$$

Рассмотрим вопрос о изотермическом смешивании разных газов с массами атомов m_1 и m_2 , которые в исходном состоянии характеризовались объемами V_1 и V_2 и числом частиц N_1 и N_2 . В процессе смешивания молекулы обеих порций газа начинают диффундировать, заполняя весь объем $V = V_1 + V_2$. Вычислим изменение энтропии при таком процессе. В начальный момент энтропии обеих порций газа были равны (3.68)

$$S_j^0 = kN_j \ln \frac{V_j}{N_j} + N_j f(T_j, m_j), \quad j = 1, 2$$

После смешивания каждый газ ведёт себя автономно, и энтропия изменяется в связи с увеличением объема:

$$S_j^0 = kN_j \ln \frac{V}{N_j} + N_j f(T_j, m_j), \quad j = 1, 2$$

Суммарное изменение энтропии при таком процесс определяется выражением

$$\begin{aligned} \Delta S &= (S_1 + S_2) - (S_1^0 + S_2^0) = kN_1 \ln \frac{V}{V_1} + kN_1 \ln \frac{V}{V_2} = \\ &= kN_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + kN_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} > 0. \end{aligned}$$

Таким образом, энтропия после смешивания увеличивается, процесс необратимый. Это понятно, так как для обратного разделения газов требуется затратить некоторую работу. Другой характер имеет процесс смешивания одинаковых газов, когда функция $f(T, m_1) = f(T, m_2) = f(T, m)$. Проведя аналогичные предыдущим рассуждения, легко доказать, что

$$\Delta S = kN_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \frac{N_1}{N_1 + N_2} + kN_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \frac{N_2}{N_1 + N_2} = 0,$$

и в этом случае процесс обратимый.

3.8. Третье начало термодинамики (теорема Нернста)

В 1906 г. на основе большого числа исследований многообразных свойств при температурах, близких к абсолютному нулю, В.Ф.Г. Нернстом был установлен новый закон – третье начало термодинамики. Согласно этому закону в авторской формулировке, изменение энтропии во всех процессах при абсолютном нуле равно нулю. Иными словами энтропия есть абсолютная постоянная, не зависящая ни от объема, ни от давления. Более узкой была формулировка М. Планка: энтропия идеально образованных кристаллов при абсолютном нуле равна нулю.

Этот закон особенно нуждается в статистическом обосновании, так как он, во-первых, не подкреплён таким богатым экспериментальным материалом, как первое и второе начала, а во-вторых, существуют системы, свойства которых не удовлетворяют третьему началу. Рассмотрим произвольную макроскопическую систему в состоянии статистического равновесия с энергией ε при весьма низких температурах. Пусть её возможные энергетические уровни образуют последовательность $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, где ε_0 – наименьшая возможная энергия (нормальный уровень), а $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ – возбужденные энергетические уровни. Считаем, что система удовлетворяет

каноническому распределению Гиббса (1.59), и запишем её функцию состояния при заданных T , V и N (1.60):

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(\Omega(\varepsilon_0) + \Omega(\varepsilon_1) e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}} + \Omega(\varepsilon_2) e^{-\frac{\Delta\varepsilon_2}{kT}} + \dots \right)$$

где $\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_j - \varepsilon_0$. Уровни энергии быстро сближаются с ростом возбуждения так, что уже при малых энергиях возбуждения расстояние между уровнями ничтожно мало. Если температура системы очень низка, а именно: $kT \ll \Delta\varepsilon_1$, то тепловые возбуждения недостаточны для того, чтобы система могла попасть в состояние ε_1 , она должна находиться в состоянии с наименьшей энергией ε_0 . Эти условия определяют функцию состояний и свободную энергию

$$Z \cong e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \Omega(\varepsilon_0); \quad F = kT \ln Z = \varepsilon_0 - kT \ln \Omega(\varepsilon_0).$$

Здесь ε_0 не зависит от температуры и является внутренней энергией равновесной системы $E = \varepsilon_0$. Отсюда находим энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln \Omega(E) \quad T \ll \Delta\varepsilon_1/T$$

Поскольку энергия системы точно определена, то тем самым заданы состояние системы и кратность вырождения. Поэтому энтропия при стремлении температуры системы к нулю является постоянной величиной:

$$S_{T \rightarrow 0} = \text{const.} \quad (3.69.a)$$

Это и есть содержание третьего начала термодинамики. Если кратность вырождения нормального уровня равна единице $\Omega(\varepsilon_0) = 1$, то приходим к формулировке Планка

$$S_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (3.69.b)$$

Теорема Нернста является следствием квантовой статистики, где существенное значение имеет дискретность состояний. Энергия невырожденной системы меняется непрерывным образом, и даже в весьма

малом интервале энергий $\Delta\varepsilon \sim kT$ существует изменяющееся бесконечно большое число возможных состояний Ω . Поэтому энтропия не может быть постоянной при любой как угодно низкой (но конечной) температуре. Однако при температуре, близкой к абсолютному нулю, практически все системы становятся вырожденными. По этой причине третье начало термодинамики рассматривается как общий закон для любых равновесных систем безотносительно к их агрегатному состоянию. Формула (3.69) справедлива в равной мере для твердых, жидких или газообразных веществ.

В жидкой фазе вблизи абсолютного нуля существует только гелий II. Все обычные газы при достаточном давлении конденсируются задолго до тех температур, при которых энтропия стремится к нулю. Существуют, однако, системы, которые можно условно считать газообразными при $T \rightarrow 0$, это прежде всего электронный газ в металле. Все же обычные вещества при достаточно низкой температуре переходят в твердое состояние.

Из теоремы Нернста следует, что любые теплоемкости системы ($\sim \partial S / \partial T$), коэффициент объемного расширения ($\sim (\partial V / \partial T)_p = -(\partial S / \partial p)_T$), термический коэффициент давления ($\sim (\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$) обращаются в нуль.

Часто третье начало термодинамики формулируют как недостижимость абсолютного нуля. Представим себе цикл Карно, у которого холодильник имеет температуру $T_1 = 0^\circ\text{K}$, и тогда, согласно (3.69), $\Delta S_1 = 0$. Для такой обратимой машины полное изменение энтропии в цикле равнялось бы её изменению на участке изотермического ($T = T_2$) подвода тепла (первый этап)

$$\Delta S = \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

Но, с другой стороны, в связи с обратимостью процесса суммарное изменение $\Delta S = 0$. Возникшее противоречие ($\Delta Q_2 \neq 0$) доказывает недостижимость нулевой изотермы $T_1 = 0^\circ\text{K}$. Данное положение, конечно, не запрещает

приближаться к $T = 0^\circ\text{K}$ сколь угодно близко. Следствия из теоремы Нернста относятся к непосредственно измеряемым величинам. Действительно, для ряда веществ при $T \rightarrow 0$ (алмаз, HCl , Cu и др.) экспериментальные результаты полностью подтвердили выводы теории. Однако, для большей части тел энтропия оказывается не равной нулю (или константе) при очень низких температурах. К ним относятся аморфные тела, сплавы, а также ряд химических соединений: CO , NO , и H_2O т.д. Объясняется это тем, что подобные системы при весьма низких температурах не являются равновесными. Из-за малости тепловой энергии возбуждения (большого времени релаксации) в них происходит очень длительный процесс, приближающий их к состоянию равновесия (метастабильное состояние).

3.9. Применения термодинамики

3.9.1. Охлаждение газа при необратимом адиабатическом расширении. Рассмотрим задачу получения низких температур путем сжижения газов. Для её решения необходимо уменьшить скорость теплового движения молекул газа и сблизить их. Последнее достигается сжатием газа с помощью компрессоров, а для понижения температуры газ заставляют совершать работу при адиабатическом расширении. Процесс может происходить как необратимо, так и обратимо. Здесь мы ограничимся анализом обратимого процесса расширения газов.

Вильям Томсон (лорд Кельвин) предложил и осуществил совместно с В. Джоулем следующий опыт. Была взята теплонепроницаемая ($\Delta Q = 0$) трубка, сделанная из самшита, с двумя скользящими поршнями и пробкой из прессованной ваты (рис. 3.3). Перемещая поршни, можно осуществить стационарное протекание газа сквозь пробку так, чтобы слева существовало постоянное давление p_1 , а справа – p_2 . Опыт заключается в измерении малого изменения температуры газа при продавливании его сквозь пробку.

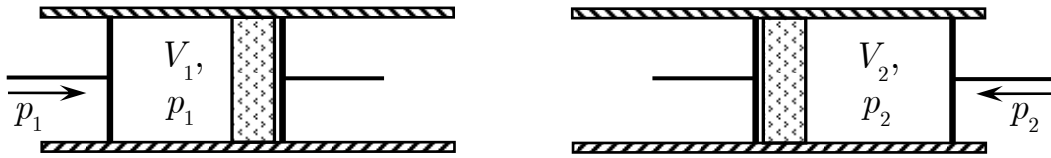


Рис. 3.3.

Из-за трения в перегородке скорость течения газа мала, и поток не является турбулентным, то есть газ по обе стороны перегородки однороден. Кинетическая энергия газа и потери на трение в пористой перегородке при малой скорости пренебрежимо малы ($\sim$ квадрату скорости). Работа, совершаемая над газом при продавливании сквозь пробку его объема V_1 при давлении p_1 , равна p_1V_1 . Справа от перегородки газ совершает работу при давлении p_2 , расширяясь до объема V_2 . Общее изменение работы во всей системе равно $p_1V_1 - p_2V_2$. Поскольку процесс адиабатический (система теплоизолирована, $\Delta Q = 0$), то из первого начала термодинамики ($\Delta E = E_2 - E_1 = -p_2V_2 + p_1V_1$) имеем

$$E_2 + p_2V_2 = E_1 + p_1V_1 = \text{const},$$

то есть процесс Джоуля-Томсона является изохэнтальпическим, проходит при постоянной энтальпии $H_1 = H_2$. Это дает нам возможность определить изменение температуры газа при его расширении с перепадом давления $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$. Процесс при небольших перепадах давления $\Delta p/p_1 \ll 1$ носит название дифференциальный эффект Джоуля-Томсона. В этом случае Δp и ΔT малы, и приращение $\Delta H(p, T)$ можно представить следующим образом

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

Из равенства $\Delta H = 0$ находим

$$\chi = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}.$$

С другой стороны, из выражения для дифференциала энтальпии ($dH = TdS + Vdp$) следует, что $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$, и

$$\chi = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{C_p} = -\frac{T\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T + V}{C_p}.$$

Таким образом, коэффициент Джоуля – Томсона оказывается равным

$$\chi = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T - V}{C_p}. \quad (3.70)$$

Входящая в формулу производная находится из уравнения состояния. Так, для идеальных газов ($pV = NkT$) $\chi = 0$. Объясняется это положение тем, что эффект Джоуля-Томсона отражает влияние сил взаимодействия между молекулами газа, а эти силы у идеальных газов не учитываются.

Иная картина наблюдается для газа Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V^2)(V + b) = NkT.$$

Дифференцируя это уравнение состояния по T при постоянном давлении, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{Nk(V - b)}{NkT - (2a/V^3)(V - b)^2}.$$

Считая газ не очень плотным и отбрасывая в последнем соотношении величины второго порядка малости по a и b , получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &\approx \frac{1}{T} \frac{V - b}{1 - 2a/NkTV} = \frac{1}{T} [V - b + 2a/NkT] \\ \chi &= \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T - V}{C_p} = \frac{V - b + 2a/NkT - V}{C_p} = \frac{2a/NkT - b}{C_p}. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Отсюда следует, что

а) изменение температуры не очень плотного газа при адиабатическом расширении зависит от соотношения величин a и b , которые оказывают противоположное влияние на знак эффекта;

б) если силы взаимодействия между молекулами велики, так что преобладает поправка на давление ($2a/NkT \gg b$), то $\chi > 0$ – газ охлаждается ($\Delta T < 0$, так как $\Delta p < 0$). (Положительный эффект Джоуля-Томсона).

в) если силы взаимодействия между молекулами малы ($a \rightarrow 0$), то наблюдается отрицательный эффект Джоуля-Томсона, $\chi < 0$, газ нагревается.

В первом случае ($b \rightarrow 0$) расширяющийся газ за весь процесс совершает работу $p_2 V_2 - p_1 V_1 > 0$ за счет убыли его внутренней энергии – газ охлаждается. Во втором случае ($a \rightarrow 0$) полная работа над газом $p_1 V_1 - p_2 V_2 > 0$ идет на увеличение его внутренней энергии – газ нагревается.

Так как $dH = Vdp + TdS = 0$, то $\left(\partial S / \partial p\right)_H = -V/T < 0$ и при $\Delta p < 0$ имеем $\Delta S > 0$, то есть переход газа к меньшему давлению осуществляется путём необратимого процесса с увеличением энтропии.

3.9.2. Термодинамика диэлектриков и магнетиков.
Раздел посвящен анализу свойств физических систем, на которые действуют еще и немеханические силы, связанные, например, с электрическим и/или магнитным полем. Здесь в выражения дифференциалов термодинамических потенциалов следует добавлять слагаемое, ответственное за работу указанных немеханических сил, например,

$$\delta E = -p\delta V + T\delta S + \Lambda\delta\lambda$$

Вопрос о внешнем параметре (λ) и внешней обобщенной силе (Λ) решается в каждом конкретном случае по-своему. Если речь идет о диэлектрике во внешнем электрическом поле, то напряженность последнего есть внешний

параметр. Удельная (на единицу объема) работа, совершаемая внешними электрическими силами, равна $\delta A_{\text{е}} = -\vec{P}\delta\vec{E}$, где $\vec{P}$ – вектор поляризации диэлектрика (дипольный момент единицы объема), $\delta\vec{E}$ – изменение средней электрической напряженности. В таком представлении работа учитывает не только изменение энергии диэлектрика в результате его поляризации, но и его потенциальную энергию в электрическом поле $U = (-\vec{P}\vec{E})$ при фиксированном $\vec{P}$. Тогда работа только на поляризацию будет равна

$$\delta A_{\text{р}} = \delta A_{\text{е}} - \delta U = \vec{E}\delta\vec{P}.$$

Таким образом, если в качестве переменной величины рассматривается вектор поляризации $\vec{P}$, то дифференциалы внутренней и свободной энергий определяются выражениями

$$dE = -pdV + TdS + \vec{E}d\vec{P}; \quad (3.72)$$

$$dF = -pdV - SdT + \vec{E}d\vec{P}. \quad (3.73)$$

Для расширенной системы (см. раздел 3.7, формулу (3.66), где роль независимой переменной исполняет напряженность электрического поля, дифференциалы потенциала Гиббса и энтальпии принимают вид

$$d\Phi = Vdp - SdT - \vec{P}d\vec{E}; \quad (3.74)$$

$$dH = Vdp + TdS - \vec{P}d\vec{E} \quad (3.75)$$

Последние слагаемые в дифференциалах потенциалов можно представить через индукцию $\vec{D}$, учитывая материальное уравнение $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$:

$$\vec{E}d\vec{P} = d\left(\frac{\vec{D} - \vec{E}}{4\pi}\right) = \frac{1}{4\pi}\vec{E}d\vec{D} - d\left(\frac{E^2}{8\pi^2}\right),$$

$$\vec{P}d\vec{E} = \frac{\vec{D} - \vec{E}}{4\pi}d\vec{E} = \frac{1}{4\pi}\vec{D}d\vec{E} - d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right).$$

Слагаемые $d(E^2/8\pi)$ представляют собой изменение энергии внешнего электрического поля при помещении в него диэлектрика. Предполагая

малость объема диэлектрика, этим изменением энергии можно пренебречь, что приводит к выражениям

$$\begin{aligned}
 dE &= -pdV + TdS + \frac{\vec{E}d\vec{D}}{4\pi}; \\
 dF &= -pdV - SdT + \frac{\vec{E}d\vec{D}}{4\pi}; \\
 d\Phi &= Vdp - SdT - \frac{\vec{D}d\vec{E}}{4\pi}; \\
 dH &= Vdp + TdS - \frac{\vec{D}d\vec{E}}{4\pi}.
 \end{aligned}
 \tag{3.76}$$

При замене электрических величин магнитными ($\vec{P} \rightarrow \vec{M}$, $\vec{E} \rightarrow \vec{H}$, $\vec{D} \rightarrow \vec{B}$) в формулах (3.72)-(3.76) приходим к дифференциалам потенциалов систем в магнитном поле. В частности, для потенциала Гиббса имеем:

$$d\Phi = Vdp - SdT - \vec{M}d\vec{H} \tag{3.77}$$

Эти выражения – основа термодинамики диэлектриков и магнетиков, они позволяют определить ряд электродинамических параметров и установить соотношения между различными свойствами.

С молекулярной точки зрения, внешнее электрическое поле изменяет значения уровней энергии системы. При бесконечно малом изменении напряженности $\delta\vec{E}$ энергия i -го уровня изменится на величину

$$\delta\varepsilon_i = -\Lambda_i\delta\lambda_i = \vec{P}_j\delta\vec{E},$$

где $\vec{P}_j$ представляет обобщенную силу, отвечающую обобщенной координате $\vec{E}$. Во внешнем поле энергия и вектор поляризации системы в j -ом состоянии приобретают значения

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_j &= \varepsilon_j(0) + \Delta\varepsilon_j(\vec{P}\delta\vec{E}), \\
 \vec{P}_j &= -\delta\varepsilon_j/\delta\vec{E} = -\delta(\Delta\varepsilon_j(\vec{E}))/\delta\vec{E}.
 \end{aligned}$$

Отсюда, учитывая $\delta E = \overline{\delta\varepsilon_j} = -\overline{\vec{P}}\delta\vec{E}$, находим среднее значение вектора поляризации

$$\begin{aligned}\bar{\vec{P}} &= \frac{\sum \vec{P}_j e^{-\varepsilon_j/kT} \Omega(\varepsilon_j)}{\sum e^{-\varepsilon_j/kT} \Omega(\varepsilon_j)} = \frac{\sum \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \vec{E}} e^{-\varepsilon_j/kT} \Omega(\varepsilon_j)}{\sum e^{-\varepsilon_j/kT} \Omega(\varepsilon_j)} = \\ &= kT \frac{\partial}{\partial \vec{E}} \ln \sum e^{-\varepsilon_j/kT} \Omega(\varepsilon_j) = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \vec{E}}.\end{aligned}\quad (3.78)$$

Производные по проекции $\vec{E}$ берутся при постоянных значениях температуры и других внешних параметров (например, давления). С другой стороны, этот результат можно получить, если учесть (3.74)

$$\vec{P} = -\partial \Phi / \partial \vec{E}, \quad (3.79)$$

связь потенциала Гиббса с функцией состояний (3.66). По аналогичному алгоритму находим вектор магнитной поляризации

$$\vec{M} = -\partial \Phi / \partial \vec{H}. \quad (3.80)$$

Из (3.77) для изотермического процесса следует перекрестное соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}} \right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial p} \right)_{\vec{H},T}, \quad (3.81)$$

где $\left(\partial V / \partial \mathcal{H} \right)_{p,T}$ – *объемная магнитострикция* – изменение объема тела под действием магнитного поля, $\left(\partial \vec{M} / \partial p \right)_{\vec{H},T}$ – изменение намагниченности с изменением давления при наличии внешнего магнитного поля ($\mathcal{H} \neq 0$) и называемое *магнитоупругим эффектом*, а при его отсутствии ($\mathcal{H} = 0$) – *пьезомагнитным эффектом*. Формула (3.81) определяет связь между этими эффектами.

Для диэлектриков в электрическом поле из (3.74) находим связь *электрострикции* $\left(\partial V / \partial \mathcal{E} \right)_{p,T}$ с *пьезоэлектрическим эффектом*:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{E}} \right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial p} \right)_{\mathcal{E},T} \quad (3.82)$$

Пластина, вырезанная из пьезоэлектрического кристалла и снабженная двумя электродами, под действием внешнего электрического поля испытывает деформацию, что вызывает в ней упругие колебания. И наоборот, механически возбужденная деформация вызывает на электродах пластинки электрические заряды. Пьезоэлектрические кристаллы находят широкое применение в радиотехнике, электро- и ультразвуке и во многих других областях науки и техники, где используется преобразование электрических колебаний в механические и наоборот.

Магнитное охлаждение было предложено Дебаем в 1926 г. для получения сверхнизких температур ($T < 1^\circ\text{K}$). Основу его составляет адиабатическое размагничивание большой группы парамагнитных солей (железо-алюминиевые квасцы). Явление изменения температуры при адиабатическом размагничивании называется *магнетокалорическим эффектом*.

Поскольку процесс адиабатический и в качестве переменных величин рассматриваются температура и напряженность магнитного поля, то

$$\Delta S(\mathcal{H}, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \Delta \mathcal{H} = 0$$

и

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \mathcal{H}} \right)_S = - \frac{T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = - \frac{T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T,$$

где $C_{\mathcal{H}} = T \left(\partial S / \partial T \right)_{\mathcal{H}}$ – теплоемкость при постоянном магнитном поле.

Здесь использовано перекрестное соотношение, вытекающее из (3.77) при изобарном процессе. Для парамагнетиков $\mathcal{M} = \alpha \mathcal{H}$, а их магнитная восприимчивость, согласно закону Кюри, обратно пропорциональна температуре $\alpha = C/T$ (C – постоянная Кюри, $C > 0$). Поэтому

$$\left(\partial \mathcal{M} / \partial T \right)_{\mathcal{H}, p} = -C\mathcal{H}/T^2, \text{ и}$$

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \mathcal{H}} \right)_S = - \frac{C \cdot \mathcal{H}}{C_{\mathcal{H}} \cdot T} > 0 \quad (3.83)$$

Следовательно, при размагничивании ($\Delta \mathcal{H} < 0$) температура понижается ($\Delta T < 0$). Предельно низкие температуры, которые получаются путем адиабатического размагничивания парамагнитных солей, определяются силами взаимодействия между электронными спинами. В настоящее время этим методом достигнута температура порядка 0,001 К. Для получения более низких температур следует использовать более слабые взаимодействия в рабочем веществе.

4. СТАТИСТИКА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ.

4.1. Модель кристаллического твердого тела. Уравнение движения атомов

Твердыми называются тела, отличающиеся постоянством формы и объема. Они делятся на кристаллические и аморфные. Последние характеризуются хаотическим распределением атомов (молекул). В кристаллах атомы (молекулы) расположены регулярно, что приводит к пространственной периодичности их свойств.

Основное энергетическое состояние твердого тела – это регулярное распределение атомов (кристалл), поэтому с термодинамической точки зрения аморфное тело всегда находится в некотором неравновесном (метастабильном) состоянии. В обычных условиях оно может поддерживаться сколь угодно долго.

Тепловые свойства твердых тел определяются главным образом характером движения микрочастиц (атомов, молекул, ионов). Движение электронов и ядер можно рассматривать независимо. Это обусловлено большим различием их масс, скоростей движения; по отношению к электронам ядра практически недвижимы (адиабатическое приближение).

Согласно современной теории кристаллов, структурные единицы (атомы или молекулы) находятся в узлах кристаллической решетки. Основу ее симметрии составляет пространственная периодичность – свойство решетки совмещаться сама с собой при параллельных переносах (трансляциях), поворотах и отражениях. Различают ортогональную, гексагональную, гранецентрированную и производные от них структуры решеток. Рентгенографические измерения показали, что расстояния между атомами в кристаллах весьма малы, они того же порядка (10^{-8} см), что и расстояния между атомами в молекулах. Расстояние между молекулами в кристаллах (построенных из молекул) всего в два-три раза больше внутримолекулярных

расстояний. Силы, связывающие между собой атомы или молекулы, почти полностью имеют электростатическую природу. Роль магнитных взаимодействий весьма незначительна. Действительно, энергия электростатического взаимодействия $U_e = e^2/a \approx 10^{-12}$ эрг (e – заряд электрона, a – межатомное расстояние), а магнитного – $U_m \sim \mu^2/a^3 \sim 10^{-16}$ эрг (наибольший магнитный момент μ того же порядка, что и электронный, и приближенно равен 10^{-20} эрг/гс).

В силу близкого расположения структурных единиц кристалла энергия взаимодействия между ними чрезвычайно велика, намного больше энергии теплового движения kT . По порядку величины она соответствует взаимодействию между атомами в молекуле. Поэтому кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу с огромным числом связанных атомов, как обратный предельный случай молекулярного газа (в газах энергия взаимодействия между частицами намного меньше kT). При такой ситуации единственным возможным видом движения связанных частиц в кристалле – их колебание около положений равновесия. Предполагается, что амплитуда колебаний весьма мала по сравнению с расстояниями между атомами. В этом случае потенциальная энергия колебаний является квадратичной функцией смещения и, согласно классической статистике, на каждую степень свободы колебательного движения приходится средняя энергия $\bar{\varepsilon} = kT$. Поскольку число колебательных степеней свободы у кристалла, содержащего N атомов, равно $(3N - 6) \cong 3N$, то внутренняя энергия кристалла и его молярная теплоемкость равны

$$E = N\bar{\varepsilon} = 3NkT, \quad C_V = \left(\partial E / \partial T\right)_V = 3Nk.$$

Последняя не зависит от температуры и индивидуальных свойств кристалла. Впервые такую особенность твердых тел выявили экспериментально П. Дюлонг и А. Пти (1819 г.). Закон Дюлонга и Пти точно описывает теплоемкость многих атомных кристаллов при высоких температурах.

Нарушение этого закона имеет место при низких температурах, когда становится неприемлем классический подход, используемый при выводе указанных выше формул.

Характер колебаний отдельного атома кристалла оказывается весьма сложным, и точное его описание представляет серьезные трудности. Один из приближенных методов заключается в том, что вместо индивидуальных колебаний частиц рассматривают их коллективное движение в пространственно упорядоченной системе. Такой подход оправдывается мощными силами связи: колебания одной частицы немедленно передаются соседям, и в кристалле возбуждается коллективное движение в форме упругой волны, охватывающей все частицы. Наглядное представление о характере теплового движения атомов в кристалле дает его одномерная (фиктивная) модель, а именно: цепочка из N атомов, расположенных вдоль линии на равных расстояниях a друг от друга. Пронумеруем атомы в цепочке от $j = 0$ до $j = N - 1$. При смещении j -го атома из положения равновесия u_j (вправо или влево) он будет испытывать силу отталкивания со стороны соседа, к которому приблизился, и притяжение со стороны другого соседа. Действие этих сил приведет к смещению $(j + 1)$ -го атома вправо на расстояние u_{j+1} , а $(j - 1)$ -го атома на расстояние u_{j-1} . Эти атомы будут действовать на следующих соседей: $(j + 2)$, $(j + 3)$, ..., $(j - 2)$, $(j - 3)$, ..., и в результате вся цепочка атомов придет в движение. Силы, действующие на j -ый атом со стороны s -го атома, пропорциональны их относительному смещению $F_j = -\alpha \sum_s \Delta u_{js} = -\alpha \sum_s (u_j - u_s)$. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с расстоянием, то можно учитывать только взаимодействия с ближайшими соседями. В этом приближении уравнение движения произвольного j -го атома ($m\ddot{u}_j = F_j$) принимает вид

$$m \frac{d^2 u_j}{dt^2} = \alpha [u_{j+1} + u_{j-1} - 2u_j]. \quad (4.1)$$

В качестве граничных условий будем считать, что крайние атомы ($j = 0, N - 1$) неподвижны:

$$u_0 = 0, \quad u_{N-1} = 0.$$

Для такого предположения нет оснований, но оно оправдано в виду статистического характера системы с большим числом N частиц, при котором ее свойства в равновесном состоянии не зависят от начальных и граничных условий.

4.2. Дисперсионное уравнение нормальных колебаний кристалла

Отклонение одного атома от положения равновесия приводит к появлению возмущения, которое распространяется вдоль цепочки, доходит до последнего атома (до границы), отражается и идет в противоположном направлении к другому концу цепочки, здесь оно вновь отражается и т.д. В результате возникают волны, бегущие в противоположных направлениях, наложение которых приводит к образованию стоячих волн. Поэтому решение уравнения (4.1) ищется в виде стоячей волны с круговой частотой ω и волновым числом q :

$$u_j = A \sin qx \cdot \sin(\omega t + \alpha) = A \sin(qaj) \cdot \sin(\omega t + \alpha). \quad (4.2)$$

где a – равновесное расстояние между атомами. Учитывая граничные условия $\sin[qa(N - 1)] = 0$, имеем

$$q_n = \frac{n\pi}{a(N - 1)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, (N - 1). \quad (4.3)$$

Таким образом, смещение u_j можно представить в виде суперпозиции волн

$$u_{jm} = A_n \sin(q_n aj) \cdot \sin(\omega_n t + \alpha):$$

$$u_j = \sum_{n=0}^{N-1} A_n \sin(q_n aj) \cdot \sin(\omega_n t + \alpha). \quad (4.4)$$

В теории твердого тела волны u_{jn} известны как *нормальные колебания* (их электродинамический аналог называют собственными волнами (колебаниями) системы). Вычисление правой части (4.1) для n -го нормального колебания дает

$$u_{(j+1)n} + u_{(j-1)n} - 2u_{jn} = A_n \sin(\omega_n t + \alpha) \left\{ \sin[q_n a(j+1)] + \sin[q_n a(j-1)] - 2 \sin[q_n a j] \right\} = -4A_n \sin(\omega_n t + \alpha) \sin q_n a j \cdot \sin^2 \frac{q_n a}{2} = -4u_{jn} \sin^2 \frac{q_n a}{2}.$$

Так как $m\ddot{u}_{jn} = -\omega_n^2 u_{jn}$, то из (4.1) следует *дисперсионное уравнение* нормальных колебаний:

$$\omega_n = 2\sqrt{\frac{\mathfrak{A}}{m}} \sin \frac{q_n a}{2}. \quad (4.5)$$

В цепочке из N атомов возможно появление стоячих волн с различными частотами ω_n ($n = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$). Этим частотам соответствует N волновых чисел (4.3) или различных длин волн $\lambda_n = 2\pi/q_n = 2(N-1)a/n$. При самой большой длине волны $n=1$ во всей цепочке укладывается одна полуволна. С ростом q от 0 до π/a частота нормальных колебаний увеличивается и при $q_m = \pi/a$ (минимальная длина волны $\lambda_{\min} = 2a$) достигает максимального значения $\omega_{\max} = 2\sqrt{\mathfrak{A}/m}$ (Рис. 4.1). Наглядную картину о формировании нормальных колебаний дает рис. 4.2, который

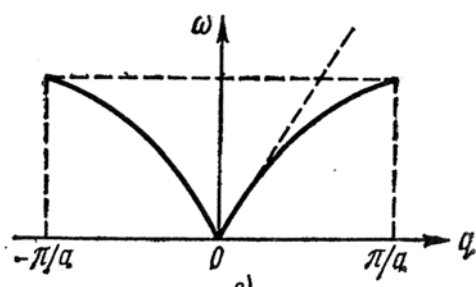


Рис. 4.1.

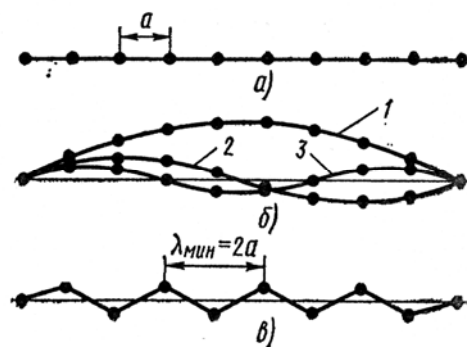


Рис. 4.2.

отражает поперечные смещения атомов линейной цепочки. Её можно трактовать как струну. При закрепленных концах цепочки основное колебание, отвечающее самой низкой частоте $\omega_{\min}$, соответствует стоячей волне с узлами на концах (рис. 4.2, б, кривая 1). Следующему колебанию отвечает волна с узлами не только на концах, но и на середине цепочки (кривая 2). Третьему колебанию, или, как говорят, третьей гармонике соответствует стоячая волна с двумя узлами, делящими цепочку на три равные части (кривая 3) и т.д. Очевидно, что самая короткая длина волны равна удвоенному расстоянию между атомами цепочки (рис. 4.2, в): $\lambda_{\min} = 2a$. При нормальных колебаниях все атомы цепочки колеблются с одинаковой частотой (ω_n зависит только от n , но не от номера j атома). Реальная траектория колебания j -го атома, а именно: его амплитуда колебания в текущий момент времени есть сумма амплитуд его смещений в каждом из нормальных колебаний.

Скорость распространения v_n возбуждаемой упругой волны n -ой моды

$$v_n = \omega_n / q_n = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \cdot \frac{\sin(q_n a/2)}{q_n} \quad (4.6)$$

оказывается функцией длины волны. В длинноволновом диапазоне, когда длина волны намного больше постоянной решетки ($\lambda \gg a$, $q_n a \ll 1$), очень большое число атомов колеблются синфазно. Поэтому атомная структура решетки (ее дискретность) не сказывается на ее свойствах. Кристалл в этом диапазоне ведет себя как сплошная упругая среда. И скорость распространения волн совпадает со скоростью упругих (звуковых) волн в сплошной среде

$$v_n(q_n a \ll 1) = a\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \lim_{q_n a \rightarrow 0} \frac{\sin(q_n a/2)}{(q_n a/2)} = a\sqrt{\frac{\kappa}{m}}. \quad (4.7)$$

Таким образом, коллективное движение связанных атомов в кристалле может быть описано через независимые нормальные колебания. Последние

обладают следующими характерными для дискретных структур свойствами:

1) частотный диапазон их существования ограничен максимальной частотой $\omega_{\max}$; для характерных параметров: постоянной решетки $a \simeq 10^{-10}$ м и скорости звука $v \sim 3 \cdot 10^3$ м/с $\omega_{\max} \approx 10^{13}$ с⁻¹; 2) скорость распространения волн зависит от частоты. Заметим, что в реальных трехмерных упругоизотропных кристаллах возбуждаются две поперечные и одна продольная упругие (звуковые) волны.

4.3. Кристалл как система линейных гармонических осцилляторов

Тепловое движение в трехмерном кристалле имеет такой же характер, что и в одномерной модели. Смещение одного атома из положения равновесия в решетке передается его ближайшим соседям в трех направлениях, поэтому в кристалле возникают упругие волны, распространяющиеся в трех направлениях. В результате их отражения от граней в кристалле установится система стоячих волн. Такая аналогия с одномерной моделью позволяет и в этом случае описать движение атомов через суперпозицию трехмерных нормальных колебаний. Функция состояния кристалла зависит от его энергии, которая состоит из потенциальной (U) и кинетической (T) энергии колебаний всех атомов $E = T + U$.

Вычислим сначала энергию одномерного кристалла. Выразим смещения атомов в нормальных колебаниях через обобщенные координаты $\eta_n = \sqrt{\frac{N-1}{2}} \cdot A_n \sin(\omega_n t + \alpha)$, которые обладают независимой друг от друга динамикой. Тогда смещение j -го атома (4.4) можно представить в виде

$$u_j = \sqrt{\frac{2}{N-1}} \cdot \sum_n \eta_n \sin q_n a j.$$

Энергия цепочки атомов равна

$$E = T + U = \frac{m}{2} \sum_{j=0}^{N-1} \dot{u}_j^2 + \frac{\mathfrak{a}}{2} \sum_{j=0}^{N-1} (u_{j+1} - u_j)^2,$$

где суммирование ведется по всем атомам цепочки. Подстановка $\dot{u}_j^2$ дает

$$T = \frac{m}{N-1} \sum_j \left(\sum_n \dot{\eta}_n \sin q_{naj} \right)^2 = \frac{m}{N-1} \sum_j \sum_n \sum_{n'} \dot{\eta}_n \dot{\eta}_{n'} \sin(q_n a j) \sin(q_{n'} a j).$$

После изменения порядка суммирования

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \sum_{n'} \dot{\eta}_n \dot{\eta}_{n'} \left[\frac{2}{N-1} \sum_j \sin(q_n a j) \sin(q_{n'} a j) \right].$$

В силу ортогональности синусов

$$\sum_j \sin(q_n a j) \sin(q_{n'} a j) = \begin{cases} 0, & n \neq n' \\ \frac{N-1}{2}, & n = n' \end{cases}$$

имеем

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \dot{\eta}_n^2.$$

Для определения потенциальной энергии вычислим

$$\begin{aligned} u_{j+1} - u_j &= \sqrt{\frac{2}{N-1}} \sum_n \eta_n \left\{ \sin[q_n a(j+1)] - \sin(q_n a j) \right\} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{N-1}} \sum_n \eta_n 2 \cos \left[q_n a \left(j + \frac{1}{2} \right) \right] \cdot \sin \frac{q_n a}{2} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{N-1}} \cdot \frac{m}{\mathfrak{a}} \sum_n \eta_n \omega_n \cos q_n a \left(j + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Поступая так же, как при вычислении кинетической энергии, с учетом ортогональности косинусов получаем

$$U = \frac{\mathfrak{a}}{2} \cdot \sum_j \sum_n \sum_{n'} \eta_n \eta_{n'} \omega_n \omega_{n'} \frac{2}{N-1} \cos \left[q_n a \left(j + \frac{1}{2} \right) \right] \cos \left[q_{n'} a \left(j + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{m}{2} \sum_n \omega_n^2 \eta_n^2.$$

Таким образом, полная энергия одномерного кристалла

$$E = \frac{m}{2} \sum_n \left(\dot{\eta}_n^2 + \omega_n^2 \eta_n^2 \right) \quad (4.8)$$

выражается квадратичной формой ($\sim \dot{\eta}_n^2, \eta_n^2$). Каждое слагаемое

$$\varepsilon_n = m(\dot{\eta}_n^2 + \omega_n^2 \eta_n^2)/2 \quad (4.9)$$

представляет энергию линейного гармонического осциллятора с массой, равной массе атома, колеблющегося с частотой ω_n . Энергия кристалла из N атомов, совершающих связанные колебания, оказывается равной энергии N независимых гармонических осцилляторов. В этом смысле *кристалл из N связанных атомов эквивалентен набору N независимых осцилляторов с частотами ω_n* . Вместо того, чтобы находить среднюю энергию сложной системы колеблющихся связанных атомов, можно ее определить из простой эквивалентной системы – набора независимых осцилляторов. Каждый осциллятор – одно из нормальных колебаний кристалла, в котором участвуют все атомы.

В квантовой механике энергия линейного осциллятора принимает дискретный ряд значений:

$$\varepsilon_n(s) = \hbar\omega_n \left(s_n + \frac{1}{2} \right), \quad s_n = 0, 1, 2, \dots, \infty, \quad (4.10)$$

где s_n – квантовое число, ω_n – классическая частота, связанная с постоянной упругой силы и массой атома. Энергетический спектр осциллятора состоит из совокупностей дискретных уровней, отстоящих друг от друга на величину $\hbar\omega_n$. *Минимальная порция (квант) энергии $\varepsilon_\phi = \hbar\omega_n = h\nu_n$* , которую может поглотить (испустить) кристалл при тепловых колебаниях, называется *фононом*. В таких процессах происходит переход возбуждаемого нормального колебания с данного уровня на ближайший соседний. Поле упругих волн можно трактовать как газ, образованный квантами нормальных колебаний решетки – фононами, обладающими энергией $\varepsilon_\phi = \hbar\omega_n$ и импульсом $p_\phi = \hbar\omega_n/v = \hbar q_n = h/\lambda_n$. Иными словами, нагретый кристалл можно уподобить ящику, заполненному фононным газом.

4.4. Статистическая сумма и энергия кристалла (в гармоническом приближении)

Уровни энергии всего кристалла совпадают с уровнями энергии набора $3N$ независимых гармонических осцилляторов. Общая энергия есть сумма слагаемых вида (4.10), где n принимает значения $n = 1, 2, \dots, 3N$. Если U_0 – потенциальная энергия кристалла в равновесном состоянии, то энергия колебаний всех осцилляторов кристалла в соответствующих состояниях $s_1, s_2, \dots, s_{3N}$ равна:

$$E_{s_1, s_2, s_3, \dots, s_{3N}} = U_0 + \sum_{n=1}^{3N} h\nu_n \left(s_n + \frac{1}{2} \right) = E_0 + \sum_{n=1}^{3N} h\nu_n s_n, \quad (4.11)$$

где $E_0 = U_0 + \sum_{n=1}^{3N} h\nu_n / 2$ – есть энергия нулевых колебаний. Состояние каждого осциллятора (n -ой моды нормальных колебаний) определяется полным набором целых чисел. Сумма по всем этим состояниям в ансамбле осцилляторов дает функцию состояний кристалла

$$Z = \sum_{s_1=0}^{\infty} \sum_{s_2=0}^{\infty} \dots \sum_{s_{3N}=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{s_1, s_2, \dots, s_{3N}}}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{n=1}^{3N} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_n s}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{n=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_n/kT}};$$

$$\ln Z = -E_0/kT - \sum_{n=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-h\nu_n/kT} \right). \quad (4.12)$$

Отсюда легко найти свободную и внутреннюю энергии

$$F = -kT \ln Z = E_0 + kT \sum_{n=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-h\nu_n/kT} \right), \quad (4.13)$$

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = E_0 + \sum_{n=1}^{3N} \frac{h\nu_n}{e^{h\nu_n/kT} - 1}. \quad (4.14)$$

Каждое слагаемое в сумме имеет смысл средней энергии осциллятора n -ой моды

$$\bar{\varepsilon}_n = h\nu_n \cdot f(h\nu_n). \quad (4.15)$$

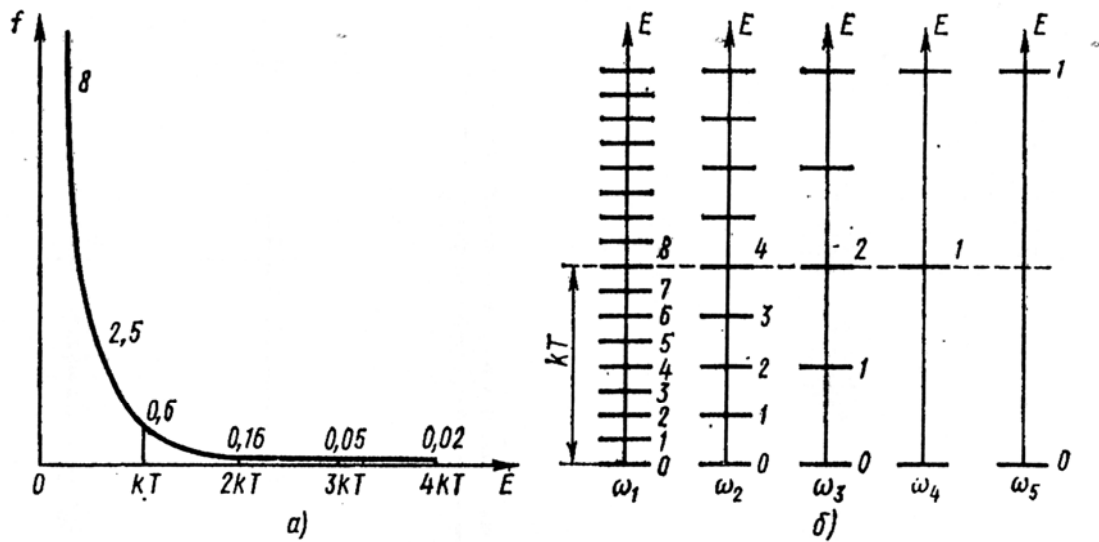


Рис. 4.3

Функция

$$f(h\nu_n) = \left(e^{h\nu_n/kT} - 1 \right)^{-1} \quad (4.16)$$

определяет среднее число фононов (распределение Бозе-Эйнштейна). От тепловой энергии kT зависит число возбуждаемых фононов данной частоты $h\nu_n$.

При температуре T в решетке возбуждаются все нормальные колебания вплоть до колебания с энергией $h\nu_n \simeq kT$, колебания с энергией $h\nu_n > kT$ практически не возбуждаются (Рис. 4.3,а). На рис. 4.3,б горизонтальными черточками отмечены энергетические спектры нормальных колебаний, имеющие частоты

$$\nu_n^{(1)} = kT/8h, \nu_n^{(2)} = kT/4h, \nu_n^{(3)} = kT/2h, \nu_n^{(4)} = kT/h, \nu_n^{(5)} = 2kT/h.$$

Видно, что колебание $\nu_n^{(1)}$ возбуждено до 8-го уровня, $\nu_n^{(2)}$ — до 4-го, ..., а $\nu_n^{(5)}$ вообще не возбуждается при данной температуре.

К сожалению, приведенные формулы, кроме качественных оценок свойств кристалла, не позволяют делать количественные расчеты. Трудности заключаются в том, что частоты ν_n остаются неизвестными, их определение для обобщающей модели кристалла — ключ к построению его статистико-

механической теории. В принципе для отдельных тел ν_n можно определить из дисперсионного уравнения с учетом силовых постоянных. Недостаток такого подхода в том, что, во-первых, силовые параметры для большинства реальных кристаллов измерены с большой погрешностью, с другой стороны, в необходимости проводить численные расчеты для каждого отдельного кристалла. Таким образом, теряется простота и общность результатов статистической термодинамики, фундаментальность которой основана на едином наборе обобщающих уравнений.

Модель Эйнштейна. В общем случае при определении спектра нормальных колебаний произвольных систем использовались упрощающие модели. Согласно приближенной модели Эйнштейна, каждый атом, колеблющийся в узле кристаллической решетки, отождествлялся с квантовым осциллятором, имеющим три степени свободы. В кристалле с атомами одного сорта все атомы совершенно равноправны и *колеблются независимо друг от друга с одинаковой частотой ν_E* . В этом случае энергия линейного гармонического осциллятора равна $\varepsilon = h\nu_E \left(s + 1/2 \right)$, а его функция состояния

$$z = \sum_s e^{-\frac{h\nu_E(s+1/2)}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_E}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_E}{2kT}}}.$$

Средняя энергия колебательного движения атома с одной степенью свободы и кристалла из N атомов равны

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z = \frac{h\nu_E}{2} + \frac{h\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1} \quad (4.17)$$

$$E = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu_E}{2} + \frac{3Nh\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1}. \quad (4.18)$$

Непосредственно дифференцируя (4.18), получаем формулу Эйнштейна

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3NK \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_E/kT}}{\left(e^{h\nu_E/kT} - 1 \right)^2}. \quad (4.19)$$

При высоких температурах ($h\nu_E \ll kT$) значение теплоемкости соответствует закону Дюлонга и Пти $C_V = 3NK$; а при низких температурах ($h\nu_E \gg kT$)

$$C_V \simeq 3NK \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 e^{-h\nu_E/kT}$$

уменьшается экспоненциально. Хотя модель Эйнштейна сильно упрощает реальную ситуацию в кристалле, формула (4.19) хорошо описывает экспериментальные данные. Серьезные расхождения наблюдаются лишь при очень низких температурах. В эксперименте, уменьшение теплоемкости происходит по закону T^3 .

4.5. Теория теплоемкости Дебая

4.5.1. Спектральная плотность нормальных колебаний. Исключительно плодотворным оказывается подход, при котором сумма в (4.13)-(4.14) заменяется интегралом. Вводится *функция распределения частот (спектральная плотность)* $g(\nu)$ так, что $g(\nu)d\nu$ равняется числу мод, частоты которых лежат в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Поскольку полное число мод равно $3N$, условие нормировки имеет вид

$$\int_0^{\infty} g(\nu)d\nu = 3N. \quad (4.20)$$

При таком определении $g(\nu)$ следует представить все суммы от частотно зависимых слагаемых, например, (4.13), (4.14), интегралом с весовой функцией

$$\sum_n f(\nu_n) = \int_0^{\infty} g(\nu)f(\nu)d\nu. \quad (4.21)$$

Задача сводится к нахождению спектральной плотности нормальных колебаний

Она легко решается в *модели П.Дебая*. Эта модель предполагает, что частоты нормальных колебаний кристалла распределены так же, как частоты изотропной упругой непрерывной среды, а не системы отдельных частиц.

Такое допущение хорошо выполняется в длинноволновом диапазоне, когда в колебаниях участвуют одновременно (синфазно) много атомов, и дискретный характер среды не учитывается. Такой вывод непосредственно вытекает из анализа дисперсионного уравнения (4.5)-(4.7). Иная ситуация возникает в области высоких частот, где скорость распространения волны зависит от частоты. Кроме того, дискретный характер структуры кристалла ограничивает число колебаний: волны, длина которых меньше межатомных расстояний ($\lambda < a$), не возбуждаются. Последнее затруднение легко снимается введением обрезающей частоты, выше которой не существуют колебания; однако наличие дисперсии скорости их распространения при высоких частотах в модели Дебая игнорируется.

Предположим, что твердое тело имеет форму куба с ребром $L = aN$. Поскольку кристалл отождествляется с упругой непрерывной средой, то в нем возбуждаются только волны, половина длины которых укладывается целое число раз между гранями куба ($n\lambda / 2 = aN = L$), т.е. с проекциями волнового вектора

$$q_x = \frac{\pi n_x}{aN}, \quad q_y = \frac{\pi n_y}{aN}, \quad q_z = \frac{\pi n_z}{aN}, \quad n_j = 1, 2, \dots, N$$

и частотами

$$\omega_{n_x, n_y, n_z} = a \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} = a \sqrt{\frac{\kappa}{m}} q.$$

Разность между соседними проекциями волнового вектора $\Delta q_0 = q_j(n_j + 1) - q_j(n_j) = \pi / aN$. Число нормальных колебаний в интервале соответствующих проекций волнового вектора Δq_j и общее число осцилляторов в трехмерной структуре будут равны

$$\Delta n_j = \Delta q_j / \Delta q_0 = \frac{aN}{\pi} \Delta q_j,$$

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{(aN)^3}{\pi^3} \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z.$$

Для непрерывного спектра частот (модель сплошной среды!) элемент объема в пространстве волновых чисел запишем в сферической системе координат с учетом, что все они находятся в положительном октанте ($\Delta q_j > 0$, $\Delta n_j > 0$):

$$g(q)dq = \frac{(aN)^3}{\pi^3} 4\pi q^2 dq = \frac{4\pi V}{8\pi^3} q^2 dq. \quad (4.22)$$

В трехмерной среде возбуждаются три волны упругих колебаний, одна из которых является продольной, а две – поперечными:

$$g(\nu)d\nu = g_l(\nu)d\nu + 2g_t(\nu)d\nu.$$

где $g_l(\nu)$ и $g_t(\nu)$ – функции распределения частот продольных и поперечных колебаний, соответственно. Волновые числа связаны с фазовыми скоростями (v_l , v_t) и частотой соотношениями $q_t v_t = q_l v_l = 2\pi\nu$. После замены в (4.22) q на ν находим

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu^2 d\nu.$$

Чтобы в модели Дебая ввести ограничение на частотный диапазон возбуждаемых нормальных колебаний ($\nu \leq \nu_{\max}$), воспользуемся условием нормировки (4.20) в виде

$$3N = \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu_{\max}^3,$$

откуда следует

$$\nu_{\max}^3 = \left[\frac{9N}{4\pi V} \cdot \frac{v_l^3 v_t^3}{2v_l^3 + v_t^3} \right]^{1/3} \quad (4.23)$$

и функция распределения частот нормальных колебаний

$$g(\nu) = \begin{cases} 4\pi V \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu^2 = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \nu^2, & \nu \leq \nu_{\max}; \\ 0, & \nu > \nu_{\max}. \end{cases} \quad (4.24)$$

Наибольшая (предельная) частота $\nu_{\max}$ зависит только от измеряемых на опыте скоростей звука и пропорциональна плотности кристалла. Введение «усеченной» спектральной функции определяет термодинамические функции (параметры), которые в предельных случаях низких и высоких температур совпадают с экспериментальными данными с высокой точностью, а в области промежуточных температур имеют характер интерполяционных формул. Критерием высоких и низких температур является *характеристическая температура Дебая*:

$$h\nu_{\max} = k\theta_D \quad (4.25)$$

Если принять, что скорость звуковых волн находится вблизи 10^5 см/с, а плотность $N/V = 10^{23}$ атомов/см³, то частота $\nu_{\max}$ имеет порядок $10^{12} \div 10^{13}$ с⁻¹, а температура Дебая заключена в пределах от 50 до 500°K.

При температурах Дебая в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, поэтому с дальнейшим повышением температуры ($T > \theta_D$) новые нормальные колебания не возбуждаются. Действие температуры в этом случае сводится к увеличению степени возбуждения возрастанию средней энергии каждого из существующих нормальных колебаний. Температуры $T > \theta_D$ принято называть высокими, а $T \ll \theta_D$ – низкими. Характеристическая температура Дебая тем больше, чем больше плотность кристалла и меньше масса атома. Она особенно велика у весьма твердых кристаллов, построенных из легких атомов, например, у бериллия (Be) – 1000°K, и у алмаза (C) – 1860°K.

4.5.2. Потенциал, энтропия и теплоемкость кристалла. В качестве начального уровня энергии примем $U_0 = 0$. Подставляя функцию распределения частот по Дебаю (4.24) в общее выражение (4.21), для функции состояний (4.12) имеем

$$\begin{aligned}\ln Z &= \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \left[\ln \left(\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right) \right] \nu^2 d\nu = \\ &= -\frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^3}{2kT} d\nu - \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu,\end{aligned}$$

или в переменных $x = h\nu / kT$

$$\ln Z = -\frac{9N\theta_D}{8T} - 9N \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (4.26)$$

Аналитическое представление интеграла возможно только в случае низких и высоких температур. При $T \ll \theta_D$ предел в интеграле заменяется на бесконечность, поскольку подынтегральная функция весьма мала при больших значениях аргумента

$$\begin{aligned}\int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &= -\frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45}; \\ \ln Z &= -\frac{9N\theta_D}{8T} + \frac{\pi^4}{5} N \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3.\end{aligned} \quad (4.27a)$$

При высоких температурах ($T \gg \theta_D$, $x \ll 1$) используя асимптотику $\ln(1 - e^{-x}) \simeq \ln(x)$ имеем

$$\begin{aligned}\int_0^{\theta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &= \int_0^{\theta_D/T} x^2 \ln x dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \ln \frac{\theta_D}{T} - \frac{1}{9} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3, \\ \ln Z &= -\frac{9N\theta_D}{8T} - 3N \ln \frac{\theta_D}{T} + N.\end{aligned} \quad (4.27б)$$

Эти формулы позволяют находить и свободную энергию $F = -kT \ln Z$ при высоких и низких температурах:

$$F = 9Nk\theta_D / 8 - \frac{\pi^4}{5} NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad \text{при } T \ll \theta_D; \quad (4.28a)$$

$$F = -NkT - 3NkT \ln(T / \theta_D), \quad \text{при } T \gg \theta_D. \quad (4.28б)$$

Здесь зависимость свободной энергии от объема выражается через характеристическую температуру Дебая $\theta_D(N/V)$. Поэтому уравнение состояния кристалла имеет вид (для высоких температур)

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{3NkT}{\theta_D} \cdot \frac{\partial \theta_D}{\partial V}. \quad (4.29)$$

Давление оказывается зависящим от производной $\partial \theta_D / \partial V$, а последняя не может быть вычислена теоретически или определена из простых экспериментов. Поэтому уравнение состояния в теории твердого тела не имеет практического значения.

Учитывая, что $S = -(\partial F / \partial T)_V$, энтропия при низких и высоких температурах оказывается равной

$$S = \frac{4\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad \text{при } T \ll \theta_D; \quad (4.30a)$$

$$S = 3Nk \ln(T / \theta_D) + 4Nk, \quad \text{при } T \gg \theta_D. \quad (4.30б)$$

Следуя алгоритму вычисления $\ln Z$, определим внутреннюю энергию, исходя из (4.14), (4.21):

$$E = E_0 + 9Nk\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (4.31)$$

В области высоких температур ($T \gg \theta_D$):

$$E = E_0 + 3NkT = 9Nk\theta_D / 8 + 3NkT \cong 3NkT. \quad (4.32a)$$

а теплоемкость совпадает с классическим значением $C_V = 3Nk$. Интеграл после замены его предела на бесконечность ($\theta_D / T \approx \infty$) равен $\pi^4 / 15$, а внутренняя энергия и теплоемкость при *низких температурах* определяются выражениями

$$E = E_0 + \frac{3\pi^4}{5} Nk\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4; \quad (4.32б)$$

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \sim T^3. \quad (4.33)$$

Последняя формула носит название *закона Дебая*. Зависимость энергии кристалла в низкотемпературной области ($E \sim T^4$) обусловлена следующими двумя механизмами:

1. Увеличивается средняя энергия нормального колебания. Поскольку при энергии kT возбуждаются в основном фононы с энергией $h\nu < kT$, то

$$\bar{\varepsilon} = h\nu \left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^{-1} \approx kT,$$

т.е. происходит увеличение степени возбуждения нормального колебания, которое и объясняет рост средней энергии, пропорциональный температуре.

2. С повышением температуры возбуждаются новые нормальные колебания с более высокими частотами. Вычислим их число, считая, что при T возбуждаются все колебания вплоть до частоты $\nu \simeq kT / h$, т.е.

$$\sim \int_0^{kT/h} g(\nu) d\nu \sim \int_0^{kT/h} \nu^2 d\nu \sim T^3,$$

число возбужденных нормальных колебаний растет пропорционально кубу температуры.

Замена предела интеграла (4.31) на бесконечность имеет важный физический смысл. При $T \ll \theta_D$ в кристалле возбуждены только колебания с малыми частотами ν (существенно малые x). При больших частотах (больших x) подинтегральная функция обращается в нуль ($\sim e^{-x}$) и соответствующие частоты практически не вносят никакого вклада как в энергию E , так и в значение функции состояний ($\ln Z$). Это оправдывает приближение Дебая – замену дискретного кристалла сплошной упругой средой, в которой возбуждены колебания с малыми частотами.

В области высоких температур ($T \gg \theta_D$) новые нормальные колебания не возбуждаются, поэтому действие температуры сводится только к увеличению средней энергии каждого осциллятора, и энергия всего кристалла

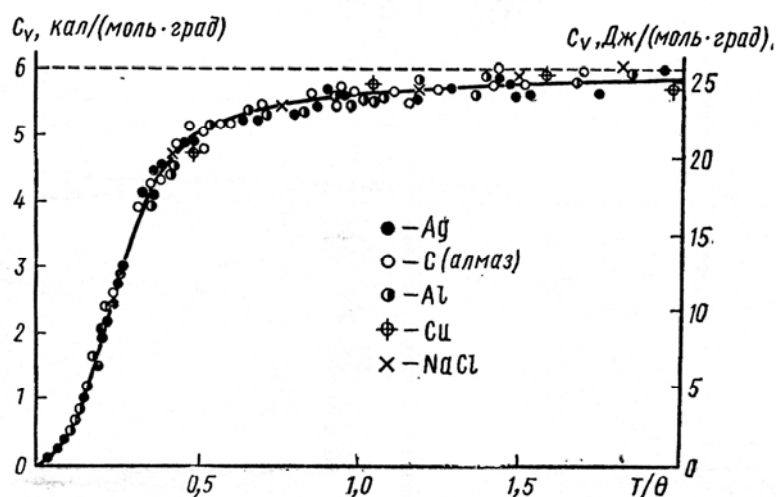


Рис. 4.4

растет пропорционально температуре ($E \sim T$). На рис. 4.4 показана характерная зависимость $C_V(T)$, которая следует из теории Дебая и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для большинства кристаллов.

Приведенная теория теплоемкости справедлива, когда единственной причиной зависимости внутренней энергии от температуры являются колебания атома в решетке. При наличии других факторов, например, фазовых переходов или «свободных» электронов в металлах, следует рассматривать дополнительные вклады в теплоемкость. В частности, для молекулярных кристаллов нельзя пренебрегать внутренней структурой молекулы, энергией движения составляющих ее атомов. В этих случаях расчеты проводятся по следующей схеме. Пренебрегая взаимодействием внутреннего движения с движением молекулы как целого, представляют полную энергию в виде

$$E = E_{grid} + E_{in}$$

где E_{in} – средняя внутренняя энергия молекул (например, вращательная, колебательная), E_{grid} – средняя энергия колебаний решетки, рассмотренная выше. Соответственно, теплоемкость кристалла можно представить в виде

$$C_V = C_V^{grid} + C_V^{in}$$

Вклад от внутренней энергии молекул имеет существенное значение при высоких температурах.

4.5.3. Теплоемкость электронного газа. В металлах помимо атомов и ионов, образующих решетку, имеются свободные электроны, число которых в единице объема примерно такое же, как и число атомов. Поэтому теплоемкость металла состоит из теплоемкости решетки и электронного газа

$$C_V = C_V^{grid} + C_V^e$$

Для невырожденного электронного газа (высокие температуры) каждый электрон (три степени свободы поступательного движения) имеет среднюю энергию $3kT / 2$, а энергия одного моля газа равна $3NkT / 2$, его молярная теплоемкость $C_V^e = 3Nk / 2$ сравнима с теплоемкостью решетки при высоких температурах

$$C_V = 3Nk + 3Nk / 2.$$

В действительности, теплоемкость металла здесь определяется законом Дюлонга и Пти ($C_V = 3Nk$), что свидетельствует об отсутствии заметного вклада электронов в теплоемкость металла. Это обстоятельство, непонятное с точки зрения классической теории, нашло естественное объяснение в квантовой теории.

Электронный газ в металлах является вырожденным и описывается распределением Ферми-Дирака. Тепловому возбуждению подвергаются не все электроны, а лишь незначительная их часть ΔN , располагающаяся непосредственно вблизи уровня Ферми $\Delta N \simeq NkT / E_F$. Например, для меди ($E_F = 7 \text{ eV}$) при $T = 300^\circ \text{ K}$ $\Delta N / N \simeq 0.002$. Естественно, такое количество электронов не может внести существенный вклад во внутреннюю энергию кристалла.

Иная ситуация возникает при низких температурах, особенно вблизи абсолютного нуля. Здесь решетчатая теплоемкость падает пропорционально T^3 , и основное значение в тепловых свойствах металла приобретает C^e , которая уменьшается с понижением температуры значительно медленнее ($\sim T$).

4.6. Электронный газ в металлах

4.6.1. Модель свободных электронов. Металлы – тела, которые, кроме характерного блеска и пластичности, обладают высокой тепло- и электропроводностью. Это заставляет предположить, что металлы содержат большое число высокоподвижных электронов, которые не связаны ни с какими атомами, свободно перемещаются по всему кристаллу. На языке квантовой теории можно говорить о том, что волновая функция данного электрона «размазана» в пространстве, а не локализована вблизи какого-то атома. Одно из наиболее успешных приближений в теории металлов – *модель свободных электронов*. Предполагается, что металл состоит из решетки ионных остовов (структурных единиц), каждый из которых имеет ядро с оболочкой из сильно связанных электронов и большого числа практически независимых электронов. Последние обычно считают полностью свободными, а металл – «ящиком», содержащим их. Совокупность свободных электронов называют электронным газом. Теория кристаллов, построенная на указанной модели, хорошо объясняет их электрические и магнитные свойства, термомагнитные, гальваномагнитные явления (эффект Холла, термоэлектронную эмиссию и др.).

4.6.2. Обобществление электронов легко понять на следующем идеализированном примере. Рассмотрим два изолированных атома натрия (Na), у которого уровни энергии $1s$, $2s$, $2p$ полностью укомплектованы электронами, а уровень $3s$ укомплектован наполовину. (Рис. 4.5, а) Атомы отделены друг от друга потенциальным барьером толщиной $r \gg a$. Высота барьеров для электронов, находящихся на различных уровнях, различна. При сближении атомов (медленным однородным сжатием без нарушения симметрии) взаимодействие между ними растет и при $r = a$ достигает значений, характерных для кристалла (Рис. 4.5, б). Потенциальные кривые, отделяющие соседние атомы (пунктир), частично налагаются друг на друга и дают результирующие кривые, проходящие существенно ниже нулевого

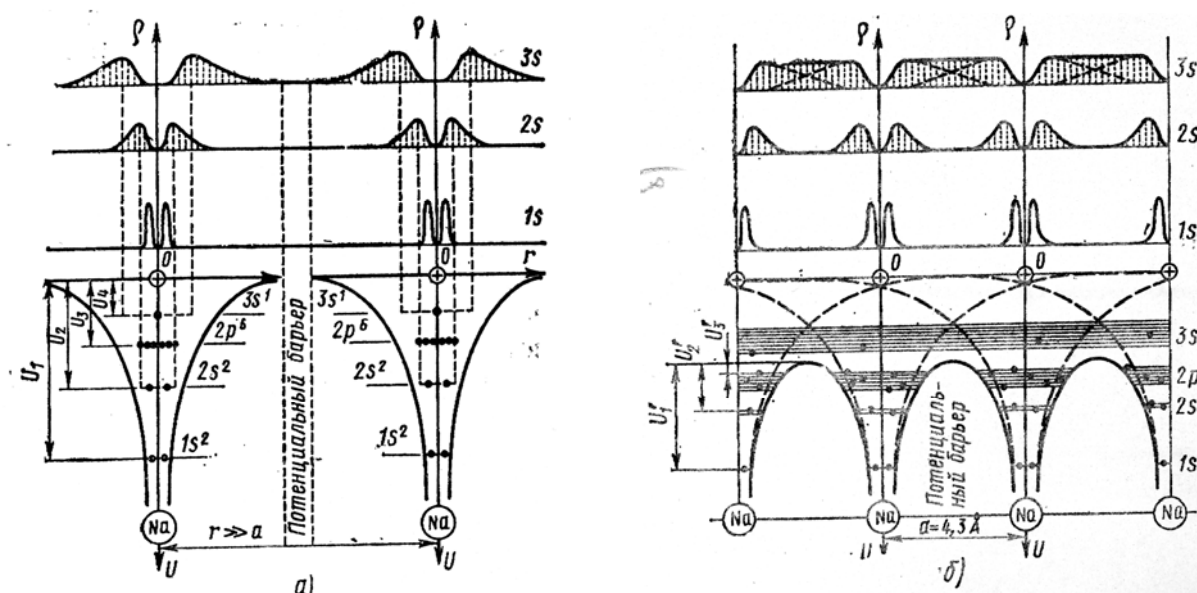


Рис. 4.5

уровня изолированного атома. Таким образом, сближение атомов, во-первых, уменьшает потенциальный барьер до значения постоянной решетки a , во-вторых, понижает его высоту. Появляется возможность для электронов (в основном, валентных) беспрепятственного перемещения по всему металлу.

4.6.3. Обоснование модели свободных электронов. Ни один электрон в металле не является независимым: они взаимодействуют друг с другом и с ионными остовами через интенсивные кулоновские силы. Тем не менее, существуют факторы, которые позволяют рассматривать обобществленные электроны как свободные. Во-первых, в среднем в пределах большого объема заряды ионов компенсируют заряды электронов. Электроны двигаются как бы на фоне положительного заряда, который нейтрализует их заряд. Во-вторых, при движении электрона в «море» себе подобных частиц его потенциал экранируется другими электронами. Это резко уменьшает область, в которой взаимодействие двух электронов играет существенную роль. В-третьих, из квантовой механики следует, что при наличии идеального периодического потенциала электроны не испытывают никакого сопротивления при движении. Сказанное объясняет и оправдывает широкое использование в теории металлов модели свободных электронов.

Наблюдаемое в реальных металлах сопротивление при движении электронов возникает из-за нерегулярностей (дефектов) в периодической структуре. Нерегулярности или дефекты могут быть различного рода, в том числе колебания атомов, вакансии, дислокации, примесные атомы. Регулярная ионная структура сказывается на инертных свойствах электрона, что учитывает уравнение Шредингера для волновой функции.

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0. \quad (4.34)$$

Здесь E – полная энергия электрона, U – потенциальная энергия, которая учитывает наличие ионного остова. В модели свободных электронов вводят вместо истинной массы электрона его эффективную массу m_{ef} , и рассматривается уравнение Шредингера в виде

$$\Delta\Psi + \frac{2m_{ef}}{\hbar^2}E\Psi = 0. \quad (4.35)$$

Волновая функция в этом случае определяет движение свободного электрона с эффективной массой m_{ef} .

4.6.4. Энергетические зоны и статистика электронного газа. По мере сближения атомов и образования решетки каждый атом попадает в поле соседей. Если в изолированном атоме энергетический уровень единственный, то в кристалле, состоящем из N атомов, в силу их взаимодействия он повторяется N раз, становится N -кратно вырожденным. Такое перестановочное вырождение приводит к расщеплению уровня изолированного атома на N близко расположенных подуровней, образующих энергетическую зону. Так, если энергетический уровень в атоме имел $(2l + 1)$ -кратное вырождение, то соответствующая ему зона будет состоять из $N(2l + 1)$ подуровней. Расстояние между ними в обычных кристаллах очень мало. В кристалле объемом 1 м^3 содержится 10^{28} атомов. При характерных ширинах зон 1 eV расстояние между подуровнями ничтожно мало ($\sim 10^{-28}\text{ eV}$). Это дает

основание считать их практически непрерывными, в конечном итоге заменять формулы с дискретными значениями энергии их непрерывным аналогом. Зоны разрешенных энергий, где могут находиться электроны, разделены запрещенными зонами. Последнюю полностью заполненную электронами называют *валентной*, следующую за ней (частично или полностью заполненную) – *зоной проводимости*. Например, в *Na* (Рис. 4.5) подуровни, относящиеся к $3s$, частично (наполовину) заполнены и принадлежат зоне проводимости, а подуровни $2p$ – валентной зоне.

В кинетических явлениях (переносе тепла, заряда) принимают участие только те электроны, которые могут поглотить энергию от внешнего поля, т.е. перейти на свободный не занятый энергетический подуровень. Речь идет, как правило, об электронах, которые находятся либо в верхней части зоны проводимости (если она частично заполнена), либо в нижней, если она пустая (за счет электронов валентной зоны).

Расчет критерия невырожденности электронного газа дает

$$e^{-\mu/kT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} = 2.42 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \frac{V}{N}.$$

Плотность свободных электронов в металле примерно равна $N/V = 2.42 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Тогда

$$e^{-\mu/kT} = 10^{-7} T^{3/2}$$

откуда следует, что $e^{-\mu/kT} = 10^{-7} T^{3/2} \ll 1$ при всех температурах, кроме чрезвычайно высоких ($> 10^4 \text{ °K}$). В полупроводниках, где плотность электронов $N/V \in [10^9 \dots 10^{17}] \text{ см}^{-3}$, $e^{-\mu/kT} > 1$ и возможно применение классической статистики. Электронный газ в металлах описывается только квантовой статистикой, а именно: распределением Ферми-Дирака и

$$\text{плотностью состояний } \Omega(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \text{ (см. раздел 2.1)}$$

4.7. Зависимость энергии электрона от волнового вектора. Эффективная масса

4.7.1. Дисперсионное уравнение электрона в металле. Дуализм частиц и волн в квантовой механике позволяет сформулировать полученные ранее результаты для электронов-частиц на языке волн. Согласно соотношению де Бройля, волновой и корпускулярный аспекты электрона связаны между собой $\vec{p} = \hbar \vec{e}/\lambda$. Здесь $\vec{e}$ – единичный вектор в направлении движения электрона, λ – его длина волны. Вводится волновой вектор $\vec{k} = 2\pi \vec{e}/\lambda$, который определяет длину волны в направлении движения электрона и его импульс $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Тогда кинетическая энергия электрона может быть записана в виде

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.36)$$

Отсюда максимальная энергия при абсолютном нуле температуры (энергия Ферми ε_F) определяет и максимальную величину вектора k :

$$(k_m)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F.$$

Энергия – квадратичная функция $\vec{k}$, так что в пространстве k_x, k_y, k_z уравнение $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k_m^2$ определяет сферу, на поверхности которой энергия электрона принимает максимальное значение. Указанная сфера носит название *сферы Ферми*, а ее поверхность – *поверхность Ферми* для свободных электронов. Естественно, при взаимодействии электронов с ионным остовом поверхность Ферми не будет сферой, принимает различные формы.

Решение уравнения Шредингера для свободного электрона, движущегося вдоль оси Ox , (4.35) – плоская бегущая волна $A \exp[ikx]$. Его подстановка в (4.35) определяет дисперсионное уравнение $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Квадрат модуля

волновой функции пропорционален вероятности обнаружения электрона в интервале между x и $x + dx$. Поскольку в нашем случае $\Psi\Psi^* = |\Psi|^2 = A^2$, то нахождение электрона в любой точке пространства имеет равную вероятность.

Вероятность обнаружения электрона, движущегося в периодическом поле ионного остова, должна быть периодической функцией координаты x . Это означает, что амплитуда волновой функции $\Psi(x)$ не остается постоянной, как у свободного электрона, а периодически меняется, т.е. модулирована с периодом, равным постоянной решетки:

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx},$$

здесь $u(x + na) = u(x)$, где n – любое целое число. Конкретное выражение функции $\Psi(x)$ зависит от потенциальной энергии $U(x)$, входящей в уравнение Шредингера (4.34). Указанное решение приводит к следующему дисперсионному уравнению

$$E(k) = E_a + C + 2A \cos ka, \quad (4.37)$$

где E_a – энергия атомного уровня, из которого образовалась зона, C – сдвиг этого уровня под действием поля соседних атомов, A – обменный интеграл, учитывающий возможность перехода электрона от атома к атому (за счет перекрытия их волновых функций). Для s -состояний $A_s < 0$, для p -состояний $A_p > 0$. На рис. 4.6 показаны зависимости $E(k)$ для s - и p -зон. Ширина разрешенной s -зоны от $E_{s\min}(k=0)$ до $E_{s\max}(k=\pi/a)$ равна $4A_s$, $\Delta E_p = E_{p\max} - E_{p\min} = 4A_p$. Чем выше располагается атомный уровень, тем шире соответствующая энергетическая зона. Область значений волнового вектора, в пределах которой энергия электрона испытывает полный цикл своего изменения, называют *зонами Бриллюэна*. Для одномерного кристалла первая зона Бриллюэна простирается от $k = -\pi/a$ до $k = \pi/a$. Минимум дисперсионной кривой $E(k)$ называют *дном энергетической зоны*, максимум – *вершиной* или

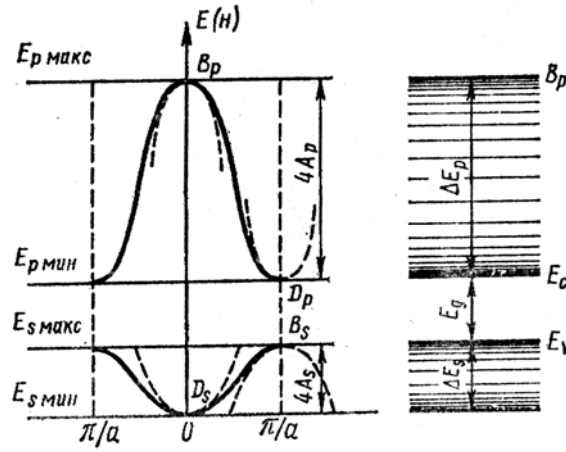


Рис. 4.6

потолком зоны. Ранее было отмечено, что кинетические явления в металле обусловлены электронами, которые занимают энергетические подуровни вблизи вершины или дна зоны проводимости. Речь идет об области экстремумов дисперсионной кривой, т.е. вблизи точек $k = 0$ и $k = \pm\pi/a$ (середина и граница первой зоны Бриллюэна) (Рис. 4.6). После разложения $\cos ka$ в ряд по ka (k отсчитывается от 0 для середины зоны и от $\pm\pi/a$ для границы зоны, соответственно, $\cos ka \cong 1 - (ka)^2/2$ и $\cos ka \cong -1 + (ka)^2/2$), получим

$$E_s(k) = E_{s\min} + |A_s|(ka)^2; \quad E_p(k) = E_{p\max} - |A_p|(ka)^2. \quad (4.38)$$

Таким образом, у дна и вершины энергетической зоны энергия электрона пропорциональна ширине зоны и квадрату волнового вектора. Полученные соотношения удобно переписать в более общем виде для дна и потолка зоны:

$$E_{\text{дно}}(k) = E_{\min} + A_g(ka)^2; \quad E_{\text{верш}}(k) = E_{\max} - A_b(ka)^2. \quad (4.39)$$

Совпадение характера зависимостей $E(k)$ для электронов в кристалле, участвующих в кинетических явлениях, и свободных является еще одним аргументом в пользу модели свободных электронов в металлах.

4.7.2. Эффективная масса электрона. Скорость и ускорение поступательного движения электрона с учетом формулы де Бройля ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$) определяются известными соотношениями

$$v = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}, \quad \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \cdot \frac{dp}{dt}.$$

Поскольку импульс в единицу времени есть сила, действующая на электрон $F = dp/dt$, то ускорение оказывается равным

$$dv/dt = F \left(\partial^2 E / \partial k^2 \right) / \hbar^2.$$

Формула устанавливает связь между ускорением электрона и внешней силой F , действующей на него со стороны внешнего поля. Из нее следует, что электрон под действием внешней силы движется в среднем как свободный, если бы он обладал массой

$$m_{ef} = \hbar^2 / \left(\partial^2 E / \partial k^2 \right), \quad (4.40)$$

которую называю *эффективной*. Она отражает все особенности движения электрона в периодическом поле кристалла, является весьма своеобразной величиной, а именно: может быть как положительной, так и отрицательной, во много раз большей или меньшей массы m покоя электрона. Так, например, подставляя в последнюю формулу выражения (4.39), получаем эффективные массы электронов, располагающиеся у дна и потолка зоны, соответственно

$$m_{ef}(\text{дно}) = \frac{\hbar^2}{2|A_o|a^2}; \quad m_{ef}(\text{верш}) = -\frac{\hbar^2}{2|A_s|a^2}.$$

В первом случае эффективная масса положительная, а во втором – отрицательная. Электроны с $m_{ef} < 0$ ведут себя аномально: они ускоряются в направлении, противоположном действию внешней силы.

Для свободного электрона вся работа внешней силы ΔA идет на увеличение кинетической энергии поступательного движения, т.е. $\Delta A = E_\kappa = \hbar^2 k^2 / 2m$. Подставляя E_κ в (4.40), получим, что эффективная масса свободного электрона равна его массе покоя, $m_{ef} = m$. Иная ситуация имеет место для электрона в кристалле: он обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией. Поэтому энергия внешнего источника переходит

частично как в кинетическую (E'_κ), так и потенциальную (U) энергию: $\Delta A = E'_\kappa + U$. В этом случае кинетическая энергия, а следовательно, и скорость движения электрона будут возрастать медленнее, чем у свободного электрона. Электрон становится как бы *тяжелее*, $m_{ef} > m$. Если вся работа внешних сил переходит в потенциальную энергию $\Delta A = U$, то приращения кинетической энергии и скорости движения электрона не будет – электрон ведет себя как частица с бесконечно большой эффективной массой: $m_{ef} \rightarrow \infty$. Когда в потенциальную энергию переходит не только энергия внешней силы, но и часть кинетической энергии электрона ΔE_κ , так что $U = \Delta E_\kappa + \Delta A$, то скорость такого электрона в кристалле уменьшается, он замедляется, что характерно для частиц с *отрицательной эффективной массой* $m_{ef} < 0$. Переход в кинетическую энергию внешней работы и части потенциальной энергии $E_\kappa = \Delta A + \Delta U$ приводит к тому, что скорость растет быстрее, чем у свободного электрона. Он становится *легче* свободного электрона, т.е. $m_{ef} < m$.

Отмеченная динамика инертных свойств электрона иллюстрируется рис. 4.7, на котором показан характер изменения полной энергии электрона $E(k)$, скорости его поступательного движения $v \sim \partial E / \partial k$ и эффективной массы $m_{ef} \sim 1 / \left(\partial^2 E / \partial k^2 \right)$ с возрастанием волнового вектора $\vec{k}$ от 0 до $\pm \pi / a$. У дна зоны (вблизи $k = 0$) $E(k)$ растет пропорционально k^2 , скорость пропорциональна k , эффективная масса сохраняет постоянное положительное значение. В точке A перегиба кривой $E(k)$ первая производная ($\partial E / \partial k$), а следовательно, абсолютное значение скорости достигает максимума ($v \rightarrow v_{\max}$), а эффективная масса $m_{ef} \rightarrow \infty$, поскольку $\partial^2 E / \partial k^2 = 0$. За точкой перегиба скорость убывает, что при сохранившемся направлении действия внешней силы эквивалентно изменению знака эффективной массы с положительного на

отрицательный. У вершины зоны $E(k)$ становится квадратичной функцией k и эффективная масса достигает постоянного отрицательного значения.

4.8. Теория парамагнетизма. Природа и характеристики магнетизма.

4.8.1. Вектор магнитной поляризации.

Классификация магнетиков. Магнитные свойства присущи в той или иной степени всем без исключения телам. Поэтому при рассмотрении их магнитных свойств введем общий термин – магнетики. Различают магнетизм микрочастиц, веществ, т.е. коллективов взаимодействующих атомов и молекул (твердые тела, жидкости, газы), космических тел и космического пространства.

Микрочастицы (электроны, протоны, нейтроны, мезоны и др.) обладают собственным (спиновым) магнитным моментом, связанным с их собственным механическим моментом – спином. Атомный магнетизм, кроме того, обусловлен также движением электронов в оболочках атомов и молекул (так называемый орбитальный магнетизм) и внутриядерным движением протонов и нейтронов (орбитальный ядерный магнетизм).

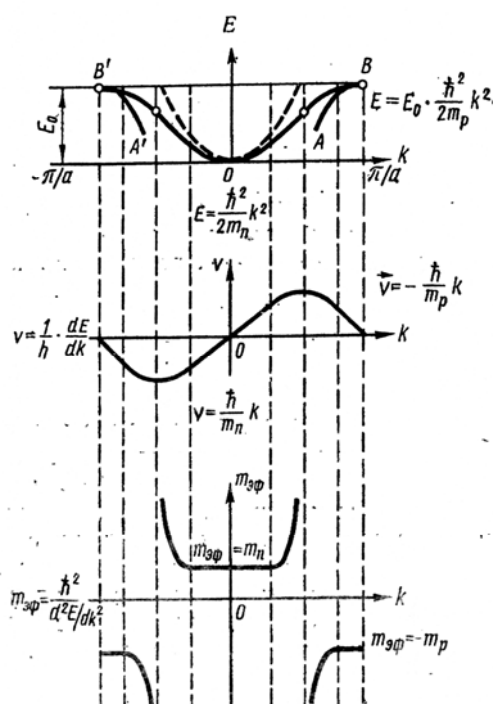


Рис. 4.7

Спиновый магнитный момент электрона имеет две проекции на направление внешнего магнитного поля $\vec{H}$

$$|p_m^s| = \frac{|e|\hbar}{mc} s = \frac{|e|\hbar}{2mc} = |\mu_B|,$$

здесь μ_B – магнетон Бора. Орбитальный момент связан с орбитальным механическим моментом $|p^{orb}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ($l = 0, 1, \dots, n-1$) универсальным соотношением

$$p_m^{orb} = \frac{e}{2mc} \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\mu_B = \frac{e}{2mc} p^{orb}.$$

Пространственное квантование орбитальных моментов допускает лишь дискретный ряд возможных проекций моментов на направление магнитного поля

$$p_{mH}^{orb} = m_l \mu_B, \quad (4.41)$$

где $m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$ – магнитные квантовые числа.

Орбитальный магнитный момент многоэлектронного атома есть векторная сумма орбитальных магнитных моментов всех Z его электронов (Z – порядковый номер атома в таблице Менделеева)

$$\vec{P}_m^{orb} = \sum_{j=1}^Z \vec{p}_{jm}^{orb}. \quad (4.42)$$

Для характеристики намагничивания тела (системы из N атомов) вводят вектор магнитной поляризации как векторную сумму собственных магнитных моментов атомов, находящихся в единице объема

$$\vec{M} = \sum_{\nu=1}^N \vec{P}_{m\nu} / V. \quad (4.43)$$

Для не слишком сильных магнитных полей вектор поляризации пропорционален напряженности магнитного поля

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (4.44)$$

где χ – получила название магнитной восприимчивости. Если не учитывать природу элементарных носителей магнетизма и характер их взаимодействия, можно выделить два класса магнетиков по их поведению во внешних магнитных полях по знаку магнитной восприимчивости: диамагнетики (с $\chi < 0$) и парамагнетики (с $\chi > 0$). Необходимым признаком парамагнетизма является наличие у атомов собственных постоянных магнитных моментов, существующих независимо от внешнего магнитного поля. Тепловое движение препятствует их самопроизвольной и вынужденной (под действием внешних полей) параллельной ориентации. В отсутствие внешнего поля результирующий вектор магнитной поляризации вследствие хаотической ориентации магнитных моментов равен нулю. Включение внешнего магнитного поля приводит к их преимущественной ориентации вдоль его направления. Столкновения (взаимодействие) атомов, участвующих в тепловом движении, играют роль дезориентирующего фактора, который тем сильнее, чем выше температура. Последнее обстоятельство приводит к зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

4.8.2. Классическая теория парамагнетизма Ланжевена основана на представлении, что атомы парамагнитных тел обладают постоянным магнитным моментом $\vec{p}_m$, т.е. рассматриваются как постоянные магнитные диполи, взаимодействие между которыми пренебрежимо мало. В магнитном поле $\vec{H}$ такой диполь обладает магнитной энергией $U_m = -(\vec{p}_m \vec{H}) = -p_m H \cos \theta$, где θ – угол между $\vec{p}_m$ и $\vec{H}$. Минимальное значение U_m имеет при $\theta = 0$. Поэтому все диполи стремятся ориентироваться в направлении поля, чему мешает тепловое движение атомов. Результирующий магнитный момент вещества (вектор поляризации $\vec{M}$) складывается из проекции магнитных диполей на направление поля. Из-за дезориентирующего фактора величина этих проекций есть случайная величина, и количественные расчеты

должны включать среднее значение проекции $\overline{p_m \cos \theta}$. Если предположить возможность произвольной ориентации магнитного диполя, то, воспользовавшись законом распределения Больцмана (2.25), вычислим

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-U_m/kT} d\Omega}{\int_0^\pi e^{-U_m/kT} d\Omega} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\frac{p_m H \cos \theta}{kT}} 4\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{p_m H \cos \theta}{kT}} 4\pi \sin \theta d\theta} = L\left(\frac{p_m H}{kT}\right),$$

$$M = np_m \overline{\cos \theta} = np_m L\left(\frac{p_m H}{kT}\right). \quad (4.45)$$

где $d\Omega$ – элемент телесного угла, а $L(\beta) = \text{cth } \beta - \frac{1}{\beta}$ – функция Ланжевена.

Так как под действием поля атомные диполи имеют преимущественную ориентацию, то вещество намагничивается вдоль поля, что характерно для парамагнетиков.

При реальных малых $\beta \ll 1$ представление $\text{cth } \beta = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^2}{45} + \dots$ дает

$$M = \frac{np_m \beta}{3} = \frac{np_m^2}{3kT} H = \chi H; \quad \chi = \frac{np_m^2}{3kT}. \quad (4.46)$$

Только при больших полях и очень низких температурах $\beta \gg 1$ прямая пропорциональность между M и H нарушается. В пределе $\beta \rightarrow \infty$ ($\text{cth } \beta \rightarrow 1$) вектор поляризации M достигает максимального значения $M = np_m$, когда магнитные моменты всех атомов ориентированы вдоль поля.

4.8.3. Понятие о квантовой теории парамагнетизма.
Расчеты магнитных параметров веществ при низких температурах, проведенные по классической теории, не совпадают с опытными данными, в частности, закон Кюри противоречит теореме Нернста. Это обусловлено чуждыми для вырожденных систем предположениями: 1) о стационарности

орбитальных орбит электрона; 2) о возможности любых ориентаций магнитных моментов атомов относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля $\vec{H}$. Магнитный момент атома P_{ml} может иметь $(2l + 1)$ проекций (4.41). Вероятность реализации каждого из них определяется формулой Больцмана $W = C \exp\left(P_{mH}^{orb} \cdot H/kT\right)$; откуда следует их среднее значение

$$\overline{P_{mH}^{orb}} = \sum_{s=-l}^{+l} P_{mH}(s) e^{\frac{P_{mH}(s)H}{kT}} / \sum_{s=-l}^{+l} e^{\frac{P_{mH}(s)H}{kT}}. \quad (4.47)$$

От алгоритма вычисления среднего значения момента в классической теории (4.45) эта формула отличается заменой интегрирования суммированием по дискретным направлениям, которые может занимать вектор $\vec{P}_m$.

4.8.4. Парамагнетизм электронного газа. У ряда металлов существует парамагнетизм, который не зависит от температуры. Как показал В. Паули, он обусловлен парамагнетизмом свободных электронов. Для наглядности рассмотрим частично заполненную электронами зону проводимости в виде двух полузон, содержащих электроны с разной ориентацией спина, а следовательно, и собственного магнитного момента: $P_{ms} = \pm\mu_B = \pm e\hbar/2mc$ (рис. 4.8). При $H = 0$ число электронов в этих

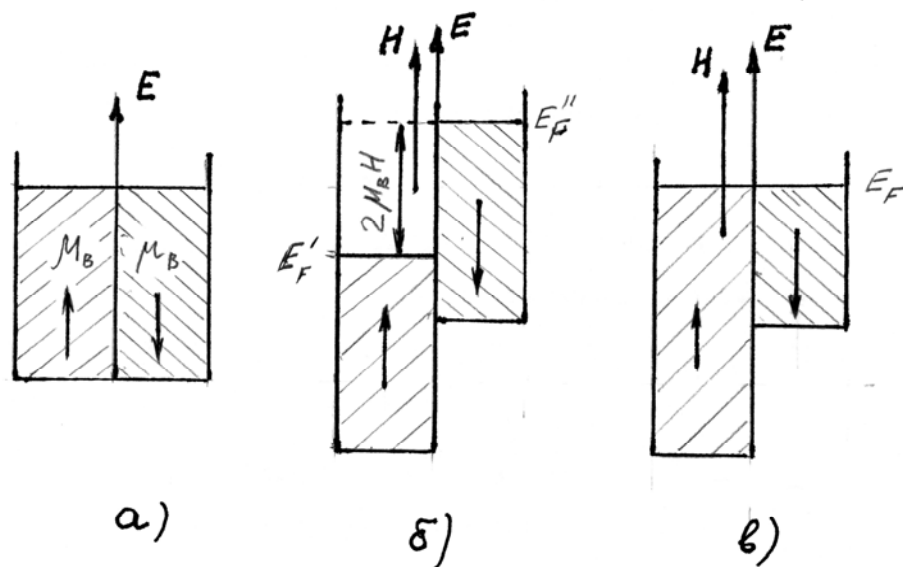


Рис. 4.8

полузонах одинаково, и результирующий магнитный момент газа равен нулю. Когда вещество помещается в магнитное поле, каждый электрон левой полужоны (магнитные моменты ориентированы в направлении поля $\vec{\mu}_B \parallel \vec{H}$) приобретает дополнительную энергию $U_m = -\mu_B H$, а правой – $U_m = \mu_B H$. Это приводит к возникновению разности уровней Ферми $\Delta E_F = 2\mu_B H$ (рис. 4.8, б), которая выравнивается за счет «перевертывания» спинов у части электронов правой полужоны и перехода их в левую полужону (рис. 4.8, в). Число электронов с $\vec{\mu}_B \parallel \vec{H}$ становится больше (левая полужона), чем электронов с антипараллельной ориентацией. В этих процессах участвуют только те электроны, которые находятся вблизи E_F в области kT размытия функции Ферми-Дирака, т.е. $\Delta n = \Delta n_l + \Delta n_n = kTn / E_F$. После выравнивания уровней энергии в полужонах число электронов с параллельными и антипараллельными $\vec{H}$ магнитными моментами будет, соответственно, равно

$$\Delta n_l = Ce^{\mu_B H / kT}, \quad \Delta n_n = Ce^{-\mu_B H / kT}.$$

Разность приводит к нескомпенсированному магнитному моменту

$$M_y = \mu_B (\Delta n_l - \Delta n_n) = C\mu_B (e^\beta - e^{-\beta}),$$

где $\beta = \mu_B H / kT$. Поскольку общее число электронов

$$\Delta n = (\Delta n_l + \Delta n_n) = C(e^\beta + e^{-\beta}) = kTn / E_F, \quad \text{то} \quad C = \Delta n / (e^\beta + e^{-\beta}).$$

Подставляя в предыдущую формулу, получаем магнитный вектор поляризации электронного газа

$$M_y = \mu_B \Delta n \operatorname{th} \beta = \frac{\mu_B kT}{E_F} \operatorname{th} \frac{\mu_B H}{kT}. \quad (4.48)$$

При $\beta \ll 1$ $\operatorname{th} \beta \approx \beta$

$$M_y = n \frac{\mu_B^2}{E_F} \cdot H, \quad \chi = n \frac{\mu_B^2}{E_F}. \quad (4.49)$$

Парамагнитная восприимчивость электронного газа не зависит от температуры, что находится в полном согласии с экспериментальными данными.

4.9. Равновесное излучение.

4.9.1. Теория излучения Планка. Принципиально новым в развитии статистической термодинамики было применение ее методов к исследованию полей излучения нагретых тел. Это не только расширило класс изучаемых систем, но и привела к революционным последствиям – квантовой гипотезе Планка. Электромагнитная теория Максвелла и второе начало термодинамики явились основой развития современной теории теплового излучения.

Под тепловым излучением понимается электромагнитное поле излучения, испускаемое нагретым телом. Его интенсивность и зависимость от частоты (спектрального состава излучения) определяются температурой и природой нагретого тела. Имеется, однако, случай, когда спектральный состав излучения не зависит от природы излучателя. Речь идет о равновесном излучении, которое моделируется излучением абсолютно черным телом. *Абсолютно черным* называется тело, которое поглощает полностью весь падающий поток энергии независимо от частоты (спектрального состава) и от температуры тела; его коэффициент поглощения равен единице при любых частотах и температурах. Ни один из известных в природе материалов не обладает абсолютным поглощением. Искусственным путем максимальное приближение абсолютно черного тела лучше всего воспроизводится малым отверстием в стенке большой замкнутой полости (рис. 4.9, а) при условии, что стенка во всех точках имеет одну и ту же температуру, не проводит тепло, не пропускает падающего на нее потока излучения и поглощает не очень малую его часть (не менее 0.1). Практически каждый непрозрачный материал удовлетворяет поставленным требованиям в широкой области инфракрасных, видимых и ультрафиолетовых лучей. Излучение, проникающее через отверстие, претерпевает многократные отражения и почти полностью поглощается. Определенным приближением излучения абсолютно черного тела может служить излучение из малого отверстия в большой замкнутой

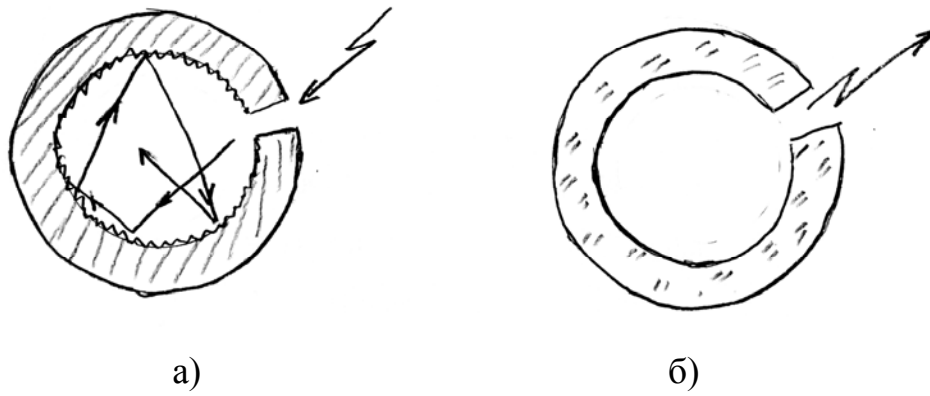


Рис. 4.9

полости с зеркальными внутренними стенками (Рис. 4.9, б). Если стенки поддерживать при постоянной температуре, то излучение внутри полости будет находиться в равновесии со стенками. Электромагнитное излучение, возникающее в такой полости, образует систему стоячих волн, которая формально ничем не отличается от рассмотренной ранее системы упругих волн в сплошной среде с отражающими границами. Эта система имеет такую же энергию, как система независимых гармонических осцилляторов. Каждому нормальному колебанию в системе соответствует осциллятор с частотой ν и энергией $\varepsilon(\nu, T)$, которая зависит от его состояния. Для определения плотности энергии излучения интерес представляет средняя энергия осциллятора $\overline{\varepsilon(\nu, T)}$, усредненная по всем возможным состояниям. Плотность энергии стоячих волн в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$ равна суммарной средней энергии всех осцилляторов, заменяющих нормальные колебания в том же частотном диапазоне. Если $g(\nu)d\nu$ – число таких осцилляторов, то плотность энергии равновесного излучения

$$du = \rho(\nu, T)d\nu = \overline{\varepsilon(\nu, T)}g(\nu)d\nu, \quad (4.50)$$

здесь $\rho(\nu, T)$ – спектральная плотность излучения. Электромагнитный аналог формулы (4.24) определяет число осцилляторов в виде

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu, \quad (4.51)$$

где вместо скорости звука стоит скорость c электромагнитной волны и учтено, что электромагнитное поле имеет две поляризации.

Вывод этих формул был сделан без привлечения представлений квантовой теории. Согласно теореме о равнораспределении средней энергии по степеням свободы, $\varepsilon(\nu, T) = kT$ и плотность равновесного излучения равна (закон Рэлея-Джинса)

$$du = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu = \rho(\nu, T) d\nu. \quad (4.52)$$

Если определить плотность излучения во всем частотном диапазоне, то бессмысленность этой формулы становится очевидной. Так, при $T \neq 0$

$$u = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu \sim \nu^3 T \Big|_0^{\infty} \rightarrow \infty.$$

Отсюда следует, что источники излучения, заключенные в полости должны были бы излучать до тех пор, пока вся заключенная в них тепловая энергия не перешла бы в поле излучения и их температура упала бы до абсолютного нуля. Сравнение с экспериментом дало хорошее совпадение только в низкочастотном диапазоне ($h\nu \ll kT$), в высокочастотном наблюдается абсолютное несоответствие теории (разный характер зависимости!!) (рис. 4.10). Исторически это был первый случай полной непригодности классических представлений. Вопиющее противоречие с опытом побудило современников назвать создавшееся положение «ультрафиолетовой катастрофой».

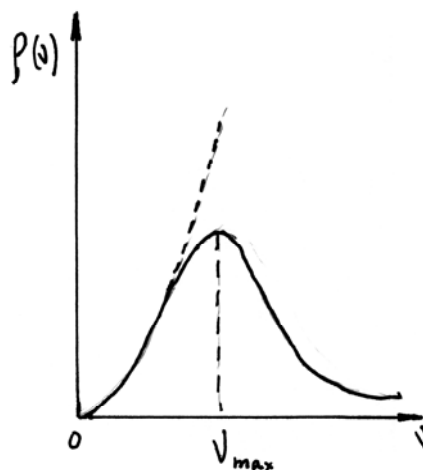


Рис. 4.10

С учетом квантования среднее значение энергии осциллятора равно $\overline{\varepsilon(\nu, T)} = h\nu \left[e^{h\nu/kT} - 1 \right]^{-1}$. Подстановка в (4.50) приводит к формуле Планка

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 \left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} d\nu. \quad (4.53)$$

В двух предельных случаях формула упрощается. При низких частотах ($h\nu \ll kT$) она совпадает с законом Рэлея-Джинса. В высокочастотном диапазоне ($h\nu \gg kT$)

$$\rho(\nu, T) \cong \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}. \quad (4.54)$$

Формула носит название закона Вина. Переход от $\rho(\nu, T)$ к спектральному распределению плотности по длинам волн дает

$$\rho(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{e^{hc/kT\lambda} - 1}. \quad (4.55)$$

Отсюда нетрудно определить длину волны $\lambda_{\max}$, при которой наблюдается максимальное излучение. Из условия $\partial\rho/\partial\lambda = 0$ следует

$$-\frac{5}{\lambda^6} \cdot \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} + \frac{hce^{hc/kT\lambda}}{\lambda^6 kT \left(e^{hc/kT\lambda} - 1 \right)^2} = 0,$$

или в обозначениях $x = hc/kT\lambda_{\max}$

$$xe^x / (e^x - 1) = 5.$$

Решение этого трансцендентного уравнения дает закон смещения Вина

$$\lambda_{\max} = 0.2 hc/kT \cong 0.3/T. \quad (4.56)$$

Максимум спектральной плотности равновесного излучения смещается в сторону высоких частот (малых длин волн) с ростом температуры. Закон смещения Вина позволяет определить значение квантовой постоянной h .

4.9.2. Термодинамические потенциалы и параметры равновесного излучения. Формула Планка позволяет вычислить термодинамические потенциалы и параметры черного излучения. Интегрирование (5.53) по всем частотам определяет плотность энергии

$$u = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \alpha T^4, \quad (4.57)$$

где $\alpha = 8\pi^5 k^4 / 15(hc)^3$ – содержит только универсальные константы.

Температурная зависимость плотности энергии излучения $u \sim T^4$ (закон Стефана-Больцмана) широко применяется в технике для расчета излучающей способности нагретых поверхностей, а также для дистанционного измерения температуры сильно нагретых тел ($>2000^\circ\text{K}$). Внутренняя E и свободная F энергии излучения в объеме V равны

$$E = \alpha VT^4; \quad F = -T \int \frac{EdT}{T^2} = -\frac{\alpha VT^4}{3}. \quad (4.58)$$

Используя эти выражения, можно найти теплоемкость C_V , энтропию (S) и давление (p) черного излучения

$$\begin{aligned} C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V &= 4\alpha VT^3; & S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \alpha VT^3; \\ p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha T^4}{3} = \frac{E}{3V} \end{aligned} \quad (4.59)$$

Давление излучения, весьма малое в земных условиях, приобретает чрезвычайно важное значение в астрофизике. Оно быстро увеличивается с ростом температуры. При весьма высоких температурах астрофизических тел, световое давление оказывается большим, чем газовое. К особенностям поля излучения относится значение $C_p = \infty$, которое следует из

$C_p = C_V - T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$, так как $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$. Уравнение

адиабаты ($S = \text{const}$) имеет вид $VT^3 = \text{const}$, $pV^{4/3} = \text{const}$. Простое вычисление показывает, что потенциал Гиббса равен нулю

$$\Phi = F + pV = 0,$$

что согласуется с условием $\mu = 0$ для фотонного газа.

С корпускулярной точки зрения, поля равновесного излучения можно представить в виде газа фотонов внутри полости следующим образом. В диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$ (или энергии от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$) имеется $d\Omega$ квантовых состояний фотонов, среднее число фотонов в каждом состоянии (функция распределения) равно $\bar{n}(\varepsilon)$. Тогда среднее число фотонов с энергией между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ есть

$$d\bar{n} = \bar{n}(\varepsilon)d\Omega = 2\bar{n}(\varepsilon)\frac{4\pi p^2 dp}{h^3}.$$

Множитель 2 учитывает двукратное вырождение состояний фотонов (две поляризации света). Поскольку спин у фотона равен единице, то $\bar{n}(\varepsilon)$ – суть функция распределения Бозе-Эйнштейна с равным нулю парциальным потенциалом ($\mu = 0$), т.е.

$$d\bar{n}(\varepsilon) = \frac{2}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \cdot \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \quad (4.60)$$

Нетрудно заметить, что выражение для энергии излучения $\varepsilon d\bar{n}(\varepsilon)$ совпадает с формулой Планка (4.53). Здесь использовано равенство $p = \varepsilon/c = h\nu/c$.

Полное число фотонов равновесного излучения в объеме V

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty d\bar{n}(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi V}{(hc)^3} (kT)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \\ &= \frac{8\pi V}{(hc)^3} (kT)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 e^{-x} dx}{1 - e^{-x}} = \frac{8\pi V}{(hc)^3} (kT)^3 \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty e^{-nx} x^2 dx = \frac{8\pi V}{(hc)^3} (kT)^3 \Gamma(3) \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} \end{aligned} \quad (4.61)$$

пропорционально кубу температуры.

4.10. Системы с кулоновским взаимодействием частиц.

4.10.1. Метод самосогласованного поля. Распределение электронов в МОП-транзисторах. Особый класс веществ составляют частично ионизованные системы из нейтральных и заряженных частиц (атомов, молекул, ионов, электронов). Кроме столкновительных процессов, сил притяжения (отталкивания), здесь существенную роль играет электростатическое (кулоновское) взаимодействие частиц. Речь идет о газовом разряде – нейтральной системе с пространственным распределением электронов и ионов, электролитах, плазме, приконтактных областях металлов (полупроводников), метало-окисных полупроводниковых (МОП) затворах и т.п.

Сложность анализа подобных систем заключается в том, что потенциальная энергия, определяющая распределение заряженных частиц в пространстве, зависит от их положения. Такое затруднение – взаимозависимость между потенциальной энергией – распределением частиц, – возникает тогда, когда пытаются выйти за рамки применимости закона распределения Больцмана, которое справедливо для тел во внешних силовых полях. В указанных системах необходимо учитывать поля, создаваемые самими частицами, т.е. учитывать силы взаимодействия между ними. Метод учета сил взаимодействия с помощью распределения Больцмана носит название *метода самосогласованного поля*.

Для выяснения сути метода самосогласованного поля обратимся к конкретной задаче. Речь идет о МОП-транзисторах, в частности, об одном кусочно-однородном сочленении, называемом затвором. Его устройство изображено на рис. 4.11. На полупроводник (ПП) – П наносится тонкий слой окисной пленки О, являющейся хорошим изолятором, а на нее напыляется металлический электрод – М.

Потенциал затвора относительно полупроводника можно менять с помощью внешнего источника, причем из-за наличия окисной пленки ток через систему практически не идет. Если мы имеем дело с ПП *n*-типа

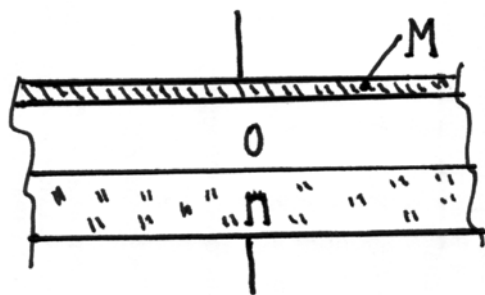


Рис. 4.11

(концентрация свободных электронов — n_1), то заряд в нем скомпенсирован положительным зарядом ионов кристаллической решетки и распределен равномерно. В идеализированной модели, исключая приграничные эффекты, предполагается, что концентрация электронов на границе О-П такая же, какая была бы на границе П-М при отсутствии окисной пленки.

Если работа выхода из металла меньше, а концентрация электронов в нем выше, чем в ПП, тогда при отсутствии внешнего напряжения слой ПП, прилежащий к контакту, обогащается электронами и заряжается отрицательно, а соответствующий приконтактный слой металла — положительно. (Изменение концентрации происходит путем обмена через внешнюю цепь (!), а не через слой окисла). Поскольку концентрация электронов в металле весьма большая, то частичный уход их мало сказывается на ее величине. Поэтому в ПП на границе с окисной пленкой концентрация электронов в ПП можно считать равной ее значению в металле — n_2 .

Таким образом, в ПП имеется слой объемного заряда, и концентрация электронов в нем плавно меняется от той, которая устанавливается на границе (n_2), до концентрации, имеющей место в глубине ПП (n_1). За счет заряда этого слоя образуется разность потенциалов, препятствующая дальнейшему перераспределению электронов. Если между затвором и ПП приложено еще и внешнее напряжение U , то слой объемного заряда создает такую разность потенциалов, которая достаточна для компенсации суммы $\varphi_k + U$ — контактной разности потенциалов и приложенного внешнего

напряжения. Существенна полярность приложенного напряжения: при плюсе на металле и минусе на ПП она складывается с разностью потенциалов, а при обратной полярности вычитается.

Задача сводится к определению ширины области пространственного заряда и распределения электронов в ней. Поскольку ток через систему отсутствует, то распределение электронов равновесное, т.е. определяется формулой Больцмана

$$n = n_1 \exp(e\varphi(r)/kT). \quad (4.62)$$

Приведенная формула не решает задачу, поскольку потенциал остается неизвестной функцией координат. Для его нахождения используем уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ПП, ρ – объемная плотность заряда.

Последняя, в свою очередь, связана с концентрацией электронов n и положительным зарядом решетки соотношением

$$\rho = -en + en_1,$$

так как $-en$ – отрицательный заряд электронов в единице объема, а en_1 – соответствующий положительный заряд кристаллической решетки. Величина n_1 – постоянная, т.к. заряд решетки распределен равномерно и не перераспределяется под действием внешнего поля. Объединяя указанные соотношения, имеем

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi en_1}{\varepsilon} \left(e^{e\varphi/kT} - 1 \right). \quad (4.63)$$

Таким образом, если потенциал электрического поля зависит от электрических зарядов, распределение которых определяется создаваемым ими полем, то для нахождения потенциала необходимо решить уравнение самосогласованного поля типа (4.63), а затем с помощью найденного потенциала по закону Больцмана найти концентрацию подвижных зарядов (электронов).

В уравнении (4.63) не входит внешнее поле, однако решение существенно от него не зависит. В присутствии внешнего поля решение уравнения (4.63) должно удовлетворять соответствующим граничным условиям. Заметим, что уравнение самосогласованного поля нелинейно (искомая величина входит в аргумент экспоненциальной функции) и поэтому решение его представляет определенные трудности.

Если потенциальная энергия электрона мала по сравнению с тепловой энергией ($e\varphi \ll kT$) то уравнение (4.63) становится линейным

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = \frac{4\pi e^2 n_1}{\varepsilon kT} \varphi(\vec{r}).$$

В одномерном пространстве потенциал зависит лишь от одной координаты x , перпендикулярной плоскости контакта, уравнение и его общее решение принимают вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{\delta^2}\varphi = 0; \quad \varphi = C_1 e^{-x/\delta} + C_2 e^{x/\delta}.$$

Здесь $\delta^2 = \varepsilon kT / 4\pi n_1 q^2$ – квадрат длины (радиуса) Дебая. При достаточном удалении от затвора ($x \rightarrow \infty$) потенциал в глубине ПП считаем равным нулю (положительные заряды решетки нейтрализуются электронами [$\varphi(\infty) = C_2 e^{\infty/\delta} = 0; \Rightarrow C_2 = 0$]). Поскольку на границе с окисной пленкой $\varphi(0) = \varphi_k + U$, то

$$\varphi = (\varphi_k + U) e^{-x/\delta}.$$

Уменьшение потенциала обусловлено экранированием его подвижными электронами. Возвращаясь к формуле (4.62) получаем искомую плотность распределения зарядов

$$n(x) = n_1 \exp\left[\frac{e}{kT}(\varphi_k + U)e^{-x/\delta}\right] \approx n_1 \exp\left[\frac{e(\varphi_k + U)}{kT}(1 - x/\delta)\right].$$

В качестве примера реализации метода самосогласованного поля определим термодинамические параметры плазмы.

4.10.2. Внутренняя энергия плазмы. Плазмой называется высокоионизованный газ, большинство частиц которого имеют электрически противоположные заряды, так что полный заряд равен нулю. С таким состоянием вещества мы встречаемся в звездах, ионосфере Земли, газовом разряде, пламени, газах, нагретых до очень высокой температуры и т.д. Плазма во многих отношениях резко отличается от обычного газа, обнаруживая в некоторых явлениях сходство с электролитами и твердыми проводниками (металлами, полупроводниками), и обладает рядом специфических свойств, вследствие чего ее называют четвертым состоянием вещества.

Эти особенности определяются в основном дальнедействующим характером электрических сил ($\sim 1/r$), что приводит к длительному взаимодействию частиц на больших расстояниях. Благодаря дальнедействию кулоновских сил и большой подвижности электронов, в плазме огромную роль играют коллективные процессы, т.е. колебания и волны различных типов.

По этой же причине даже при умеренной ионизации газа взаимодействие между его заряженными компонентами преобладает над взаимодействием нейтральных частиц, поэтому во многих случаях плазму можно рассматривать как полностью ионизованный газ. Плазма считается разреженной, если средняя энергия кулоновского взаимодействия между двумя частицами мала по сравнению с энергией kT теплового движения частиц $e^2 / \bar{r} < kT$ ($\bar{r}$ – среднее расстояние между частицами). Для получения полностью ионизованной плазмы необходимо нагреть газ до такой температуры T , чтобы тепловая энергия была равна или больше энергии ионизации I : $kT \geq I$. Например, для водорода потенциал ионизации равен 13.595 эВ (1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг) и полная ионизация наступает при температурах

$$T \geq I/k \approx \frac{13.595 \cdot 1.6 \cdot 10^{-12}}{1.38 \cdot 10^{-16}} \approx 160000 \text{ К.}$$

При таких высоких температурах плазму уже нельзя рассматривать как совокупность заряженных частиц, – необходимо учитывать и содержащееся в

ней излучение. Нетрудно найти температуру, при которой плотность энергии излучения σT^4 становится равной плотности энергии теплового движения частиц $3kTn/2$. Из равенства $\sigma T^4 = 3kTn/2$ следует $T = \sqrt[3]{3kn/\sigma}$. Для достаточно разреженной плазмы, когда плотность частиц $n \approx 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $T \approx 3 \cdot 10^4 \text{ К}$. При температурах полной ионизации ($T \approx 10^5 \text{ К}$) плотность энергии излучения в плазме становится преобладающей, что приводит к нежелательному следствию – трудности адиабатической изоляции такой плазмы.

Электростатический потенциал плазмы. Рассмотрим модель плазмы в предположении ее полной ионизации, т.е. состоящей из одинакового числа положительно и отрицательно заряженных частиц ($N_+ = N_- = N/2$). При этом свободной энергией излучения пренебрегаем. Внутренняя энергия плазмы E складывается из кинетической энергии хаотического движения ее частиц $E_{ud} = 3NkT/2 = C_V T$ (внутренняя энергия идеального газа) и энергии электростатического взаимодействия $E_q = \sum_{j=1}^N e_j \varphi(\vec{r}_j)/2$

$$E = E_{ud} + \sum_{j=1}^N e_j \varphi(\vec{r}_j)/2, \quad (4.64)$$

где $\varphi(\vec{r}_j)$ – потенциал поля всех остальных зарядов в точке нахождения j -го заряда. Энергия одного положительного (отрицательного) заряда в произвольной точке (например, $r_0 = 0$), равна $e\varphi_+(0)$ ($-e\varphi_-(0)$). Тогда за суммарную энергию кулоновского взаимодействия можно принять

$$E_q = \frac{1}{2} Ne\varphi_+(0) - \frac{1}{2} Ne\varphi_-(0). \quad (4.65)$$

Согласно методу самосогласованного поля, распределение плотности положительных и отрицательных зарядов определяется формулой

$$n^\mp(\vec{r}) = n_0 \exp\left[\pm e \varphi[n(\vec{r})]/kT\right], \quad (4.66)$$

где $n_0 = N/V$, $\varphi(\vec{r})$ – потенциал в точке $\vec{r}$, который порождается остальными зарядами. После подстановки (4.66) в уравнение Пуассона имеем

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) = 4\pi en_0 \left[e^{e\varphi/kT} - e^{-e\varphi/kT} \right]. \quad (4.67)$$

Для достаточно разреженной изотропной плазмы ($e\varphi \ll kT$,

$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$) уравнение упрощается

$$\Delta\varphi = \chi^2\varphi, \quad \chi^2 = \frac{8\pi e^2 n_0}{kT}. \quad (4.68)$$

Общее решение $\varphi(r) = C_1 e^{-\chi r}/r + C_2 e^{\chi r}/r$ с учетом его ограниченности во всем пространстве ($\varphi(r \rightarrow \infty) < M$) принимает вид

$$\varphi(r) = C_1 e^{-\chi r}/r. \quad (4.69)$$

Поскольку вблизи точки $r = 0$, где находится положительный или отрицательный заряд, потенциал $\varphi(r \rightarrow 0) = \pm e/r$, то $C_1 = \pm e$. Потенциал, создаваемый всеми остальными зарядами в окрестности точки $r = 0$, определяется разностью между $\varphi(r)$ и $\pm e/r$

$$\varphi_{\pm}(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{e}{r} \left[\pm e^{-\chi r} \mp 1 \right] = \mp \chi e. \quad (4.70)$$

Подставляя (4.70) в (4.64) и (4.65), находим энергию кулоновского взаимодействия и внутреннюю энергию плазмы

$$E_q = -Ne^2\chi, \quad (4.71)$$

$$E = \frac{3}{2}NkT - Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi e^2}{kT} \cdot \frac{N}{V}}$$

Отрицательное значение E_q обусловлено преимуществом сил притяжения, поскольку каждый заряд находится в окружении противоположно заряженной среды (дебаевская экранировка).

4.10.3. Термодинамические потенциалы и параметры. При независимых переменных температуре T и объема V термодинамическим потенциалом плазмы есть свободная энергия $F(T, V)$ (3.40)

$$F = -T \int \frac{E}{T^2} dT = -T \int \frac{E_{uo} + E_q}{T^2} dT = F_{uo} + F_q, \quad (4.72)$$

где $F_{uo} = -NkT \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right)$ – свободная энергия идеального газа, а

$$F_q = -\frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{kTV}} \quad \text{– свободная энергия кулоновского взаимодействия.}$$

При температурах $T \geq 10^5$ К необходимо к (4.72) добавить свободную энергию излучения (4.58)

$$F' = F - \alpha VT/3.$$

Уравнение состояния ($p = -\partial F / \partial V$), энтропия ($S = -(\partial F / \partial T)_V$) и теплоемкость ($C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V$) плазмы определяются формулами

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^3}}, \quad (4.73)$$

$$S = (C_V)_{uo} \ln T + Nk \ln V - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3V}}, \quad (4.74)$$

$$C_V = (C_V)_{uo} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3V}}, \quad (C_V)_{uo} = \frac{3}{2} Nk. \quad (4.75)$$

Давление и энтропия плазмы меньше, чем у идеального газа, что обусловлено преобладанием в ней сил притяжения. При повышении температуры плазмы приходится затрачивать энергию не только на увеличение кинетической энергии хаотического движения ее частиц, но и на увеличение средней потенциальной энергии кулоновского взаимодействия между ними. Поэтому теплоемкость плазмы больше теплоемкости идеального газа. Кроме явления экранировки к специфическим свойствам плазмы относится термическое уравнение состояния

$$pV = NkT \left(1 + \frac{A}{\sqrt{V}} \right), \quad A = -\frac{Ne^2}{3NkT} \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT}}. \quad (4.76)$$

Здесь уже нельзя выделить, как в уравнении Ван-дер-Ваальса, разную степень взаимодействия между частицами при изменении их плотности.

С помощью формул (4.73) и (4.75) находим следующие условия устойчивости разреженной плазмы

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{NkT}{V^2} + \frac{1}{2}Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^5}} < 0,$$

$$\frac{T}{C_V} = \frac{T}{(C_V)_{ud} + \frac{1}{2}Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3V}}} > 0. \quad (4.77)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > -\frac{NkT}{V^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{ud}, \quad \frac{T}{C_V} < \frac{T}{(C_V)_{ud}} \quad (4.78)$$

т.е. при одинаковых условиях плазма менее устойчива, чем идеальный газ.

4.10.4. Собственные продольные колебания. Вторая особенность плазмы также связана с дальнодействующим характером кулоновских сил взаимодействия. Речь идет о том, что флуктуация плотности электронов в плазме не релаксирует, как плотность в обычном газе, а колеблется с определенной частотой, зависящей только от концентрации электронов. Причина колебаний в том, что изменение плотности электронов в каком-либо месте плазмы связано с появлением объемного заряда, поле которого, действуя на смещенные электроны, приводит к появлению восстанавливающей силы, пропорциональной их смещению. Переменный характер силы вызывает вибрацию электронов с определенной частотой.

Выделим мысленно в плазме с концентрацией электронов n прямоугольный параллелепипед длиной dx и сечением S (объем $dV = Sdx$) (рис. 4.12). Вследствие большой массы скорость движения ионов много меньше, чем у электронов, поэтому их можно считать неподвижными. Пусть в некоторый момент времени электроны выделенного объема сместились по отношению к ионам на величину $\xi(x)$. Тогда возникающий здесь объемный заряд и его плотность становятся равными

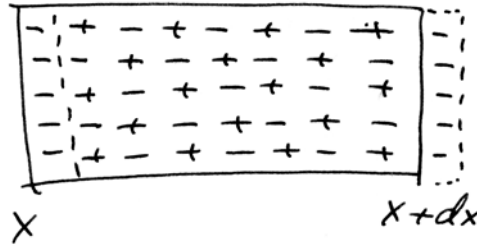


Рис. 4.12

$$\begin{aligned}
 dq &= enS \cdot \xi(x) - enS \cdot \xi(x + dx) \approx \\
 &\approx -en \frac{d\xi}{dx} \cdot Sdx = -en \frac{d\xi}{dx} dV; \\
 \rho &= \frac{dq}{dV} = en \frac{d\xi}{dx}.
 \end{aligned} \tag{4.79}$$

Учитывая связь локального заряда с напряженностью электрического поля $\mathcal{E}$ уравнением $\text{div } \vec{\mathcal{E}} = 4\pi\rho$, или эквивалентным ему для одномерного случая $dE/dx = -4\pi en(d\xi/dx)$ получаем

$$\mathcal{E} = -4\pi en\xi. \tag{4.80}$$

Из уравнения движения электрона ($m\ddot{\xi} = e\mathcal{E}$) следует

$$\ddot{\xi} + \frac{4\pi ne^2}{m} \xi = 0, \text{ или } \ddot{\xi} + \omega_0^2 \xi = 0. \tag{4.81}$$

Эти формулы и определяют продольные ($\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{\xi}$) электрические колебания в плазме с циклической частотой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}. \tag{4.82}$$

Так, при концентрации плазмы $n \sim 10^{16} \text{ м}^{-3}$ её собственная частота $\omega_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, что соответствует дециметровым волнам. Впервые наличие колебаний в плазме было установлено Дж. Релеем (1906) и независимо И. Ленгмюром (1929 г.), получившим формулу для ω_0 . Последняя была названа ленгмюровской частотой колебаний плазмы.

5. ТЕОРИЯ МАЛЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

5.1. Определение и значение флуктуаций

Флуктуации – случайные отклонения наблюдаемых значений физических величин от их средних значений. Для макроскопических систем наблюдаемые значения физических величин с очень большой точностью совпадают с их статистическими средними, а сколько-нибудь значительные флуктуации встречаются редко. Так, относительная флуктуация аддитивной величины в системе из N частиц обратно пропорционально $\sqrt{N}$. Этот результат является следствием отдельных макроскопических малых частей системы.

Исследование флуктуаций имеет принципиальное значение, так как позволяет установить границы применимости термодинамических понятий и закономерностей. Кроме того, флуктуации являются существенной особенностью многих физических явлений. Например, с точки зрения термодинамики (рассматриваются только средние значения физических величин!), импульс макроскопического тела, находящегося в среде с температурой T , в состоянии равновесия равен нулю. Согласно же статистической физике, в соответствии с законом о равнораспределении энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия такого тела должна быть равна $3NkT / 2$, а его третья часть совпадает с $Nm\overline{v_x^2} / 2$. Таким образом, средний квадрат каждой декартовой компоненты скорости тела равен $\overline{v_x^2} \equiv \overline{(\Delta v_x)^2} = kT / m$. Это объясняет броуновское движение взвешенных частиц, которое послужило одним из первых объектов изучения флуктуаций. Хаотические отклонения плотности частиц – причина таких явлений как критическая опалесценция, голубая окраска неба, шумы радиоаппаратуры и т.п. В работах А. Эйнштейна и М. Смолуховского (1905-1906 гг.) построена количественная теория флуктуаций, которая оказалась в

прекрасном согласии с экспериментальными фактами. Все это сыграло неоценимую роль в развитии молекулярно-статистических представлений, в окончательном утверждении молекулярно-кинетической модели вещества.

Имеется два основных источника флуктуаций: а) флуктуации классических физических величин обусловлены конечностью числа частиц в системе; б) у квантовых величин флуктуации связаны с *соотношениями неопределенностей*. Критерием классичности флуктуаций (пренебрежение квантовыми эффектами), вытекающим из соотношения неопределенностей, является неравенство $\hbar/\tau T \ll 1$, где $\tau = x/\dot{x}_t$ – время, характеризующее скорость ($\dot{x}_t$) изменения физической величины около среднего значения ($\sim$ время релаксации), T – температура (см. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука. – 1964, 568 с, гл. 12, § 112.) При очень низких температурах или очень быстром изменении величины x (очень мало τ) флуктуации нельзя рассматривать термодинамически, и на первый план выступают чисто квантовые флуктуации.

Явление флуктуации практически может наблюдаться в двух случаях: 1) размеры системы достаточно малы; флуктуации происходят часто и масштаб их относительно велик; 2) размеры системы большие; флуктуации происходят также часто, но отклонение системы от состояния равновесия весьма малые. Наглядным примером флуктуаций в малых системах может служить броуновское движение.

В настоящем курсе основное внимание уделяется флуктуациям физических величин в больших классических системах и не рассматриваются квантовые флуктуации.

5.2. Мера вероятности и масштаб флуктуаций

5.2.1. Ф л у к т у а ц и и в з а м к н у т ы х с и с т е м а х . Пусть замкнутая система в состоянии статистического равновесия имеет энтропию S_0 . При переходе в неравновесное состояние энтропия принимает значение

S . Считаем, что изменение состояния системы обусловлено изменением некоторого внутреннего параметра ξ (например, плотности, давлении), значение которого зависит от состояния всей системы, а в состоянии равновесия $\xi = \xi_0$. Энтропия системы $S(\xi)$ – функция параметра ξ . Согласно формуле Больцмана ($S = k \ln w + \text{const}$), вероятность величины ξ иметь значение в интервале между ξ и $\xi + d\xi$ равна

$$w(\xi)d\xi = \text{const} \cdot e^{\frac{S(\xi) - S(\xi_0)}{k}} d\xi. \quad (5.1)$$

Эта формула была впервые применена А. Эйнштейном в 1910 г. к исследованию флуктуаций. Здесь в качестве *меры вероятности* флуктуации рассматривается изменение энтропии. В состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение $S_0 = S(\xi_0)$, поэтому разность энтропии $S(\xi) - S(\xi_0)$ отрицательная. Считаем отклонение параметра ξ от его равновесного значения малым. Представляя $S(\xi)$ рядом по степеням ξ и ограничиваясь членом второго порядка малости, получим с учетом $\partial S(\xi_0)/\partial \xi = 0$

$$S(\xi) = S(\xi_0) - \frac{a}{2}(\xi - \xi_0)^2,$$

где $a = -\partial^2 S(\xi_0)/\partial \xi^2 > 0$. Нормировочную постоянную определим из условия

$$\text{const} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{a}{2k}(\xi - \xi_0)^2} d\xi = 1.$$

Хотя здесь использовалось выражение для $w(\xi)$, относящееся к малым отклонениям от ξ_0 , но ввиду быстрого убывания подынтегральной функции с увеличением $|\xi - \xi_0|$ область интегрирования можно распространить на все значения от $-\infty$ до $+\infty$. После интегрирования получим $\text{const} = 1/\sqrt{2\pi k/a}$. Таким образом, вероятность отклонения ξ от ξ_0 определяется распределением Гаусса:

$$w(\xi)d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi k/a}} e^{-\frac{(\xi-\xi_0)^2}{2k/a}} d\xi, \quad (4.2)$$

а величина $k/a = \overline{(\xi - \xi_0)^2} \equiv \overline{(\Delta\xi)^2}$ есть дисперсия (средний квадрат отклонения); ее еще называют центральным моментом второго порядка. Если в разложении $S(\xi)$ учитывать последующие члены, то распределение вероятностей флуктуации становится негауссовым и может быть несимметричным. В этом случае требуется, помимо дисперсии, задание моментов более высокого порядка.

Из формулы следует, что отклонения физического параметра ξ от $\bar{\xi} = \xi_0$ гораздо чаще встречается в интервале $|\xi - \xi_0| \leq \sqrt{\overline{(\Delta\xi)^2}}$, чем вне его. Величина $\sqrt{\overline{(\Delta\xi)^2}}$ дает представление о *масштабе флуктуаций*.

Знание среднего квадрата отклонения $\overline{(\xi - \xi_0)^2}$ позволяет найти дисперсию для любой функции случайной величины $f(\xi)$. Учитывая малую величину отклонения, имеем $\Delta f = f(\xi) - f(\xi_0) \cong (\partial f(\xi_0)/\partial \xi)(\xi - \xi_0)$. Откуда следует

$$\overline{(\Delta f)^2} = \left[\partial f(\xi_0)/\partial \xi \right]^2 \overline{(\Delta \xi)^2}.$$

Заметим, что приведенная формула (5.2) применима к флуктуациям в системах с постоянной энергией.

5.2.2. Ф л у к т у а ц и и в к в а з и з а м к н у т ы х с и с т е м а х .
Произвольную квазизамкнутую систему можно рассматривать как малую часть замкнутой системы или как подсистему, погруженную в термостат с постоянной температурой T_0 . Считаем, что флуктуации происходят только в подсистеме, тогда как термостат остается равновесной системой. Состояние подсистемы определяется некоторым внешним параметром λ . При переходе

из равновесного в неравновесное состояние он меняется от λ_0 до λ , при этом изменяются и термодинамические параметры, характеризующие подсистему. Предполагаем изменения λ настолько медленным, что в каждый данный момент времени подсистема находится в равновесном состоянии, и ее термодинамические параметры связаны между собой равновесными соотношениями. Причиной перехода подсистемы из равновесного в неравновесное состояние будем считать действие некоторого внешнего теплоизолированного источника работы. При изменении параметра λ на величину $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ источник совершает работу $\Delta A(\lambda)$.

Поскольку термостат, подсистема и источник работы составляют замкнутую систему, к ним применима формула (5.1), где общее изменение энтропии состоит из изменения энтропии подсистемы $\Delta S'$ и термостата ΔS_0 :

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S'.$$

Поэтому вероятность перехода подсистемы в состояние с λ под действием внешнего источника работы определяется формулой

$$dw(\lambda) = \text{const} \cdot e^{\frac{\Delta S_0 + \Delta S'}{k}} d\lambda. \quad (5.3)$$

Запишем основные термодинамические равенства для подсистемы и термостата

$$\Delta E' = \Delta A - p_0 \Delta V' + T_0 \Delta S'$$

$$\Delta E_0 = p_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S.$$

Здесь T_0 и p_0 – равновесные значения температуры и давления подсистемы и термостата, E' и V' – энергия и объем подсистемы, ΔA – работа внешнего источника (но не термостата!). Поскольку внутренняя энергия и полный объем замкнутой системы остаются постоянными ($\Delta V_0 = \Delta V'$, $\Delta E' + \Delta E_0 = 0$), то из указанных равенств следует

$$\Delta S + \Delta S' = -\Delta A(\lambda)/T_0.$$

Подстановка этих величин в (5.3) дает

$$dw(\lambda) = \text{const} e^{-\frac{\Delta A(\lambda)}{kT_0}} d\lambda. \quad (5.4)$$

В самом общем случае мерой вероятности малых флуктуаций в макроскопической системе есть работа, которую нужно над ней совершить для изменения параметра λ , характеризующего состояние системы, на величину $\Delta\lambda$. Это не означает, что флуктуация происходит в результате воздействия (работы) внешнего источника. Так, в замкнутой системе ($dE = 0$, $dV = 0$) при равновесном процессе из основного термодинамического равенства ($TdS = dE + pdV - \Delta A$) следует $\Delta S = -\Delta A/T$. Здесь ΔA – работа, совершаемая над системой, не связана с изменением ее объема (например, это передвижение внутренних перегородок). Как в замкнутой, так и незамкнутой системах работа ΔA является лишь количественной характеристикой флуктуации.

Работу ΔA можно представить как изменение потенциальной энергии $u(\lambda)$ при перемещении системы в некотором воображаемом (а иногда и реальном) поле сил

$$\Delta A = u(\lambda) - u(\lambda_0).$$

Заменяя работу в (5.4) на изменение потенциальной энергии, получаем формулу

$$dw(\lambda) = \text{const} e^{-\frac{u(\lambda) - u(\lambda_0)}{kT_0}} d\lambda, \quad (5.5)$$

которая является аналогом формулы Больцмана. В силу малости флуктуаций $u(\lambda)$ можно разложить в ряд по малому параметру $(\lambda - \lambda_0)$

$$u(\lambda) \cong u(\lambda_0) + \frac{\partial^2 u(\lambda)}{2\partial\lambda^2} (\lambda - \lambda_0)^2.$$

Здесь учтено, что в состоянии равновесия потенциальная энергия должна иметь минимум ($\partial u(\lambda_0)/\partial\lambda = 0$), а $\partial^2 u(\lambda_0)/\partial\lambda^2 > 0$. Поэтому распределение вероятностей флуктуаций и в незамкнутых системах определяется функцией Гаусса:

$$dw(\lambda) = \text{const} e^{-\frac{u''(\lambda_0)}{2kT_0}(\lambda-\lambda_0)^2} d\lambda.$$

Значение второй производной $u''(\lambda_0)$ зависит от природы поля сил, в котором происходит «перемещение» системы из положения λ_0 в λ . Общим свойством вероятностей флуктуаций в замкнутых и незамкнутых системах является резкое уменьшение их с ростом ее величины, а также с уменьшением ее дисперсии. Поскольку последняя пропорциональна температуре, то интенсивность (масштаб) флуктуаций уменьшается с падением температуры.

5.3. Флуктуации термодинамических величин в однородной среде

5.3.1. Базовые соотношения. Критерии устойчивости равновесия. Рассматриваются флуктуации термодинамических величин системы, погруженной в термостат. Считая переход системы из начального (равновесного) в конечное, флуктуационное состояние обратимым, воспользуемся выражением для минимальной работы (см. раздел «Работа тепловых машин однократного действия»):

$$\Delta A = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V,$$

где ΔE , ΔS , ΔV – изменения энергии, энтропии и объема системы при флуктуации, а T_0 и p_0 – температура и давление термостата, т.е. равновесное (среднее) значение температуры и давления системы. После подстановки ΔA в (5.4) имеем

$$dw(\lambda) = \text{const} e^{-\frac{\Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V}{kT_0}} d\lambda. \quad (5.6)$$

В таком виде формула применима к любым флуктуациям – как малым, так и большим. Под последними понимаются такие, при которых, например, ΔE сравнимо с энергией самой малой части системы, но, конечно, по-прежнему мало по сравнению с энергией системы в целом. Для малых флуктуаций, представляя $\Delta E(V, S)$ рядом до членов второго порядка малости, получим

$$\begin{aligned}
\Delta A &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \Delta V \Delta S + \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \Delta V \Delta S \right\} - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V = \\
&= \frac{1}{2} \Delta S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta V \right] - \frac{1}{2} \Delta V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \Delta S \right] = \\
&= \frac{1}{2} [\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta p].
\end{aligned}$$

При вычислении ΔA использованы значения обобщенных сил системы $p = -(\partial E / \partial V)_S$, $T = (\partial E / \partial S)_V$ в равновесном состоянии ($p_0 = p$ и $T_0 = T$). Таким образом. Вероятность флуктуаций различных термодинамических параметров определяется формулой

$$w(\lambda) = w(\lambda_0) e \exp \left\{ - \frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2kT_0} \right\} \quad (5.7)$$

Устойчивым является такое состояние системы, когда она находится в равновесии с окружающей средой. При этом его вероятность $w(\lambda)$ имеет максимум, когда $\lambda = \lambda_*$, где λ_* – наиболее вероятное значение (для макросистем $\lambda_* \cong \bar{\lambda} = \lambda_0$). Поэтому при любых отклонениях от равновесия обязано выполняться неравенство

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0. \quad (5.8)$$

При постоянном значении одного из параметров в первом слагаемом (T или S), либо – во втором (p или V), имеют место неравенства $\Delta p \Delta V < 0$ и $\Delta T \Delta S > 0$. Следствием их есть частные условия (критерии) устойчивости равновесия (см. разд. 6)

$$C_p > 0; \quad C_V > 0; \quad (5.9)$$

$$\left(\partial p / \partial V \right)_S < 0; \quad \left(\partial p / \partial V \right)_T < 0. \quad (5.10)$$

При отрицательных теплоемкостях тело можно было бы нагревать, забирая при этом от него тепло, т.е. построить вечный двигатель второго рода.

Полученные условия термической ($C_V > 0$, $C_p > 0$) и механической ($(\partial p / \partial V)_S < 0$, $(\partial p / \partial V)_T < 0$) устойчивости являются достаточными для устойчивости состояния однородной системы. Эти условия не обязательно выполняются в неоднородной среде, например, в системе, находящейся в поле внешних сил или состоящей из нескольких фаз. В этом случае состояние системы помимо параметров T , p , S и V зависит от других величин, в частности, концентраций, напряженностей внешних полей и других факторов. С учетом последних меняется выражение для работы.

5.3.2. Флуктуации объема и температуры. Считая независимыми переменные V и T , имеем

$$\Delta p = \left(\partial p / \partial V \right)_T \Delta V + \left(\partial p / \partial T \right)_V \Delta T, \quad (5.11.a)$$

$$\Delta S = \left(\partial S / \partial V \right)_T \Delta V + \left(\partial S / \partial T \right)_V \Delta T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V \Delta T}{T}. \quad (5.11.b)$$

Подставляя эти выражения в показатель формулы (5.7), найдем, что члены с $\Delta V \cdot \Delta T$ сокращаются и остается

$$w(\Delta V, \Delta T) = const \cdot \exp \left\{ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\} \quad (5.12)$$

Видно, что искомая вероятность распадается на два независимых множителя, зависящие только от ΔT и ΔV ($w(\Delta V, \Delta T) = w(\Delta V) \cdot w(\Delta T)$). Другими словами, флуктуации температуры и объема статистически независимы, а поэтому

$$\overline{\Delta V \Delta T} = 0.$$

Сравнивая каждый из двух сомножителей $w(\Delta V)$ и $w(\Delta T)$ с общей формулой распределения Гаусса, найдем следующие выражения для дисперсии температуры и объема:

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_V; \quad (5.13.a)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\partial V / \partial p \right)_T. \quad (5.13.b)$$

Считаем внутреннюю энергию функцией объема и температуры. С учетом основного термодинамического равенства и связи $\left(\partial S / \partial V \right)_T = \left(\partial p / \partial T \right)_V$ ее отклонение можно выразить следующим образом

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \Delta V + C_V \Delta T.$$

Возведя в квадрат и усредняя, получим

$$\overline{(\Delta E)^2} = -kT \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + C_V kT^2. \quad (5.14)$$

Здесь использованы формулы (5.13) и независимость флуктуации температуры и объема.

5.3.3. Флуктуации давления и энтропии. Если в качестве независимых переменных выбрать p и S , то

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S; \quad (5.15a)$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p. \quad (5.15b)$$

Подставляя эти выражения в (5.), находим

$$w(\Delta p, \Delta S) = const \cdot \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p^2 - \frac{1}{2C_p} \Delta S^2 \right\}. \quad (5.16)$$

Как и в предыдущем случае, $w(\Delta p, \Delta S) = w(\Delta p) \cdot w(\Delta S)$, откуда следует

$$\overline{\Delta S \Delta p} = 0,$$

что отвечает условию независимости флуктуаций энтропии и давления

Средние квадраты флуктуаций оказываются равными

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \quad (5.17)$$

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT \left(\partial p / \partial V \right)_s. \quad (5.18)$$

Положительность дисперсии флуктуаций энтропии обеспечивается неравенством $C_p > 0$, $\left(\partial p / \partial V \right)_s < 0$.

5.3.4. Флуктуации числа частиц и плотности. Радиус корреляции. Формула (5.13б) определяет дисперсию объема системы, содержащей определенное число N частиц. Деля обе стороны равенства на N^2 , находим дисперсию объема, приходящегося на одну частицу:

$$\overline{\left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2} = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (5.19)$$

Она не зависит от того, рассматривается флуктуация в постоянном объеме или при постоянном числе частиц. Поэтому из (5.19) вычисляется флуктуация числа частиц в заданном объеме ($V = \text{const}$). Учитывая, что

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N, \text{ имеем}$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = -\frac{kTN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{kTN^2}{V} \gamma_T, \quad (5.20a)$$

где γ_T – изотермическая сжимаемость.

В некоторых вычислениях удобно представить дисперсию $\overline{(\Delta N)^2}$ в ином виде. Среднее число частиц в системе, имеющей диффузный контакт с термостатом (при постоянных объеме и температуре), определяется

формулой $\bar{N} = kT \partial(\ln Z) / \partial \mu$, где функция состояния имеет вид

$$Z = \sum_i \sum_N \Omega(\varepsilon_{in}) \exp \left[-(\varepsilon_{in} - \mu N) / kT \right].$$

Вычисления дают

$$kT \partial \bar{N} / \partial \mu = \sum_i \sum_N N^2 e^{-(\varepsilon_{in} - \mu N) / kT} \Omega / Z - kT \partial(\ln Z) / \partial \mu = \overline{N^2} - \bar{N}^2.$$

что позволяет выразить дисперсию числа частиц следующим образом

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (5.20б)$$

Для идеального газа $(\partial V / \partial p)_T = -NkT / p^2$ из (5.20а) имеем

$$\overline{(\Delta N)^2} = N. \quad (5.21)$$

Независимость флуктуации числа частиц идеального газа в данном объеме от температуры связаны с тем, что движение каждой частицы происходит независимо от движения остальных. С ростом температуры в идеальном газе увеличивается лишь средняя квадратичная скорость, но сам характер движения не изменяется.

Поскольку плотность вещества равна $\rho = m/V$, где m – масса, заключенная в объеме V , то вычисление дисперсии ее флуктуации дает

$$\overline{(\Delta \rho)^2} = m^2 \left(\Delta \frac{1}{V} \right)^2 = \frac{m^2}{V^4} \overline{(\Delta V)^2} = -\frac{m^2}{V^2} \frac{kT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{p^2}{V} kT \gamma_T. \quad (5.22)$$

Формулы, включающие изотермическую сжимаемость $(\gamma_T = -[(\partial V / \partial p)_T] / V)$, например, (5.12) и (5.13б), теряют смысл, когда $\gamma_T = \infty$ (а $(\partial p / \partial V)_T = 0$). В этом случае изменяется выражение для работы ΔA , ее разложение в ряд должно быть продолжено до величин более высокого порядка малости.

Если флуктуации каких-либо параметров $\Delta \Lambda_j$, $\Delta \Lambda_k$ взаимно зависимые, то $\overline{\Delta \Lambda_i \cdot \Delta \Lambda_k} \neq 0$, а степень этой зависимости отражает коэффициент (радиус) корреляции

$$r_{\Delta\Lambda_j, \Delta\Lambda_k} = \left| \overline{\Delta\Lambda_j \cdot \Delta\Lambda_k} \right| / \sqrt{\overline{(\Delta\Lambda_j)^2} \cdot \overline{(\Delta\Lambda_k)^2}}. \quad (5.23)$$

Таковыми зависимыми могут быть флуктуации объема и давления при произвольных значениях температуры и объема. Учитывая (5.11а), имеем:

$$\overline{\Delta p \Delta V} = \overline{\left[\left(\partial p / \partial V \right)_T \Delta V + \left(\partial p / \partial T \right)_V \Delta T \right] \Delta V} = \left(\partial p / \partial V \right)_T \overline{(\Delta V)^2}.$$

Здесь учтено, что $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$. Воспользовавшись (5.13б) и (5.18), найдем $\overline{\Delta p \Delta V} = -kT$ и определим радиус корреляции

$$r_{\Delta p, \Delta V} = \frac{\left| \overline{\Delta p \Delta V} \right|}{\sqrt{\overline{(\Delta p)^2} \overline{(\Delta V)^2}}} = \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_T}} = \sqrt{\frac{C_V}{C_T}}.$$

5.4. Предельная чувствительность измерительных приборов

Чувствительность современных измерительных приборов столь высока, что они позволяют регистрировать явления того же масштаба, что и флуктуации, вызываемые тепловым движением молекул в самом приборе. В отсутствие внешнего воздействия на прибор его указатель измеряемой физической величины будет хаотически отклоняться вблизи нулевого значения: регистрирует собственное тепловое движение (фон). Поэтому *однократное измерение* физической величины, значение которой меньше, чем случайное отклонение самого прибора, не дает достоверную (точную) информацию. В этом смысле говорят, что тепловое движение молекул определяет предельную чувствительность данной конструкции прибора при однократном измерении. Повышение чувствительности – измерение физических параметров, лежащих ниже фона теплового движения, сопряжено с выполнением многократных измерений: введение накопительных схем, синхронное детектирование. Чем больше число проведенных измерений (больше время наблюдения), тем меньшие значения физической величины (лежащие ниже фона) могут быть зарегистрированы с высокой степенью достоверности. Здесь рассматриваются

однократные измерения, а предельную чувствительность прибора определим как квадратичную флуктуацию измеряемой физической величины.

5.4.1. Флуктуации в бестоковых измерительных приборах. Простым и наиболее чувствительным прибором является *зеркальный гальванометр*. Внешнее воздействие приводит к повороту легкого зеркальца, подвешенного на тонкой, обычно кварцевой нити. Наименьший угол поворота (предельная чувствительность), который с достоверностью регистрируется при измерении, должен быть больше, чем колебания зеркальца, вызванные тепловым движением молекул зеркальца и нити. Последнее вызывает случайные повороты зеркальца на углы, величины которых определяются значением среднего квадратичного угла поворота. Для того, чтобы зеркальце отклонилось от равновесного положения $\varphi = 0$ на некоторый угол φ , необходимо произвести работу против упругих сил нити. Эта работа $\Delta A(\varphi)$ в действительности выполняется за счет энергии теплового движения и является мерой вероятности указанного отклонения (5.4), (5.5). При малых углах отклонения потенциальная энергия кручения нити (работа $\Delta A(\varphi)$) равна

$$u(\varphi) = a\varphi^2/2,$$

где $a = \pi^2 r^2 G / 2l$, r , l – радиус и длина нити, G – модуль сдвига. Таким образом, вероятность и дисперсия угла отклонения равны

$$dw(\varphi) = \text{const} e^{-a\varphi^2/2kT} d\varphi;$$

$$\overline{\varphi^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^2 e^{-a\varphi^2/2kT} d\varphi / \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\varphi^2/2kT} d\varphi = kT/a.$$

Полученный результат имеет простой смысл: средняя потенциальная энергия системы с одной вращательной степенью свободы в соответствии с законом о равномерном распределении равна

$$\bar{u} = a\overline{\varphi^2}/2 = kT/2.$$

При $T = 300^\circ \text{K}$ и $a = 10^{-6}$ (очень тонкая кварцевая нить) предельная чувствительность зеркального гальванометра $\sqrt{\varphi^2} = 2 \cdot 10^{-4}$ оказывается очень высокой.

Пружинные весы. Флуктуации давления окружающего воздуха и тепловое движение механизма весов приводят к тому, что нагрузка весов хаотически изменяется на величину $g\Delta m$. Она компенсируется квазиупругой силой $\chi \cdot \Delta x$. Изменение потенциальной энергии системы при смещении на Δx равно

$$u(x) = \overline{\chi(\Delta x)^2} / 2.$$

Поскольку средняя потенциальная энергия системы с одной поступательной степенью свободы $\overline{u} = kT/2$, то среднее квадратичное изменение длины пружины

$$\sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{kT/\chi}.$$

Достоверное измерение массы на весах возможно, если вызываемое ею растяжение пружины больше, чем масштаб флуктуаций $\sqrt{(\Delta x)^2}$. Отсюда следует значение минимальной массы, которая может быть найдена при однократном измерении

$$m_{\min} = \frac{\chi}{g} \sqrt{(\Delta x)^2} = \frac{\sqrt{kT\chi}}{g}.$$

Газовый термометр. Предполагается, что газовый термометр наполнен идеальным газом. Температура, измеряемая термометром ($T \sim V$), непрерывно испытывает флуктуации так же, как и другие термодинамические величины. Из уравнения Клайперона-Менделеева следует

$$\Delta T = \frac{p}{Nk} \cdot \Delta V,$$

где ΔT и ΔV – малые изменения температуры и объема. Если под ΔV понимать изменение объема вследствие флуктуаций, то, исходя из (5.136), можно записать:

$$\sqrt{(\Delta V)^2} = \sqrt{kT/(-\partial p/\partial V)_T} = V/\sqrt{N}.$$

Таким образом, минимально измеряемая температура есть

$$\Delta T = \sqrt{(\Delta T)^2} = T/\sqrt{N}.$$

Если термометр содержит всего 10^{-4} моля газа (т.е. объем его 0.02 л), то $N = 6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{19}$ и $\sqrt{(\Delta T)^2} \cong 10^{-9} T$. Флуктуация настолько мала, что все реально измеряемые изменения температуры чрезвычайно велики по сравнению с пределом чувствительности. Чувствительность газового термометра практически не ограничивается флуктуациями температуры.

Приведенные примеры показывают, что степень влияния флуктуаций на предельную чувствительность приборов широко изменяется в зависимости от конструкции прибора и измеряемого физического параметра.

5.4.2. Э л е к т р и ч е с к и е ф л у к т у а ц и и . Электрические флуктуации (шумы) суть хаотические изменения потенциалов, токов или зарядов в электрических цепях и линиях связи, обусловленные дискретной структурой электричества и тепловым движением носителей заряда (*естественные флуктуации*), а также случайными изменениями ряда макроскопических параметров элементов цепей (температуры электродов, сопротивлений, напряжения источников и т.д.) (*технические флуктуации*). Они определяют предел чувствительности приборов регистрации слабых электрических сигналов, а также объясняют особенности физических явлений в элементах радиоаппаратуры, в частности, в электронных и плазменных лампах, транзисторах.

Характер естественных флуктуаций различен в зависимости от условий движения носителей заряда. Различают два крайних случая: флуктуации токов и напряжений в металлических проводниках при термодинамическом равновесии с излучением (*тепловой шум сопротивлений*), предсказанные А. Эйнштейном в 1907 г, и флуктуации электронного тока в вакуумном диоде (Шоттки, 1918 г).

Тепловой шум в металлических проводниках обусловлен тепловым движением носителей зарядов (электронов проводимости). Благодаря этому, на концах разомкнутого проводника возникает флуктуирующая разность потенциалов, а в замкнутом проводнике – флуктуирующий макроток. Из-за большой плотности электронов проводимости (свободных электронов) и малой длины их свободного пробега в металлических проводниках происходит частый обмен энергией между частицами. Как правило, тепловые скорости электронов во много раз превосходят направленную скорость дрейфа, обусловленную внешним полем, поэтому собственное тепловое движение электронов можно считать не зависящим от приложенного тока.

Шумы в электронных и ионных лампах, транзисторах (дробовой шум) объясняется статистическим характером эмиссии электронов с катода. Так как движение отдельного электрона (до момента вылета из катода) определяется как внешним полем, так и взаимодействием с другими частицами, то эмиссию отдельных электронов можно рассматривать как статистически независимые события во времени и по поверхности катода. За одинаковые промежутки времени полный ток эмиссии с катода испытывает случайные колебания вблизи среднего значения. При отсутствии взаимодействия между электронами в пространстве анод-катод (что для диода соответствует режиму насыщения) флуктуации эмиссии будут точно повторяться в анодном токе лампы.

Таким образом, дробовой шум в лампах, в отличие от теплового шума проводника, возникает при существенно неравновесном процессе, когда движение носителей осуществляется благодаря внешнему полю в отсутствие их взаимодействия, как со средой, так и друг с другом.

По вопросам, связанным с техническими флуктуациями, рекомендуем читателю обратиться к специальной литературе, в частности: 1) Рытов С.М., Теория электрических флуктуаций и теплового излучения, М., 1953; 2) Мак-Дональд, Введение в физику шумов и флуктуаций, пер. с англ., М., 1964. Здесь ограничимся упрощенным вариантом теории естественных флуктуаций.

5.4.3. Предельная чувствительность токовых приборов. Выделим проводник длиной l и площадью поперечного сечения S , по которому течет ток I . Назовем элементом тока произведение $Il = jSl = jV$ и определим его через среднюю скорость $\bar{v}$ электрона ($-e$) и их среднее число N в объеме V (n – концентрация электронов):

$$Il = -e\bar{v}nV = -e\bar{v}\bar{N}. \quad (5.24)$$

В таком представлении элемент тока проводника есть сумма элементов тока отдельных электронов ($-e\bar{v}$). Это положение считаем справедливым не только для средних, но и для мгновенных значений:

$$I(t) = -\left(e/l\right) \sum_m v_{mx}. \quad (5.25)$$

Здесь v_{mx} – мгновенная проекция скорости m -го электрона на направление тока (ось Ox). Сумма берется по всем электронам, которые образуют элемент тока. Отсюда следует, что ток есть случайная величина, его неопределенность вызвана двумя причинами: а) случайностью величины компоненты скорости теплового хаотического движения электрона; б) случайным числом электронов в проводнике (число слагаемых в сумме флуктуирует).

Выразим мгновенную скорость электрона и их числа в проводнике следующим образом

$$v_{mx} = v_d + \Delta v_{mx}; \quad N = \bar{N} + \Delta N,$$

где v_d – дрейфовая скорость электрона, Δv_{mx} – отклонение компоненты тепловой скорости от ее среднего значения, равного нулю. Заметим, что

$$\overline{\Delta v_{mx}} = 0, \quad \bar{v}_{mx} = v_d, \quad \sum_{m=1}^N v_{mx} = (\bar{N} + \Delta N)v_d + \sum_{m=1}^N \Delta v_{mx}. \quad \text{Тогда согласно}$$

определению, для дисперсии тока имеем

$$\overline{(\Delta I)^2} = \overline{[I(t) - I]^2} = \left(e/l\right)^2 \overline{\left[\sum_{m=1}^N v_{mx} - v_d \cdot \bar{N}\right]^2} = \left(e/l\right)^2 \overline{\left[\Delta N \cdot v_d + \sum_{m=1}^N \Delta v_{mx}\right]^2}.$$

Мгновенные значения тепловых скоростей разных электронов независимы, т.е. $\overline{\Delta v_{mx} \cdot \Delta v_{px}} = 0$, когда $p \neq m$. Также независимы флуктуации числа

электронов в проводнике и их тепловые скорости $\overline{\Delta N \cdot \Delta v_{mx}} = 0$. Поэтому вычисление среднего значения квадрата суммы дает

$$\overline{\left[\Delta N \cdot v_d + \sum_{m=1}^N \Delta v_{mx} \right]^2} = v_d^2 \overline{(\Delta N)^2} + \overline{\left(\sum_{m=1}^N \Delta v_{mx} \right)^2} \cong v_d^2 \overline{(\Delta N)^2} + \bar{N} \overline{(\Delta v_x)^2}.$$

Таким образом, дисперсия тока состоит из двух слагаемых

$$\overline{(\Delta I)^2} = \overline{(\Delta I_d)^2} + \overline{(\Delta I_T)^2},$$

где

$$\overline{(\Delta I_d)^2} = \left(e/l \right)^2 v_d^2 \overline{(\Delta N)^2}; \quad (5.26)$$

$$\overline{(\Delta I_T)^2} = \left(e/l \right)^2 \bar{N} \overline{(\Delta v_x)^2}. \quad (5.27)$$

Первое из них $\overline{(\Delta I_d)^2}$ (*дробовой шум, шум Шоттки*) обусловлено флуктуациями числа электронов и проявляется только тогда, когда по проводнику идет ток ($v_d \neq 0$). Вторая составляющая $\overline{(\Delta I_T)^2}$ (*тепловой или джонсоновский шум*) связана с флуктуациями скоростей электронов и не зависит от силы тока (скорости дрейфа), существует и в его отсутствие.

Если рассматривать электроны в проводнике как невырожденный газ (например, в проводнике с малой концентрацией электронов), то, согласно классической статистике идеального газа (5.21), $\overline{(\Delta N)^2} = N$ и с учетом (5.24)

$$\overline{(\Delta I_d)^2} = \frac{eI}{t_0}, \quad (5.28)$$

где $t_0 = l/v_d$ – среднее время, за которое электрон проходит проводник длиной l .

Для вычисления флуктуаций числа частиц вырожденного газа в s -ом состоянии удобно использовать формулу (5.20б), которая для Ферми-газа

($n_s = \left[\exp((\varepsilon_s - \mu)/kT) - 1 \right]^{-1}$) дает

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 - \bar{n}_s).$$

В силу статистической независимости флуктуаций различных n_s после суммирования этой формулы по группе из G_j близких друг к другу состояний, содержащих всего $N_j = \sum n_s$ частиц, получим

$$\overline{(\Delta N_j)^2} = G_j \bar{n}_j (1 - \bar{n}_j) = \bar{N}_j \left(1 - \frac{N_j}{G_j} \right), \quad (5.29)$$

где $\bar{n}_j$ – общее значение близких друг к другу n_s , $\bar{N}_j = n_j G_j$.

Здесь мы ограничимся анализом дробового шума исходя из модели невырожденного электронного газа, т.е. формулы (5.28). Каждый электрон, перемещаясь по проводнику с дрейфовой скоростью v_d , создает импульс тока длительностью, равной времени его пролета. Генерация этих импульсов случайна в том смысле, случаен момент их возникновения (не все электроны проходят путь l). Считаем, что амплитуда отдельного импульса во временном интервале $-t_0/2 < t < t_0/2$ равна $F(t) = A = \text{const}$. Для определения реакции токовой цепи, подключаемой к проводнику, на дробовой шум целесообразно его представить в виде спектрального разложения (суммы синусоидальных сигналов):

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-t_0/2}^{t_0/2} A e^{-i\omega t} dt = \frac{A t_0}{2\pi} \cdot \frac{\sin(\omega t_0/2)}{\omega t_0/2}.$$

Энергия спектральной составляющей с частотой пропорциональна квадрату модуля спектральной плотности (рис. 5.1).

$$|S(\omega)|^2 = \frac{A^2 t_0^2}{4\pi^2} \cdot \frac{\sin^2(\omega t_0/2)}{(\omega t_0/2)^2}$$

Она максимальна при $\omega = 0$ и близка к нулю вне интервала $|\omega| > 2\pi/t_0$. Чтобы оценить полосу частот, в которой дробовой шум отличен от нуля, заменим

реальную функцию $|S(\omega)|^2$ прямоугольника, как это показано на рис. 5.1 пунктиром. Высота его равна $|S(0)|^2$, а ширина ($2\Delta\omega$) выбирается такой, чтобы площадь прямоугольника равнялась площади под кривой $|S(\omega)|^2$:

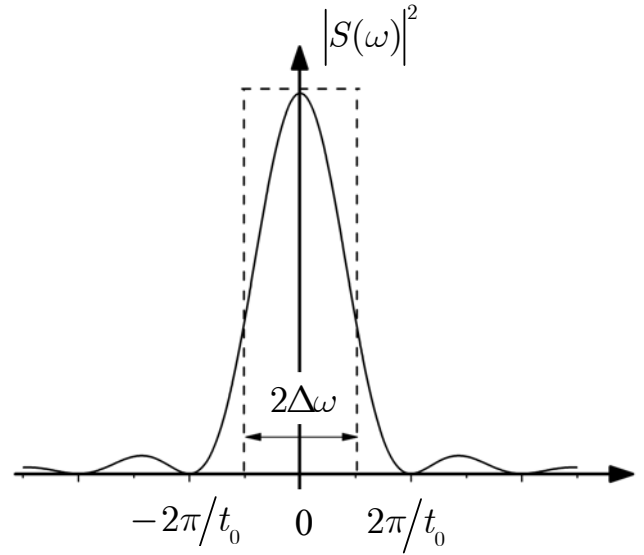


Рис. 5.1.

Откуда следует

$$\begin{aligned} 2\Delta\omega &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\omega t_0/2)}{(\omega t_0/2)^2} d\omega = \frac{2}{t_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = \\ &= \frac{2}{t_0} \left\{ -\frac{\sin^2 y}{y} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2 \sin y \cos y}{y} dy \right\} = \frac{2}{t_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin 2y}{y} dy = \frac{2\pi}{t_0}. \end{aligned}$$

Таким образом, полоса частот, в которой дробовой шум отличен от нуля, равна $\Delta f_d = 1/2t_0$, и формула (5.28) принимает вид

$$\overline{(\Delta I_d)^2} = 2eI\Delta f_d. \quad (5.30)$$

Устройство, подключенное к шумящему проводнику может реагировать не на все частоты спектра дробового шума. Если полоса пропускания устройства Δf больше Δf_d , то шум в нем определяется мощностью пропущенных спектральных составляющих в интервале Δf_d ; в противном случае, $\Delta f \ll \Delta f_d$, мощность шумов в устройстве зависит только от его собственной полосы пропускания Δf_0 . С учетом этого замечания дисперсия шумового тока, напряжения и мощности на проводнике сопротивлением R определяются следующими функциями:

$$\overline{(\Delta I_d)^2} = 2eI\Delta f; \quad \overline{(\Delta U_d)^2} = 2eIR^2\Delta f; \quad W = \overline{(\Delta I_d)^2}R = 2eIR\Delta f. \quad (5.31)$$

Поскольку дисперсия компоненты тепловой скорости равна $\overline{(\Delta v_x)^2} = \overline{v_x^2} = kT/m$, то для дисперсии тока теплового шума, согласно (5.27), имеем

$$\overline{(\Delta I_T)^2} = e^2 n V k T / l^2 m. \quad (5.32)$$

Предлагаемая модель учитывает столкновительные процессы, которые изменяют дрейфовую скорость электрона. В промежутке времени τ между столкновениями он под действием напряженности поля $\vec{\mathcal{E}}$ увеличивает свою скорость от нулевой до $v_1 = -e\tau\mathcal{E}/m$. Выразим через среднее значение скорости $\bar{v} = -e\tau\mathcal{E}/2m$ проводимость материала проводника $\sigma = -en\bar{v}/\mathcal{E} = e^2 n \tau / 2m$. Теперь дисперсию шумового тока (5.32) можно определить через проводимость

$$\overline{(\Delta I_T)^2} = 2\sigma S k T / l \tau,$$

А учитывая известное равенство $R = l/\sigma S$, имеем

$$\overline{(\Delta I_T)^2} = 2kT/R\tau. \quad (5.33)$$

Предположим, что время τ между столкновениями отдельного электрона одинаково независимо от его скорости и длины пути. Тогда проекция его тепловой скорости на ось времени есть последовательность импульсов одинаковой длительности, но разной амплитуды (рис. 5.2). Поэтому переход к спектральному представлению осуществляется так же, как и в случае дрейфового тока:

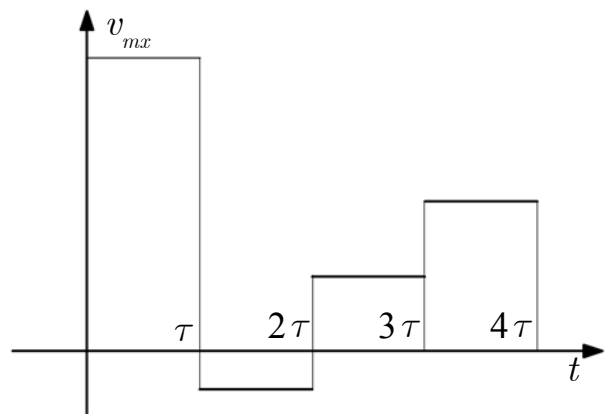


Рис. 5.2

$$\overline{(\Delta I_T)^2} = 4kT\Delta f_T/R, \quad (5.34a)$$

где $\Delta f_T = 1/2\tau$ – полоса частот теплового шума.

Поскольку τ очень мало (порядка 10^{-12} с при комнатных температурах), то спектр теплового шума практически равномерен от нулевой частоты до частот, которые соответствуют миллиметровому диапазону длин волн. Учитывая, как и раньше, роль полосы пропускания прибора Δf (практически она всегда меньше $\Delta f_T > \Delta f$), найдем

$$\overline{(4\Delta I_T)^2} = 4kT\Delta f/R. \quad (5.34б)$$

Дисперсия напряжения и мощность теплового шума определяются выражениями

$$\overline{(\Delta U_T)^2} = 4kTR\Delta f, \quad P = 4kT\Delta f. \quad (5.35)$$

Последние три соотношения называются *формулами Найквиста*.

5.5. Рассеяния света флуктуациями

Флуктуации плотности вещества вызывают рассеяние света, когда он проходит его объем. Считаем, что вещество не имеет потерь (идеальный диэлектрик), а частотный диапазон излучения превышает ультрафиолетовую границу спектра; здесь можно не учитывать сложных явлений в области собственных частот молекул вещества и рентгеновских лучей. Интенсивность светового пучка при прохождении через вещество уменьшается. В отсутствие поглощения рассеяние объясняется отклонением светового пучка от исходного направления распространения. По этой причине рассеивающее вещество становится видимым. Газ с однородной плотностью не рассеивал бы световых лучей и оставался совершенно прозрачным и невидимым. При облучении светом кристалла с абсолютно правильным расположением атомов он также оказался бы совершенно

прозрачным. Наблюдающееся рассеяние света обусловлено отклонением молекул от равномерного, регулярного распределения. Причина этих отклонений – тепловое движение молекул и, как следствие, флуктуации их плотности ρ . Флуктуации возникают в весьма малых объемах δV , масштаб которых меньше длины волны падающего света. Такие локальные «рои» молекул и есть те неоднородности, на которых рассеивается свет. Диэлектрическая проницаемость ε в объеме δV отклоняется от среднего значения на величину $\Delta\varepsilon = \left(\partial\varepsilon/\partial\rho\right)\Delta\rho$, которые приводит к изменению вектора поляризации $(\vec{P} = (\varepsilon - 1)\vec{E}/4\pi) \quad \Delta\vec{P} = \Delta\varepsilon\vec{E}/4\pi$. Поскольку напряженность меняется по гармоническому закону $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$, то отклонение вектора поляризации от среднего значения изменяется по тому же закону, и дипольный момент объема δV оказывается равным

$$\Delta\vec{P}(\delta V) = \Delta\vec{P} \cdot \delta V = \frac{\delta V}{4\pi} \cdot \Delta\varepsilon \vec{E}_0 \cos \omega t.$$

Считая этот дипольный момент точечным, интенсивность (квадрат напряженности) его поля излучения в волновой зоне описывается формулой

$$\begin{aligned} \Delta I_0 &= A' \cdot \left[\partial^2 [\Delta\vec{P}(\delta V)] / \partial t^2 \right]^2 / r^2 = \\ &= A' \cdot \frac{(\Delta\varepsilon)^2 \omega^4 (\delta V)^2 \cdot (E_0 \cos \omega t)^2}{(4\pi)^2 r^2} = A \cdot I_0 \frac{(\Delta\varepsilon)^2 (\delta V)^2}{r^2 \lambda^4}, \end{aligned} \quad (5.36)$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего поля, r – расстояние от диполя до точки наблюдения. При непрерывном и быстром изменении по времени плотности газа средняя интенсивность рассеянного на произвольном объеме δV_j света есть

$$\overline{\Delta I_j} = A \cdot \frac{(\delta V_j)^2}{\lambda^4 r^2} \cdot \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2}. \quad (5.37)$$

В реальности рассеяние света происходит от объемов газа или жидкости, намного больших по сравнению с длиной волны. Такой объем V можно

представить состоящим из малых, но макроскопических слабовзаимодействующих частей δV_j ($V = \sum_j \delta V_j$). Флуктуации плотности в них, а, следовательно, и рассеяние света ими происходит независимо друг от друга, т.е. некогерентно. При некогерентном рассеянии суммируются не амплитуды, а сами интенсивности. Поэтому полная интенсивность света, рассеянного от объема V , равна сумме интенсивностей излучения от его составных элементов. Общее их число в объеме V , очевидно, равно $V/\delta V$ и $\sum_j (\delta V_j)^2 = (\delta V)^2 V/\delta V$. Поэтому

$$\begin{aligned}\bar{I} &= \sum_j \overline{\Delta I_j} = A \cdot \frac{I_0}{\lambda^4 r^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} \sum_j (\delta V_j)^2 = \\ &= A \cdot \frac{I_0}{\lambda^4 r^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} \cdot V \delta V.\end{aligned}\quad (5.38)$$

Относительная флуктуация плотности в объеме δV ранее было вычислена $\overline{\left(\Delta \rho / \rho \right)^2} = kT \gamma_T / \delta V$, ее подстановка в формулу дает общее выражение для интенсивности света, рассеянного объемом V :

$$\bar{I} = A \frac{I_0}{\lambda^4 r^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 V \cdot kT \cdot \gamma_T. \quad (5.39)$$

Очевидна сильная зависимость рассеянной интенсивности от длины волны λ , она резко возрастает с её уменьшением. При переходе от волны красной части спектра ($\lambda = 0,66 \text{ мкм}$) к крайней фиолетовой ($\lambda = 0,44 \text{ мкм}$) интенсивность увеличивается в 5,1 раза. Если коэффициент при V невелик, то для получения заметной интенсивности рассеяния свет должен проходить через большие толщи вещества.

В идеальном газе изотермическая сжимаемость $\gamma_T = -\left(\partial V / \partial p \right)_T / V = 1/p$ и $kT \gamma_T = V/N = 1/n$, где n – среднее число молекул в единице объема.

Зависимость диэлектрической проницаемости от плотности дается формулой $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha\rho$ (α – поляризуемость), откуда $\rho\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right) = \varepsilon - 1$ и

$$\bar{I} = A \frac{I_0(\varepsilon - 1)^2}{\lambda^4 r^2} \cdot \frac{V}{n}. \quad (5.40)$$

В этом случае интенсивность не зависит от температуры, а коэффициент перед V весьма мал, поскольку диэлектрическая проницаемость газа близка к единице. Так как в формулу входит плотность числа молекул, то измерения интенсивности света, рассеянного в атмосфере, позволили определить достаточно точно число Авогадро. Характер движения атомов в идеальном газе, а, следовательно, и флуктуации плотности не зависят от температуры (от температуры зависят средние скорости атомов). По этой причине имеет место независимость интенсивности рассеянного света от температуры.

Формула (5.40) объясняет голубую окраску больших толщ газа, в частности земной атмосферы. При прохождении белого солнечного света через атмосферу сильнее всего рассеиваются лучи синей части спектра, именно они придают атмосфере (небу) голубую окраску. Таким же образом объясняется красная окраска Солнца, когда оно находится вблизи горизонта. Его лучи проходят гораздо больший путь, примерно в 70-80 раз, чем при высоком стоянии. Синяя часть спектра практически полностью рассеивается, до поверхности земли доходят лишь красные лучи.

Применение исходной формулы к иным рассеивающим средам требует учета их изотермической сжимаемости, корреляции флуктуаций плотности между элементарными объемами (нарушается аддитивность интенсивности рассеяния). Так, например, точный расчет показывает, что интенсивность света, рассеянного средой в критической точке ($\gamma_T \rightarrow \infty$), хотя и не обращается в бесконечность, но резко возрастает по сравнению с обычными условиями; при этом ее зависимость от длины волны не такая сильная ($\sim \lambda^{-2}$): происходит более равномерное рассеяние света во всем его спектре. Вещество в этом случае приобретает характерную мутно-белую окраску,

напоминающую окраску минерала опал. По этой причине явление интенсивного рассеяния света веществом в критическом состоянии получило название *критической опалесценции*.

6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

6.1. Определения и характеристики необратимых процессов

6.1.1. Р е л а к с а ц и я . Характерная особенность равновесных макроскопических систем – независимость от времени термодинамических параметров, потенциалов, функции распределения вероятностей микросостояний. Флуктуации и/или разовое воздействие внешних факторов выводят систему из равновесного состояния. Когда исчезают условия, которые привели систему в неравновесное состояние, она стремится вернуться в исходное состояние. Процесс возвращения её в состояние термодинамического равновесия называется *релаксацией*. Релаксация – необратимый процесс, обязательно сопровождается переходом части внутренней энергии в тепло. Промежуток времени, за который происходит переход неравновесной замкнутой макроскопической системы в состояние равновесия называется *временем релаксации*. Скорость изменения во времени некоторой функции (параметра) f при малом отклонении от равновесного значения f_0 предполагается пропорциональной величине этого отклонения:

$$\frac{df}{dt} = \frac{f - f_0}{\tau}.$$

Решение уравнения релаксации

$$f(t) - f_0 = [f(0) - f_0] e^{-t/\tau}$$

определяет её время τ как время, в течение которого отклонение $f - f_0$ уменьшается в e раз.

Релаксация, кроме термодинамических параметров (давления, температуры и т.д.), существенно зависит от характеристик частиц системы, в частности, от времени τ^* и длины l свободного пробега. Как правило, l и τ^* крайне малы по сравнению с размерами системы и временем, за которое

протекают макроскопические процессы. Поэтому равновесие сначала устанавливается в малых частях системы. Поскольку они квазинезависимые, каждая из частей имеет свою температуру, давление, плотность и т.д. Такое квазиравновесное состояние устанавливается за очень короткое время (небольшое число столкновений). Время релаксации здесь очень мало $t_p^b \sim \tau^*$ (быстрые процессы). На следующем этапе происходят медленные процессы релаксации: выравниваются температуры, давления, плотности, средние скорости и т.д. всех частей системы. Они характеризуются большим числом соударений частиц, их время релаксации t_p^M пропорционально размерам системы L и велико по сравнению с τ^* : $t_p^M \sim \tau^*(L/l) \gg \tau^*$. Условием разделения процесса релаксации на быструю и медленную части является неравенство $L \gg l$. Оно нарушается либо при очень низких температурах (длина пробега электронов и фононов в твердых телах становится большой), либо для сильно разреженных газов.

6.1.2. Явления переноса. Линейные диссипативные уравнения. В неравновесном состоянии в системе существуют пространственные градиенты различных физических величин. В изолированной (квазинезависимой) системе, благодаря хаотическому тепловому движению частиц, столкновительным процессам и их взаимодействию, эти градиенты уменьшаются и за время релаксации исчезают. Когда градиенты поддерживаются внешними условиями, возникают стационарные потоки физических величин в направлении, противоположном градиенту. Иными словами, происходят необратимые процессы переноса физической величины, а именно: массы, энергии, импульса, количества движения, заряда и т.п., которые получили название *явления переноса*. К ним относятся диффузия, термодиффузия, теплопроводность, электропроводность, вязкость, термомеханический эффект, термоэлектрические явления и др.

Термодинамика необратимых процессов основана с одной стороны, на законах сохранения энергии, массы и импульса и законе изменения энтропии, а с другой – на линейных соотношениях между термодинамическими силами X_k (определяемые через градиенты или конечные разности физических величин) и их потоками J_i . При малых отклонениях от статистического равновесия имеет место линейная связь (феноменологическое уравнение):

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (6.1)$$

где L_{ik} – кинетические коэффициенты.

В *прямых процессах* сила X_k вызывает поток J_k . Например, градиент температуры вызывает поток тепла (теплопроводность), градиент концентрации – поток вещества (диффузия), градиент электрического потенциала – поток зарядов (электропроводность). Такие необратимые процессы характеризуются кинетическими коэффициентами L_{kk} , пропорциональными коэффициентам теплопроводности, диффузии, электропроводности, вязкости.

Термодинамическая сила X_k может также вызывать поток J_i ($i \neq k$), в частности, градиент температуры порождает поток вещества в многокомпонентной среде (термодиффузия), а градиент концентрации – поток энергии (эффект Дюфура). Такие необратимые процессы называют *перекрестными*, они описываются коэффициентами L_{ik} ($i \neq k$), например, коэффициентами термодиффузии, Дюфура.

Изменение энтропии системы при необратимом процессе характеризуется количеством энтропии σ , производимой в единицу времени, называемой скоростью возникновения, или производством энтропии. Последняя связана с величинами J_k и X_k соотношением

$$\sigma = \sum_k J_k X_k = \sum_{i,k} X_i L_{ik} X_k \geq 0. \quad (6.2)$$

Для необратимых процессов всегда $\sigma > 0$; в стационарном процессе она минимальна (теорема Пригожина), в состоянии термодинамического

равновесия $\sigma = 0$, так как исчезают потоки ($J_i = 0$). Приведенные уравнения называют линейными диссипативными.

Статистическая теория необратимых процессов построена на молекулярном строении вещества. Ее возникновение связано с работами Р. Клаузиуса (1857), Л. Больцмана (1866) и Дж. Максвелла (1867) по кинетической теории газов. К настоящему времени она еще не достигла той степени завершенности, как теория равновесных процессов. Здесь рассматриваются некоторые результаты статистической теории необратимых процессов, которые получены с помощью кинетической теории газов при определенных физических предположениях. Основная задача этой теории – вывод линейных диссипативных уравнений, установление области их применимости и получение выражения для кинетических коэффициентов через молекулярные характеристики системы.

6.1.3. Потоки физических величин. Исходным при построении теории неравновесных процессов является уравнение для функции распределения (см. раздел 1):

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial F_N}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F_N}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0.$$

Здесь уже нельзя считать, что F_N зависит только от одного интеграла движения (функции Гамильтона H). Причиной этого может быть нестационарность, обусловленная переходными процессами или воздействием на систему внешних переменных во времени полей. Исследование неравновесных систем – очень сложная задача. Здесь будут рассмотрены системы с очень слабым взаимодействием частиц (идеальный газ). В предположении их независимого движения уравнение можно упростить и разработать эффективные приближенные методы его решения.

Упрощения базируются на следующем факте. Чаще всего приходится вычислять средние значения потоков, например, электрического тока в точке $\vec{r}$

$$\vec{j} = \sum_{k=1}^N e_k \vec{v}_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$$

$$\vec{j} = \sum_{k=1}^N e_k \int \vec{v}_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) F_N d\Gamma = Ne \int_{(p_x, p_y, p_z)} \vec{v} \cdot f(t, \vec{r}, \vec{v}) dp_x dp_y dp_z$$

где

$$f(t, \vec{r}, \vec{v}) = \int \dots \int F_N(t, \vec{r}, \vec{v}; \vec{r}_2, \vec{v}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_N) d\Gamma_2 \cdot \dots \cdot d\Gamma_N,$$

Интегрирование ведется по координатам и скоростям всех частиц, кроме одной. При выводе этих формул воспользовались тем, что функция F_N – симметричная функция относительно координат и импульсов тождественных частиц. Таким образом, для нахождения средних величин, определяемых через сумму членов, каждый из которых зависит от координат и скорости только одной частицы, достаточно знать одночастичную функцию распределения f . Она удовлетворяет очевидному условию нормировки

$$\int \dots \int f(t, \vec{r}, \vec{v}) d\vec{p} \cdot dV = \int \dots \int F_N(t, \vec{r}, \vec{v}; \vec{r}_2, \vec{v}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_N) d\Gamma d\Gamma_2 \cdot \dots \cdot d\Gamma_N = 1,$$

или при интегрировании по скоростям ($\vec{p} = m\vec{v}$)

$$m^3 \int f(t, \vec{r}, \vec{v}) d\vec{v} = 1/V,$$

где V – объем системы. В состоянии равновесия для идеального газа f совпадает с функцией Максвелла-Больцмана.

Знание функции распределения позволяет определить основные характеристики неравновесной системы такие, как плотность массы

$$\overline{\rho(\vec{r}, t)} = m \int f(t, \vec{r}, \vec{v}) d\vec{v}, \quad (6.3)$$

плотности тока и потока тепла

$$\vec{j} = -e \int \vec{v} \cdot f(t, \vec{r}, \vec{v}) d\vec{v}; \quad \vec{Q} = \int \frac{mv^2}{2} \cdot \vec{v} f(t, \vec{r}, \vec{v}) d\vec{v}. \quad (6.4)$$

Таким образом, целью теории неравновесных процессов является составление уравнения для функции распределения и его решение.

6.1.4. Уравнение непрерывности. Прежде чем составить уравнение для функции распределения, обратимся к вопросу о числе носителей физического качества в некотором элементе объема. Рассмотрим движение газа с плотностью ρ , массой молекул m и их концентраций (число молекул в единице объема) $n = \rho / m$. Считаем вначале, что газ течет вдоль оси y . Определим изменение его массы в выделенном элементарном объеме $dV = dxdydz$ (рис. 6.1)

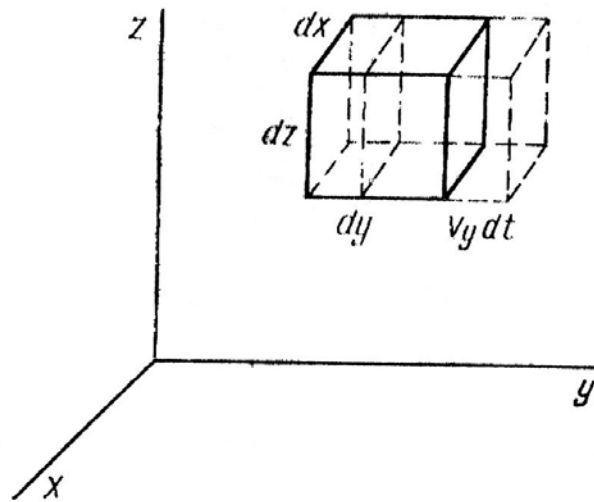


Рис. 6.1.

$$dM = \frac{\partial \rho}{\partial t} dt \cdot dV.$$

Изменение масс может происходить за счет разности количества газа, втекающего через левую грань с координатой y и вытекающего через правую – с координатой $y + dy$. Если скорость течения равна v_y , а dy является бесконечно малой величиной, то вычисления дают

$$dM = \frac{\partial \rho}{\partial t} dt \cdot dV = [\rho(y)v_y(y) - \rho(y + dy)v_y(y + dy)] dt dx dz = -\frac{\partial(\rho v)}{\partial y} dy dt dx dz.$$

Откуда следует $\partial \rho / \partial t = -\partial(\rho v) / \partial y$. Если поток газа имеет составляющие скорости по всем трем осям, то

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left[\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \right] = -\operatorname{div}(\rho \vec{v}), \quad (6.5a)$$

или с учетом $\rho = n \cdot m$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}(n \vec{v}). \quad (6.5b)$$

Формулы (6.5) – суть *уравнение непрерывности*. Они показывают, что изменение числа частиц в некотором объеме равно превышению числа входящих в него частиц над числом выходящих.

6.2. Теория стационарных процессов в газе свободных электронов

6.2.1. Дрейфовая скорость электрона. Время релаксации. В отсутствие электрического поля электронный газ в металлах находится в равновесном состоянии и описывается равновесными функциями распределения. При приложении к проводнику электрического поля в нем возникает поток зарядов (электрический ток). Плотность тока определяется законом Ома $\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$, где коэффициент пропорциональности (кинетический коэффициент) σ определяют как удельную проводимость проводника. Направленное движение электронов под действием поля называют дрейфом электронов, а среднюю скорость этого движения $\vec{u}$ – скоростью дрейфа.

Сила, действующая на электрон со стороны поля равна $\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}$. При движении электрон сталкивается с дефектами решетки, примесями и, рассеиваясь, теряет скорость. Действие дефектов можно формально свести к действию силы сопротивления $\vec{F}_c = -m_{ef} \cdot \vec{u}/t$, которая пропорциональна скорости движения электрона $\vec{u}$ и направлена противоположно ей; здесь m_{ef} – эффективная масса электрона. Уравнение движения электрона в решетке принимает вид.

$$m_{ef} d\vec{u}/dt = -e\vec{E} - m_{ef} \vec{u}(t)/\tau. \quad (6.6)$$

В стационарном режиме ($d\vec{u}/dt = 0$) силы сопротивления $\vec{F}_c$ и сила Кулона сравниваются, скорость дрейфа электрона становится равной

$$\vec{u} = -e\tau\vec{\mathcal{E}}/m_{ef} \quad (6.7)$$

и имеет направление, противоположное вектору напряженности $\vec{\mathcal{E}}$.

Если в какой-то момент t_0 выключить поле $\mathcal{E}(t \geq t_0) = 0$, то из (6.6) приходим к уравнению релаксации $du(t)/dt = -u(t)/\tau$, которое описывает переход электронного газа в равновесное состояние, а τ – время релаксации. Для чистых металлов $\tau = 10^{-14}$ с. По аналогии с кинетической теорией газов можно считать, что электрон движется прямолинейно до тех пор пока не встретится с дефектом решетки и не рассеется. Средний отрезок пути λ , который проходит электрон между двумя последовательными актами рассеяния, примем за *длину свободного пробега электрона*. Для полного уничтожения скорости в данном направлении требуется не одно, а в среднем ν столкновений с рассеивающими центрами. Только в этом случае исчезает всякая корреляция между начальной и конечной скоростями движения электрона. Время релаксации будет равно $\tau = \nu\tau^*$, где $\tau^* = \lambda/v$ – среднее время свободного движения электрона между двумя последовательными столкновениями, а v – средняя скорость движения электронов:

$$\tau = \nu\lambda/v = L/v, \quad (6.8)$$

где $L = \nu\lambda$ – *транспортная длина свободного пробега*.

6.2.2. Электропроводность невырожденного и вырожденного электронных газов. Знание дрейфовой скорости (6.7) позволяет вычислить плотность электрического тока и удельную электропроводность. Если плотность электронов в газе – n , а их скорость движения v , то через единицу площади в единицу времени пройдет поток зарядов (плотность тока)

$$\vec{j} = -en\vec{v} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$$

где

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m_{ef}} \cdot \tau = \frac{e^2 n}{m_{ef}} \cdot \frac{\lambda \bar{\nu}}{\bar{v}}. \quad (6.9a)$$

В случае *невыврожденного газа* плотность заполнения зоны проводимости электронами настолько мала, что попадание в одно состояние двух электронов практически исключается (нет ограничения принципом Паули). Электроны полностью свободны в том смысле, что на движение любого из них другие не оказывают заметного влияния. Все электроны проводимости принимают независимое друг от друга участие в создании электрического тока и формировании электропроводности проводника. Поэтому в формуле (6.9a) должны фигурировать средние значения длины свободного пробега $\bar{\lambda}$, числа столкновений $\bar{\nu}$, скорости движения $\bar{v}$ и времени релаксации $\bar{\tau}$ всех свободных электронов, полученные усреднением их по всему коллективу

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m_{ef}} \cdot \frac{\bar{\tau}}{\bar{v}} = \frac{e^2 n}{m_{ef}} \cdot \frac{\bar{\lambda} \bar{\nu}}{\bar{v}}. \quad (6.9б)$$

Для *вырожденного газа* все квантовые состояния с меньшей энергией (скоростью), чем энергия ε_F или скорость v_F Ферми, заняты электронами. Поэтому внешнее поле может воздействовать лишь на электроны, имеющие энергию в интервале kT вблизи уровня Ферми, переводя их на более высокие свободные уровни энергии. Иными словами, в формировании электропроводности учувствуют не все свободные электроны, а только те из них, которые обладают энергией вблизи уровня Ферми. Поэтому в качестве параметров формулы (6.9a) следует брать время релаксации τ_F , длину свободного пробега λ_F , скорость v_F и число столкновений ν_F электронов, имеющих энергию, практически равную энергии Ферми.

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m_{ef}} \cdot \frac{\tau_F}{v_F} = \frac{e^2 n}{m_{ef}} \cdot \frac{\lambda_F \cdot \nu_F}{v_F}. \quad (6.9c)$$

Наглядную иллюстрацию различия в создании электрического тока вырожденным и невырожденным газом электронов дает следующая механическая аналогия. Пусть на поверхности воды, налитой в плоский горизонтальный сосуд, плавают заряженные частицы-шарики. Внешнее поле $\vec{\mathcal{E}}$ вызывает их направленное движение. Характер действия поля на «коллектив» шариков как целое, существенно зависит от их плотности распределения по поверхности воды. Если плотность мала (расстояние между шариками велико), каждая частица движется практически свободно, не ограничивая движения своих соседей (рис. 6.2.а). Движение «коллектива» под действием внешнего электрического поля будет определяться *средними параметрами* движения отдельных «частиц» ($\bar{v}$, $\bar{\tau}$, $\bar{\lambda}$). При плотной упаковке шариков, так что на поверхности воды, занятой ими, не остается свободных мест, направленное движение «коллектива» определяется движением нижнего слоя «частиц» CC , отделяющего «занятые» состояния от «свободных» (рис. 6.2б), а именно: скоростью v_C , временем релаксации τ_C , длиной свободного пробега λ_C и т.д. Для вырожденного электронного газа роль такого слоя выполняют электроны, располагающиеся у уровня Ферми, которые отделяют занятые состояния от свободных.

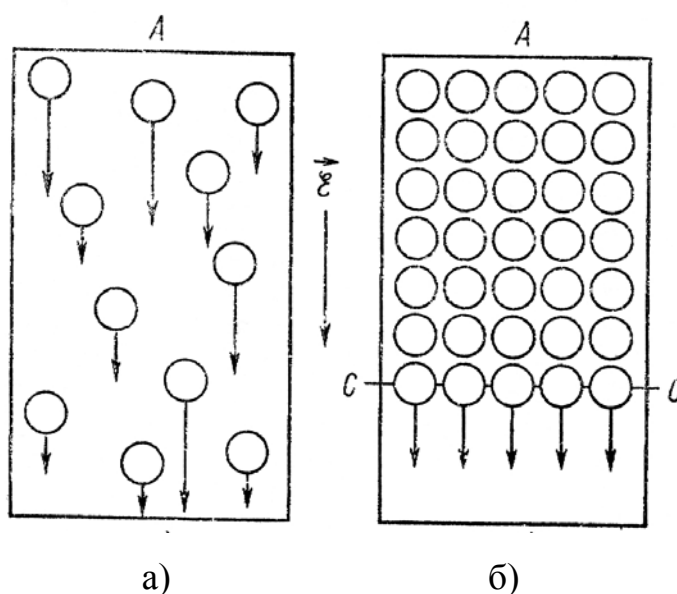


Рис. 6.2.

6.2.3. Зависимость электропроводности проводника от температуры. Одним из основных вопросов теории электропроводности твердых тел – зависимость скорости дрейфа носителей заряда от температуры. Его решение проведем отдельно для высоких и низких температур. Важным фактором, препятствующим переносу заряда в проводнике, является рассеяние электрона на тепловых колебаниях решетки (на фононах). Каждый атом решетки колеблется около положения равновесия, оставаясь в пределах сферы с радиусом, равным амплитуде колебаний a . Площадь сечения этой сферы $S = \pi a^2$ примем за *сечение рассеяния* колеблющегося атома. Вероятность попадания в него электрона, очевидно, пропорциональна его площади, а длина свободного пробега – обратно пропорциональна ей $\lambda \sim S^{-1} \sim a^{-2}$. Энергия колеблющегося атома пропорциональна квадрату амплитуды колебаний $\mathcal{E} \sim a^2$. С другой стороны, *при высоких температурах* средняя энергия атома, совершающего тепловые колебания, пропорциональна T : $\mathcal{E} \sim T$. Поэтому $\lambda \sim T^{-1}$. Фононы при высоких температурах обладают столь высокими средними импульсами, что уже в единичных актах столкновения с ними (т.е. при $\nu = 1$) электроны практически полностью теряют скорость в первоначальном направлении. Учитывая эти замечания и $\bar{v} \sim \sqrt{T}$, получим следующие зависимости от температуры для электропроводности невырожденного газа

$$\sigma \sim \frac{\bar{\lambda} \cdot \bar{\nu}}{\bar{v}} \sim \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} \sim \frac{T^{-1}}{T^{1/2}} \sim T^{-3/2}; \quad (6.10)$$

и вырожденного газа

$$\sigma \sim \frac{\lambda_F}{v_F} \sim \frac{T^{-1}}{\text{const}} \sim T^{-1}. \quad (6.11)$$

В области низких температур основное значение имеет рассеяние на ионизированных примесных атомах, которое отклоняют электроны, проходящие вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их движения в первоначальном направлении. Задача о рассеянии заряженных частиц

заряженными центрами была впервые решена Э. Резерфордом. В применении к нашему случаю полученная им формула для ν имеет вид

$$\nu \sim v^4 \left(\frac{\varepsilon}{Ze} \right)^2 m_{ef},$$

где v – скорость электрона, ε – диэлектрическая проницаемость кристалла, Ze – заряд рассеивающего иона. Длина свободного пробега электронов при рассеянии их на примесях обратно пропорциональна концентрации последних и от температуры не зависит. Учитывая это и значение ν получим: для невырожденного газа

$$\sigma \sim \frac{\bar{\lambda} \cdot \bar{\nu}}{\bar{v}} \sim \bar{v}^3 \sim T^{3/2}, \quad (6.12)$$

для вырожденного газа

$$\sigma \sim \frac{\lambda_F \nu_F}{v_F} \sim v_F^3 \sim \text{const}. \quad (6.13)$$

Для *очень чистых металлов*, содержащих ничтожное количество примесей, основным механизмом рассеяния носителей заряда может оказаться рассеяние на фононах. В этом случае длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна концентрации фононов n_ϕ . При низких температурах ($T \ll \theta_D$) $n_\phi \sim T^3$, поэтому $\lambda \sim n_\phi^{-1} \sim T^{-3}$. Импульс фононов p_ϕ в этом случае намного меньше импульса электрона p_e ($p_\phi \ll p_e$), и $\nu \gg 1$. Так как с ростом T увеличивается p_ϕ , то ν должно зависеть от температуры.

На рис. 6.3 показано изменение импульса электрона после упругого столкновения с фононом в точке A . До столкновения электрон имел импульс $\vec{p}_e^0$, после столкновения – $\vec{p}_e$. Так как столкновение упругое, то абсолютная величина p_e не меняется: $p_e^0 = p_e$ ($AB = AC$); меняется лишь направление импульса так, что $\vec{p}_e = \vec{p}_e^0 + \vec{p}_\phi$. Вследствие изменения направления величина

импульса в первоначальном направлении уменьшается на Δp_e (DC). Из $\triangle ABC$ и $\triangle AEC$ (AE – высота, биссектриса и медиана) находим $\Delta p_e = p_\phi \sin(\varphi/2)$, $\sin(\varphi/2) = p_e/2p_\phi$, где φ – угол рассеяния электрона. Поэтому при однократном столкновении импульс электрона в первоначальном направлении изменяется на величину $\Delta p_e = p_\phi^2/2p_e$. Для полного уничтожения импульса $\vec{p}_e^0$ потребуется следующее число столкновений

$$\nu \approx p_e/\Delta p_e \approx 2(p_\phi/p_e)^2 \sim p_\phi^{-2}.$$

Средняя энергия фонона $\varepsilon_\phi \sim T$. Поскольку $p_\phi = \varepsilon_\phi/v$, где v – скорость звука в кристалле, то $\nu \sim T^{-2}$, и электропроводность электронного газа в области низких температур для чистых металлов пропорциональна

$$\sigma \sim \frac{\lambda_F \nu_F}{v_F} \sim \frac{T^{-2} \cdot T^{-5}}{\text{const}} \sim T^{-5}. \quad (6.13)$$

На рис. 6.4 приведен качественный график зависимости $\sigma(T)$ для чистых металлов. В области температур, близких к абсолютному нулю, тепловые колебания решетки ослабевают настолько, что основное значение приобретает рассеяние на примесных атомах, которые всегда содержатся в металле, как бы чист он не был.

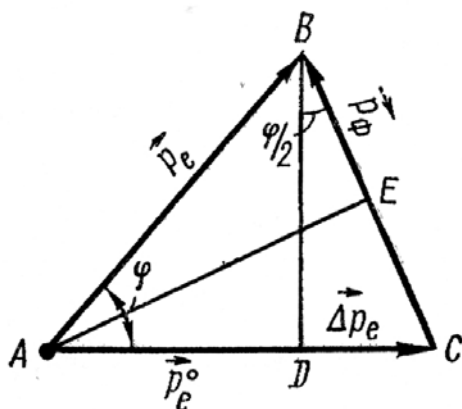


Рис. 6.3.

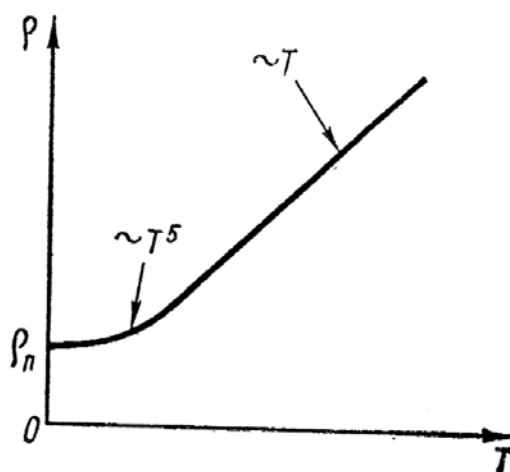


Рис. 6.4.

6.2.4. Теплопроводность электронного газа. Закон Видемана - Франца. Свободные электроны в металла обуславливают не только перенос заряда под действием электрического поля, но и перенос тепла при наличии пространственного градиента температуры: $\vec{Q} = \alpha \text{grad } T$. Приведем оценку коэффициента теплопроводности α для невырожденного электронного газа.

Пусть две параллельные пластины имеют разную температуры T_1 и T_2 (рис. 6.5). Благодаря градиенту температуры в газе, возникает поток энергии от нагретой к холодной пластине. Вычислим этот поток через единичную площадь плоскости $z = z_0$. Оценим среднюю энергию электронов $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT(z)$, которые находятся на расстоянии транспортной длины свободного пробега L от выбранной плоскости, т.е. имеющие координаты $z - L$ и $z + L$. Учитывая малые значения L , имеем

$$\bar{\varepsilon}(z_0 + L) = \frac{3}{2}k \left[T(z_0) + L \frac{\partial T(z_0)}{\partial z} \right],$$

$$\bar{\varepsilon}(z_0 - L) = \frac{3}{2}k \left[T(z_0) - L \frac{\partial T(z_0)}{\partial z} \right]$$

В результате столкновительных процессов происходит передача энергии от «горячего» «холодному» электрону $\Delta\varepsilon_0 = \bar{\varepsilon}(z_0 + L) - \bar{\varepsilon}(z_0 - L) =$

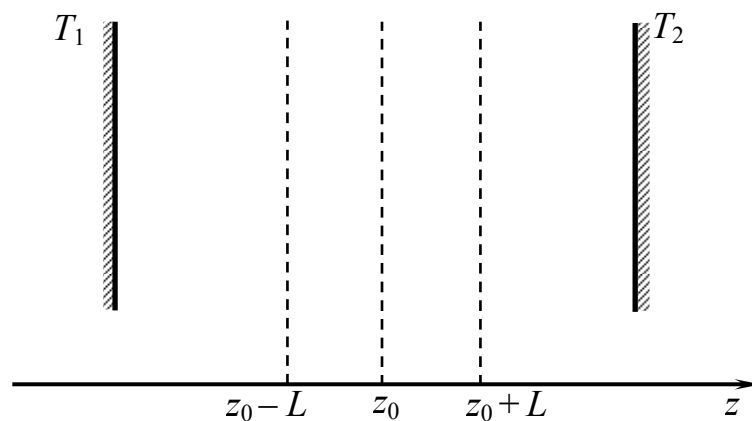


Рис. 6.5.

$= 3kL \partial T(z_0)/\partial z = 3k\bar{\nu}\bar{\lambda} \partial T(z_0)/\partial z$. Общее число электронов, пересекающих плоскость $z = z_0$ в единицу времени в направлении к холодной пластине считаем равным $n\bar{\nu}/6$, где n – число электронов в единице объема газа. Переносимая при этом энергия (поток тепла, $Q = \Delta\varepsilon_0 \cdot n\bar{\nu}/6$) определяется выражением

$$Q = \frac{kn\bar{\lambda}\bar{\nu}\bar{v}}{2} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{3}\bar{\lambda} \cdot \bar{\nu} \cdot \bar{v}C_V^e \cdot \frac{\partial T}{\partial z},$$

где $C_V^e = \frac{3}{2}nk$ – удельная (единицы объема) теплоемкость невырожденного электронного газа. Коэффициент теплопроводности оказывается равным

$$\chi^e = \frac{1}{2}kn\bar{\lambda}\bar{\nu}\bar{v} = \frac{1}{3}C_V^e \cdot \bar{\lambda} \cdot \bar{\nu} \cdot \bar{v}. \quad (6.16)$$

Для вырожденного газа электронов ($C_V^e = \frac{\pi^2 nk^2 T}{2\varepsilon_F}$)

$$\chi^e = \frac{\pi^2 nk^2}{6\varepsilon_F} \lambda_F \nu_F v_F \cdot T. \quad (6.17)$$

Вопрос о характере температурной зависимости теплопроводности решается таким же образом, как и для электропроводности.

Поскольку перенос заряда и тепла (кинетической энергии) в электронном газе осуществляется одними и теми же носителями, то должна быть связь между этими явлениями переноса. Ее впервые установили экспериментально Г. Видеман и П. Франц и теоретически обоснована Л. Лоренцем для металлов. Ими было показано, что отношение теплопроводности χ и электропроводности σ пропорционально абсолютной температуре T :

$$\chi/\sigma = \mathcal{L} \cdot T. \quad (6.18)$$

Это выражение составляет содержание закона Видемана-Франца; коэффициент $\mathcal{L}$ – называют *числом Лоренца*. Его легко установить в рассмотренной модели газа. Воспользуемся формулами (6.16) и (6.17) для

теплопроводности металла χ (которая фактически равна его электронной составляющей). Поделив ее на электропроводность σ , заданную формулами (6.9б) и (6.9с), соответственно, для невырожденного газа

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{m_{ef}^2}{e^2 n} \cdot \frac{\bar{v}}{\lambda \bar{\nu}} \cdot \frac{k n \lambda \bar{\nu} \bar{v}}{2} = \frac{k}{e^2} \cdot \frac{m_{ef} \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T,$$

а вырожденного газа

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{\pi^2 n k^2}{6 \varepsilon_F} \cdot \frac{\lambda_F \cdot \nu_F \cdot v_F \cdot v_F \cdot m_{ef}}{e^2 n \lambda_F \nu_F} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T.$$

Теоретическая модель подтверждает закон Видемана-Франца и позволяет определить число Лоренца (для вырожденного газа оно равно $\mathcal{L} \simeq 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²), которое находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для чистых металлов.

6.3. Газокинетическое уравнение Больцмана

6.3.1. П р и б л и ж е н и е Б о л ь ц м а н а . Основные проблемы молекулярно-кинетической теории неравновесных процессов – это, во-первых, нахождение уравнений, определяющих изменение функций распределения в пространстве и во времени, и, во-вторых, установление связей между нею и макроскопическими величинами (потоками). Заметим, что при $t \rightarrow \infty$ неравновесные функции распределения должны в пределе переходить в равновесные, если отсутствуют внешние воздействия. Кинетический подход к изучению неравновесных явлений является более глубоким и должен давать обоснование формальным методам неравновесной термодинамики.

Состояние одноатомного газа в неравновесном состоянии характеризуется совокупностью N изобразительных точек в шестимерном μ -пространстве, перемещающихся по своим фазовым траекториям. Плотность изобразительных точек (функция распределения) в μ -пространстве

$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t) \equiv f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ неравновесной системы зависит от времени как явно, так и через координаты $\vec{r}(t)$ и импульса $\vec{p}(t)$. Плотность числа частиц в координатном $\rho_{\vec{r}} = \rho_{\vec{r}}(\vec{r}, t)$ и импульсном $\rho_{\vec{p}} = \rho_{\vec{p}}(\vec{p}, t)$ пространствах связаны с функцией распределения соотношениями

$$\rho_{\vec{r}}(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}; \quad \rho_{\vec{p}}(\vec{p}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r}.$$

Нахождение функции распределения и ее зависимости от координат и времени – центральная задача физической кинетики. Знание функции $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ позволяет решить широкий класс задач, относящихся к неравновесным состояниям системы. К ним относятся явления релаксации, определения кинетических коэффициентов в процессах переноса (электропроводность, теплопроводность, диффузия и т.д.). Пусть, например, ξ – некая аддитивная физическая величина, отнесенная к одной молекуле (энергия, импульс и т.д.). Тогда выражения

$$\bar{\xi} = \int \xi(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot f \cdot d\vec{p}; \quad \overline{\xi \cdot v_i} = \int \xi(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot v_i \cdot f \cdot d\vec{r}$$

представляют собой пространственную плотность и плотность потока для макроскопической величины ξ ($i = x, y, z$). Здесь должно быть учтено условие нормировки $\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p} = N$, где N – полное число частиц газа.

Если в равновесном состоянии существует универсальное распределение Гиббса, то в неравновесных состояниях *индивидуальные особенности* той или иной системы и *многообразие внешних воздействий* на нее сказываются настолько сильно, что никакой универсальной формулы для функции распределения получить не удастся. Более того, даже уравнение, описывающее пространственную и временную зависимость функции распределения (кинетическое уравнение) можно определить только в некоторых предельных случаях при более или менее далеко идущих предположениях.

В классической кинетике существует два подхода к анализу неравновесных процессов; один из них пригоден для описания явлений в

разреженных газах (метод кинетического уравнения Больцмана), а другой – для описания плотных газов (уравнение Смолуховского, Фоккера-Планка).

Допустим, что газ нейтральных молекул настолько разрежен, что длина свободного пробега λ много больше радиуса действия межмолекулярных сил r_0 (сечения соударения $\sigma = \pi r_0^2$) и соответственно время свободного пробега τ^* много больше времени взаимодействия двух молекул τ_0 . Так как $\lambda \sim 1/n\sigma$, где n – плотность числа молекул, то критерий применения уравнения Больцмана имеет вид $1/r_0^2 n \gg r_0$ или $n \ll r_0^{-3}$. Поскольку $r_0 \in (10^{-7}, 10^{-8})$ см, то $n \ll (10^{21} \dots 10^{24}) \text{ см}^{-3}$. В этом случае можно ввести понятие «столкновение» молекул, понимая под этим процесс изменения параметров движения одной молекулы за то время, которая она проводит в сфере действия другой. В силу неравенства $\tau^* \gg \tau_0$ предполагается процесс столкновения мгновенным. Изменение координат молекул за время столкновения $\Delta x_i = v_i \tau_0$ можно считать равным нулю, но изменение проекции скорости и импульса молекулы $\Delta v_i = \dot{v}_i \tau_0$ и $\Delta p_i = F_i \tau_0$ имеет конечное значение. Таким образом, в этом приближении столкновение сопровождается лишь скачкообразным изменением импульса обеих молекул. Характер движения в рассматриваемом приближении иллюстрирует рис. 6.5а. В момент столкновения изобразительная точка молекулы в фазовом μ -пространстве скачком переходит из одного положения в другое. В силу этого уравнение непрерывности для функции распределения несправедливо. Это значит, что в μ -пространстве существуют

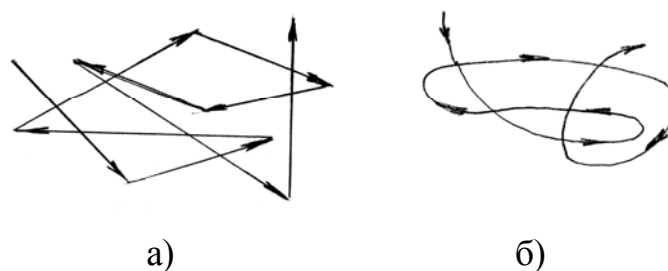


Рис. 6.5

источники и стоки функции распределения, мощность которых определяется столкновениями между молекулами.

В альтернативном предельном случае $\lambda \lesssim r_0$, $\tau^* \leq \tau_0$ характер движения иллюстрирует рис. 6.5б. Очевидно, в случае плотных газов ($n \gtrsim r_0^{-3}$) понятие «столкновение» теряет смысл, так как молекула все время находится внутри сферы действия соседних молекул.

6.3.2. Уравнение непрерывности в отсутствие столкновений. Перейдем к изучению процессов в разреженных газах (приближение Больцмана, учитываются только попарные столкновения). Передвигаясь по фазовым траекториям, изобразительные точки распределены в μ -пространстве с плотностью $f[\vec{r}(t), \vec{v}(t), t]$. В последующий момент времени $t + \Delta t$ функция распределения примет значение $f[\vec{r}(t + \Delta t), \vec{v}(t + \Delta t), t + \Delta t] \equiv f_1(\vec{r}', \vec{v}', t + \Delta t)$. Выберем промежуток времени Δt значительно большим, чем время столкновения ($\Delta t \gg \tau_0$). С другой стороны считаем Δt малым по сравнению со средним временем между столкновениями ($\Delta t \ll \tau^*$), т.е. путь, пройденный частицей за это время будет намного меньше, чем средняя длина свободного пробега. Иными словами, характер движения частицы в этот промежуток времени определяется координатами $r(t)$, скоростью $v(t)$ в предыдущий момент времени и внешними силами $\vec{F}$:

$$\vec{r}' = \vec{r}(t + \Delta t) \cong \vec{r}(t) + \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \Delta t = \vec{r}(t) + \vec{v} \Delta t;$$

$$\vec{v}' = \vec{v}(t + \Delta t) \cong \vec{v}(t) + \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \Delta t = \vec{v}(t) + \frac{\vec{F}}{m} \Delta t.$$

Здесь предполагается, что система однородная, а сила F не зависит от координат пространства. В этих условиях число изобразительных точек в

элементе объема $d\vec{r}d\vec{v}$ не меняется, т.е. $f_1 = f$. Представляя $f_1(\vec{r}', \vec{v}', t + \Delta t)$ в виде ряда

$$f_1 = f + \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right] \Delta t,$$

приходим к *уравнению непрерывности*, которое определяет *дрейфовую производную*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = -\vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_d. \quad (6.19)$$

Второе слагаемое в правой части уравнения отлично от нуля только в том случае, если газ помещен во внешнее поле.

6.3.3. Учет столкновительных процессов. Столкновения между молекулами приводят к скачкообразному изменению проекций скорости (при неизменных координатах) и, следовательно, к скачкообразному перемещению изобразительных точек. В этом приближении они «гибнут» в одних частях μ -пространства и «рождаются» в других не пересекая границ выделенного объема $d\vec{r}d\vec{v}$. Это значит, что приближение «мгновенных» столкновений вынуждает ввести в правую часть уравнения непрерывности источники и стоки молекул данной скорости в данной точке пространства. Поэтому общее изменение функции f во времени можно представить суммой дрейфовой и *столкновительной* производных $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$. А (6.19)

должно быть заменено уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \text{St} = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}}, \quad (6.20)$$

где $\text{St} \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$ называют еще и интегралом столкновений (stoss integral), а

величины $q_{\text{ист}}$, $q_{\text{ст}}$ представляют собой мощности источников и стоков – числа

частиц со скоростью $\vec{v}$ в точке $\vec{r}$, появляющиеся и исчезающие за единицу времени в единице объема и отнесенные к единичному интервалу скоростей.

Опишем физическую основу вычисления St . Рассмотрим столкновения молекул, из которых одна имеет скорость в интервале $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$, а другая – в интервале $(\vec{v}', \vec{v}' + d\vec{v}')$. После соударения молекулы приобретают скорости, лежащие в интервалах $(\tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}} + d\tilde{\vec{v}})$ и $(\tilde{\vec{v}}', \tilde{\vec{v}}' + d\tilde{\vec{v}}')$, соответственно. Число таких столкновений за единицу времени в единичном объеме пропорционально числам сталкивающихся молекул со скоростями $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$ $(\vec{v}', \vec{v}' + d\vec{v}')$ и интервалам значений скоростей после удара $d^3\tilde{v}$ и $d^3\tilde{v}'$ (здесь $d^3\tilde{v} \equiv d\tilde{v}_x d\tilde{v}_y d\tilde{v}_z$, в общем случае $d^3\eta$ – элементарный объем в соответствующем фазовом пространстве $\eta = (v, p)$). Таким образом, это число можно записать в виде

$$P(\tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}' | \vec{v}, \vec{v}') \cdot f \cdot f' \cdot d^3v d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}',$$

где для краткости обозначено $f = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$, $f' = f(\vec{r}, \vec{v}', t)$, $P(\tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}' | \vec{v}, \vec{v}')$ – плотность вероятности соударения $\vec{v}, \vec{v}' \rightarrow \tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}'$, зависящая от скоростей обеих молекул до и после удара. Полное число соударений, испытываемых молекулами со скоростями в интервале $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$ за единицу времени в единице объема, вычисляется интегрированием по всем значениям $\vec{v}', \tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}'$. При малом интервале $d\vec{v}$ это и определяет убыль числа молекул с указанными скоростями $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$. Таким образом, мощность стоков равна

$$q_{\text{ст}} = \iiint P(\tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}' | \vec{v}, \vec{v}') \cdot f \cdot f' \cdot d^3v d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'.$$

Наряду с процессами $\vec{v}, \vec{v}' \rightarrow \tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}'$, приводящими к уменьшению числа молекул со скоростью $\vec{v}$, в газе происходят и обратные процессы $\tilde{\vec{v}}, \tilde{\vec{v}}' \rightarrow \vec{v}, \vec{v}'$, которые увеличивают их число. Они порождают источники с мощностью

$$q_{\text{ист}} = \iiint P(\vec{v}, \vec{v}' | \tilde{v}, \tilde{v}') \cdot \tilde{f} \cdot \tilde{f}' \cdot d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}',$$

где $P(\vec{v}, \vec{v}' | \tilde{v}, \tilde{v}')$ – плотность вероятности перехода $\tilde{v}, \tilde{v}' \rightarrow \vec{v}, \vec{v}'$, $\tilde{f} = f(\vec{r}, \tilde{v}, t)$, $\tilde{f}' = f(\vec{r}, \tilde{v}', t)$. Первый аргумент функции распределения $\vec{r}$ одинаков во всех функциях, т.к. при ударе координаты в приближении мгновенных соударений не изменяются. Считая функцию плотности вероятности соударений симметричной по отношению к перестановке аргументов начального и конечного аргументов $P(\tilde{v}, \tilde{v}' | \vec{v}, \vec{v}') = P(\vec{v}, \vec{v}' | \tilde{v}, \tilde{v}')$, для интеграла столкновений имеем

$$St = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}} = \iiint P(\vec{v}, \vec{v}' | \tilde{v}, \tilde{v}') \cdot (\tilde{f}\tilde{f}' - ff') \cdot d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}'. \quad (6.21)$$

Определение функции $P(\vec{v}, \vec{v}' | \tilde{v}, \tilde{v}')$ можно найти, например, в книгах: Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин Термодинамика. Статистическая физика и кинетика. М. 1972, § 67; Л.В. Радushkevich Курс статистической физики. М. 1966, § 7. Для классических систем в предположении, что атомы газа – абсолютно твердые сферы с диаметрами d

$$St = \frac{d^2}{2} \iiint |\vec{v}' - \vec{v}| \cos \theta \cdot (\tilde{f}\tilde{f}' - ff') d^3 v' d\Omega. \quad (6.22)$$

Здесь θ – угол между векторами $(\vec{v}' - \vec{v})$ и $(\tilde{v} - \vec{v})$, $d\Omega$ – элемент телесного угла.

После подстановки (6.21) в (6.20) получаем интегро-дифференциальное уравнение для неравновесной функции распределения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \iiint P(\vec{v}, \vec{v}' | \tilde{v}, \tilde{v}') \cdot (\tilde{f}\tilde{f}' - ff') \cdot d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}', \quad (6.23)$$

которое называется *кинетическим уравнением Больцмана*. Вывод этого уравнения, идея которого принадлежит Больцману, нельзя считать строгим. Здесь предполагается, во-первых, что изменение по времени функции $f = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ аддитивно относительно двух процессов, имеющих различное происхождение, а именно: потоки газа вследствие наличия градиентов

плотности и внешних полей и столкновения. Иными словами, предполагается, что потоки и соударения не влияют друг на друга. Во-вторых, приближение Больцмана учитывает только попарные столкновения частиц. В третьих, в интеграле столкновений значения функций f , f' , $\tilde{f}$, $\tilde{f}'$ берутся в одной и той же точке пространства $\vec{r}$, в то время как с учетом конечных размеров молекул координаты в функциях f и f' и в функциях $\tilde{f}$ и $\tilde{f}'$ должны быть выбраны различными.

6.4. Приближение времени релаксации

6.4.1. Упрощенное уравнение Больцмана. Кинетическое уравнение Больцмана содержит максимальную информацию о макроскопическом движении разреженного газа. Оно учитывает столкновения молекул, действие внешних полей, наличие градиентов температуры, давления, плотности и т.п. Однако общее решение такого типа интегро-дифференциального уравнения связано с весьма серьезными трудностями. Существует ряд приближенных методов, основанных, в частности, на представлении решения в виде рядов, а также на упрощающих физических предположениях.

Интеграл столкновений существенно упрощается, если столкновениями частиц газа друг с другом пренебречь. В этом случае эволюция состояния газа определяется столкновениями его частиц с частицами другого сорта. Такими частицами могут быть молекулы или атомы примеси, ионы кристаллической решетки и т.д. Предполагается, что столкновения упругие, происходят без передачи энергии, так что абсолютное значение скорости частицы до и после столкновения не меняются. При этих условиях интеграл столкновения заменяется выражением

$$St = -\frac{f - f_0}{\tau(v)},$$

а кинетическое уравнение Больцмана принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = -\frac{f - f_0}{\tau(v)}. \quad (6.24)$$

Здесь $\tau(v)$ – время релаксации, зависящее от абсолютного значения скорости частиц, f_0 – равновесная функция распределения.

6.4.2. Электропроводность электронного газа.

Кинетическое уравнение Больцмана для электронного газа в металлах в виде (6.24) отличается от (6.23) следующими особенностями. Во-первых, в (6.24) учитываются только столкновения электронов с ионами решетки, ионы моделируются твердыми шарами; во-вторых, поскольку ионы гораздо тяжелее электронов, можно считать, что при упругих соударениях передается только импульс, но практически не передается энергия. Очевидно, последнее строго не выполняется, так как электроны участвуют в установлении равновесия. Однако в первом приближении закон сохранения энергии по сравнению с законом сохранения импульса можно не принимать во внимание. Эти условия никак не отражаются на левой части уравнения (6.23).

Если градиенты и внешние поля после их включения ($t \geq t_0$) остаются постоянными во времени, электронный газ за время релаксации приходит в стационарное состояние. Ввиду большого числа столкновений время его установления очень малое ($\sim 10^{-9}$ с). Без учета релаксационных процессов ($\partial f / \partial t = 0$) уравнение для функции распределения, согласно (6.24), принимает вид

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = f_0(\vec{r}, \vec{v}) - \tau(v) \left[\vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right], \quad (6.25)$$

где

$$f_0 = \frac{2m^3}{h^3} \cdot f'_0 = \frac{2m^3}{h^3} \cdot \left(e^{\frac{\varepsilon(v) - \mu(\vec{r})}{kT}} + 1 \right)^{-1} \quad (6.26)$$

нормированная равновесная функция электронного газа.

Малое отклонение функции распределения от ее равновесного значения представим через вектор $\vec{\eta}(v)$, зависящий только от величины скорости

$$f - f_0 = \vec{\eta}\vec{v}. \quad (6.27)$$

Действие внешних полей на электронный газ определим через силу Лоренца

$$\vec{F} = -e\left(\vec{E} + \left[\vec{v}\vec{\mathcal{H}}\right]/c\right),$$

где $\vec{v}$ – скорость электрона, а c – скорость света. Пространственные производные от функции распределения связаны с градиентом физических величин. Здесь мы ограничимся зависимостью температуры от координат внутри газа $\partial f/\partial \vec{r} = \left(\partial f/\partial T\right)\nabla_r T$, а внешнее поле считаем однородным.

В этих условиях искомое отклонение можно выразить следующим образом

$$\vec{v}\vec{\eta} = -\tau \frac{\partial f}{\partial T}(\vec{v}\nabla_r T) + \frac{e}{m}\tau \left(\vec{E} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\right) + \frac{e}{mc}\tau \left([\vec{v}\vec{\mathcal{H}}] \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\right).$$

Использование (6.27) в производных правой части равенства дает

$$\vec{v}\vec{\eta} = -\tau \vec{v}\nabla_r T \left[\frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{\partial(\vec{v}\vec{\eta})}{\partial T}\right] + \frac{e\tau}{m} \vec{E} \left[\frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial(\vec{v}\vec{\eta})}{\partial \vec{v}}\right] + \frac{e\tau}{mc} [\vec{v}\vec{\mathcal{H}}] \cdot \left[\frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial(\vec{v}\vec{\eta})}{\partial \vec{v}}\right]. \quad (6.28a)$$

При малых отклонениях $(f - f_0)$, считая, что

$$\frac{\partial(\vec{v}\vec{\eta})}{\partial T} \ll \frac{\partial f_0}{\partial T}, \quad \frac{\partial(\vec{v}\vec{\eta})}{\partial \vec{v}} \ll \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}},$$

производными $\partial(\vec{v}\vec{\eta})/\partial T$ и $\partial(\vec{v}\vec{\eta})/\partial \vec{v}$ в слагаемых, пропорциональных градиенту температуры $\nabla_r T$ и напряженности E можно пренебречь. В слагаемом, отвечающем за вклад магнитного поля, производную $\partial(\vec{v}\vec{\eta})/\partial \vec{v}$ следует сохранить. Действительно, если учесть, что $\partial f_0/\partial \vec{v} = m\vec{v} \partial f_0/\partial \varepsilon$, то первый член в последнем слагаемом исчезает, так как

$$\sim [\vec{v}\vec{\mathcal{H}}] \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} = [\vec{v}\vec{\mathcal{H}}] m\vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0,$$

и равенство (6.28a) принимает вид

$$f - f_0 \equiv \vec{v}\vec{\eta} = -\tau (\vec{v}\nabla_r T) \frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{e\tau}{m} \left(\vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \right) + \frac{e\tau}{mc} \left([\vec{v}\vec{\mathcal{H}}] \frac{\partial(\vec{v}\vec{\eta})}{\partial \vec{v}} \right). \quad (6.28б)$$

Очевидно, что при наличии магнитного поля замена производных от неравновесной функции распределения, производными от функции равновесного распределения дала бы нулевой результат при оценке всех магнитных эффектов.

Представленное формальное решение кинетического уравнения позволяет найти потоки физических величин, в частности, плотности тока

$$\vec{j} = -e \int \vec{v} \cdot f_0 d^3v - e \int \vec{v}(\vec{\eta}\vec{v}) d^3v.$$

Поскольку равновесная функция f_0 – четная по отношению к вектору скорости (6.25), а пределы интеграла симметричны, первый интеграл равен нулю. Таким образом, используя значение $\vec{\eta}\vec{v}$ из (6.28б), можно определить потоки различных физических величин, в том числе, плотности потока зарядов (плотности тока $\vec{j}$) и потока тепла $\vec{q}$:

$$\vec{j} = e \int \tau \vec{v} \frac{\partial f}{\partial T} (\vec{v}\nabla_r T) d^3v - \frac{e^2}{m} \int \tau \vec{v} \left\{ \vec{E} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} - \frac{[\vec{v}\vec{\mathcal{H}}]}{c} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right\} d^3v, \quad (6.29)$$

$$\vec{q} = -\frac{m}{2} \int \tau \vec{v} v^2 \frac{\partial f}{\partial T} (\vec{v}\nabla_r T) d^3v + \frac{e}{2} \int \tau \vec{v} v^2 \left\{ \vec{E} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \frac{[\vec{v}\vec{\mathcal{H}}]}{c} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right\} d^3v. \quad (2.30)$$

Эти выражения содержат полную теорию электропроводности и теплопроводности электронного газа при указанных ранее допущениях. Видно, что все внешние воздействия вносят вклад в электрический и тепловой потоки. Электрический ток возникает как под действием напряженности поля $\vec{E}$, так и при наличии градиента температуры, а поток тепла может существовать за счет внешней силы $\vec{F}$ даже в отсутствии

градиента температуры. Задача определения кинетических коэффициентов потоков сводится далее к вычислению интегралов в формулах (6.29) и (6.30).

Определим *электропроводность электронного газа (металлов)*, в котором магнитное поле и градиент температуры отсутствуют ($\vec{H} = 0$, $\nabla_r T$), а напряженность электрического поля имеет единственную отличную от нуля компоненту в направлении оси Ox , $\vec{E} = (E, 0, 0)$. С учетом

$$\int \tau v_y \frac{\partial f}{\partial v_x} d^3v = \int \tau v_z \frac{\partial f}{\partial v_x} d^3v = 0 \text{ из (6.29) следует:}$$

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{m} E \int \tau \cdot \vec{v} \frac{\partial f}{\partial v_x} \cdot d^3v = -\frac{e^2}{m} \int \tau(v) v_x \frac{\partial f}{\partial v_x} d^3v \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E}, \quad (6.31)$$

где множитель перед вектором напряженности и есть искомая электропроводность.

$$\sigma = -\frac{e^2}{m} \int \tau(v) v_x \frac{\partial f}{\partial v_x} d^3v = -e^2 \int \tau(v) v_x^2 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d^3v = -2m^3 \frac{e^2}{h^3} \int \tau(v) v^2 \frac{\partial f_0'}{\partial \varepsilon} d^3v$$

Здесь использовано равенство $\int \dots v_x^2 \dots dv^3 = \int \dots v_y^2 \dots dv^3 = \int \dots v_z^2 \dots dv^3 =$
 $= \frac{1}{3} \int \dots v^2 \dots dv^3$. Переходя к сферической системе координат в пространстве скоростей в подынтегральном выражении и к интегрированию по энергии ($\varepsilon = mv^2/2$), получим

$$\sigma = -\frac{8\pi m^2 e^2}{3h^3} \int \tau v^3 \frac{\partial f_0'}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} e^2 \int \tau(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0'}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (6.33)$$

Проводимость выражена через фермиевский интеграл, приближенное значение которого до величин второго порядка малости равно

$$\int_0^\infty \tau \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0'}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \cong - \left\{ \tau(\mu) \mu^{3/2} + \frac{(\pi k T)^2}{6} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \left(\frac{\mu - \varepsilon}{T} \tau \varepsilon^{3/2} \right) \right\},$$

где значение второй производной по энергии берется при $\varepsilon = \mu$. Удерживая только его первое слагаемое, из (6.33) следует

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} e^2 \tau(\mu) \mu^{3/2}.$$

Используя связь энергий Ферми с плотностью электронов ($\mu_0 = (h^2/2m) \cdot (3n/8\pi)^{2/3}$) и пренебрегая ее зависимостью от температуры ($\mu = \mu_0$), для электропроводности металлов получаем

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(\mu)}{m}. \quad (6.34)$$

В этом выражении фигурирует время релаксации только для электронов с энергией Ферми. Следовательно, если считать $\tau(\mu)$ как свободный параметр, то нет необходимости детально изучать механизм рассеяния. В противном случае для его вычисления требуется подробная теория описывающая рассеяние. Для чистых металлов во время релаксации при высоких температурах ($T \gg \theta_D$) обратно пропорционально температуре. При плотности электронов порядка 10^{22} см^{-3} и типичной удельной проводимости для большинства металлов $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ из формулы (6.24) следует, что время релаксации равно примерно 10^{-14} с .

6.4.3. Изотермический эффект Холла. Задача вычисления кинетических коэффициентов усложняется, если газ находится не только в электрическом, но и в магнитных полях. Речь пойдет об *изотермическом эффекте Холла*. Считаем, что электрическое поле направлено вдоль оси Ox $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$, а магнитное – вдоль оси Oz $\vec{H} = (0, 0, H_z)$. Если электрон движется в направлении x , то он отклоняется магнитным полем H_z в направлении y . Поскольку в этом направлении ток отсутствует, возникает постоянное электрическое поле E_y , называется *э.д.с. Холла*. Коэффициент Холла есть мера величины эффекта, и он определяется формулой

$$\Re_{\mathcal{H}} \equiv E_y / I_x \mathcal{H}_z. \quad (6.32)$$

Действие приложенного магнитного поля проявляется в повороте вектора электрического поля от $\vec{i}E_x$ до $\vec{i}E_x + \vec{j}E_y$ на холловский угол φ

$$\operatorname{tg} \varphi = E_y / E_x. \quad (6.35)$$

В отсутствие градиента температуры ($\nabla_r T = 0$) плотность тока (6.29) примет вид

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{m} \int \tau \vec{v} \left(\vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \right) d^3 v - \frac{e^2}{mc} \int \tau \vec{v} \left([\vec{v} \vec{\mathcal{H}}] \frac{\partial(\vec{\eta} \vec{v})}{\partial \vec{v}} \right) d^3 v = \vec{j}_E + \vec{j}_{\mathcal{H}}. \quad (6.36)$$

Первое слагаемое отвечает за плотность тока, вычисленная раньше (6.31). Второй интеграл зависит от производной $\partial(\vec{v} \vec{\eta}) / \partial \vec{v}$. Для ее определения обратимся к уравнению (6.28) при нулевом градиенте температуры ($\nabla_r T = 0$)

$$\vec{\eta} \vec{v} = \frac{e\tau}{m} \left(\vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \right) + \frac{e\tau}{mc} [\vec{v} \vec{\mathcal{H}}] \frac{\partial(\vec{v} \vec{\eta})}{\partial \vec{v}}. \quad (6.37)$$

Его решение ищем методом итераций. Предположим, что магнитное поле мало и главный вклад в $(\vec{\eta} \vec{v})$ даст первый член, т.е. в первом приближении с учетом $\partial f_0 / \partial \vec{v} = m \vec{v} \partial f_0 / \partial \varepsilon$

$$\frac{\partial(\vec{\eta} \vec{v})}{\partial \vec{v}} = \frac{e\tau}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \left(\vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \right) = e\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \vec{E}.$$

Подставляя его в (6.37), получаем

$$\vec{\eta} \vec{v} = \frac{e\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \vec{E} \vec{v} + \frac{e^2 \tau^2}{mc} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \vec{E} \cdot [\vec{v} \vec{\mathcal{H}}].$$

После дифференцирования находим второе приближение

$$\frac{\partial(\vec{\eta} \vec{v})}{\partial \vec{v}} = e\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \vec{E} + \frac{e^2 \tau^2}{mc} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} [\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{H}}]. \quad (6.38)$$

Если ограничиться этим приближением, то

$$\vec{j}_{\mathcal{H}} = -\frac{e^3}{mc} \int \tau^2 \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} ([\vec{v} \vec{\mathcal{H}}] \vec{E}) d^3 v + \vec{a}(\mathcal{H}^2), \quad (6.39)$$

где через $\vec{a}(\mathcal{H}^2)$ обозначен интеграл, возникающий за счет второго члена в правой части (6.38). Так как $\vec{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_z \cdot \vec{k}$, $\vec{E} = \vec{i}E_x + \vec{j}E_y$, то

$$\begin{aligned} \int \tau^2 \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} [\vec{v} \vec{\mathcal{H}}] \vec{E} d^3 v &= \int \tau^2 \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (v_y E_x - v_x E_y) d^3 v \mathcal{H}_z = \\ &= \frac{1}{3} \int \tau^2 v^3 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \cdot d\varepsilon [\mathcal{H}_z (\vec{j}E_x - \vec{i}E_y)] = -\frac{2m^2}{3h^3} \tau^2(\mu) v^3(\mu) [\mathcal{H}_z (\vec{j}E_x - \vec{i}E_y)]. \end{aligned}$$

Здесь использована замена $d^3 v = 4\pi v^2 dv = 4\pi v d\varepsilon / m$ и первое приближение фермиевского интеграла. Поскольку $v^3(\mu) = (2\mu_0/m)^3 = 3nh^3/8\pi m^3$, магнитная составляющая плотности тока (6.39) принимает вид

$$\vec{j}_{\mathcal{H}} = \frac{e\sigma\tau(\mu)}{mc} (\vec{j}E_x - \vec{i}E_y) \mathcal{H}_z + \vec{a}(\mathcal{H}^2). \quad (6.40)$$

Суммарную плотность тока найдем, подставляя (6.40) в (6.36)

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} - \frac{e\sigma\tau(\mu)}{mc} (\vec{i}E_y - \vec{j}E_x) \mathcal{H}_z + \vec{a}(\mathcal{H}^2). \quad (6.41)$$

Из (6.41) с учетом того, что $j_z = j_y = 0$, определим следующие выражения для составляющих тока и поля

$$j_x = \sigma E_x - \frac{e\mathcal{H}_z\tau(\mu)\sigma}{mc} \cdot E_y + a_x(\mathcal{H}^2), \quad (6.42)$$

$$E_y = -\frac{e\mathcal{H}_z\tau(\mu)}{mc} E + \frac{a_y(\mathcal{H}^2)}{\sigma}. \quad (6.43)$$

Э.д.с. Холла содержит член, линейный по $\mathcal{H}_z$. Иная ситуация для тока. Низшая степень магнитного поля, которая входит в выражение для тока, равна двум. В этом можно убедиться, если подставить (6.43) для E_y в (6.42). Поскольку было принято предположение, что магнитное поле мало, членами, квадратичными по $\mathcal{H}_z$, можно пренебречь. Тогда из последних формул следует

$$j_x = \sigma E_x, \quad E_y = -\frac{e\mathcal{H}_z\tau(\mu)}{mc} E. \quad (6.44)$$

Коэффициент Холла определяется выражением

$$\mathfrak{R}_H = -\frac{e\tau(\mu)}{mc\sigma} = -\frac{1}{nec}, \quad (6.45)$$

куда входит только плотность электронов, скорость света (в вакууме) и заряд электрона. Если ток переносится дырками, а не электронами, в (6.45) заменяется $-e$ на $+e$. Следовательно, измеряя коэффициент Холла, можно получить информацию, как о знаке заряда носителей, так и о плотности свободных электронов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П. 1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

П.1.1. Определения и понятия теории вероятностей (ТВ). ТВ изучает количественную характеристику массовых явлений. *Испытанием* в ТВ принято называть реализацию точно установленных предписаний и условий, которые принципиально могут воспроизводиться неограниченное число раз. Результат испытания называется *событием*.

Если событие A при N одинаковых испытаниях происходит $K_N(A)$ – раз, то величина

$$W_N(A) = K_N(A)/N \quad (\text{П.1.1})$$

представляет собой частоту повторения события A в заданной серии испытаний. Если выражение (П.1.1) при $N \rightarrow \infty$ стремится к предельному значению

$$W(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} K_N(A)/N, \quad (\text{П.1.2a})$$

то последнее называется *вероятностью* события. Вероятность некоторого k -го состояния системы может быть определена по формуле

$$W(k) = \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta t_k / T, \quad (\text{П.1.2б})$$

где Δt_k – время пребывания системы в k -ом состоянии, T – время наблюдения.

Следует отметить, что характер приближения к вероятности при увеличении числа испытаний отличается от “стремления к пределу” в математическом смысле слова. При возрастании числа испытаний частота приближается к вероятности, но не с полной достоверностью, а с большой вероятностью, которая при большом числе опытов может рассматриваться

как практическая достоверность. (Строгое определение вероятности см. в соответствующих учебниках).

Если случайная величина (СВ) x имеет непрерывный спектр значений, то вероятность того, что она будет находиться в интервале от x до $x + dx$ равна

$$dW(x) = f(x)dx, \quad (\text{П.1.2в})$$

где $f(x)$ – *функция статистического распределения* (функция распределения).

Ее еще называют *плотностью вероятности*, так как она имеет смысл вероятности отнесенной к единичному интервалу изменения СВ.

П.1.2. Свойство вероятностей. Из определения (П.2) следует, что

$$0 \leq W(A) \leq 1. \quad (\text{П.1.3})$$

Два события A и B называются *несовместимыми* (несовместными), если при испытании они не могут произойти одновременно. Суммой или объединением двух событий

$$C = A \cup B$$

называется наступление одного из двух событий. Знак $\cup$ означает “или – или”. Вероятность наступления одного из двух несовместимых событий A или B определяется *теоремой сложения вероятностей*

$$W(A \cup B) = W(A) + W(B). \quad (\text{П.1.4})$$

Эта теорема, следующая из (П.1.2), распространяется на случай любого числа несовместных событий, как с дискретным, так и непрерывным спектром значений.

$$W(\dots x_k \cup x_{k+1} \dots \cup x_n) = \sum_{k=1}^n W(x_k); \quad W(x \in [x_1, x_2]) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (\text{П.1.5})$$

Вероятность того, что СВ принимает значение, меньшее некоторого заданного числа x , равна

$$W(x_i < x) = \Phi(x) = \sum_{x_i < x} W(x_i).$$

Если СВ имеет непрерывный спектр значений из ограниченного или бесконечного интервала, то

$$W(x < x_0) = \Phi(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} f(x)dx.$$

Совокупность всех событий, которые могут произойти при одном испытании, называется *полной системой*. Вероятность реализации хотя бы одного события из полной системы есть достоверное событие (условие нормировки):

$$\sum_{k=1}^N W(x_k) = 1; \quad \int f(x)dx = 1. \quad (\text{П.1.6})$$

Здесь суммирование (интегрирование) ведется по всем возможным событиям (значениям).

Если полная система состоит из двух событий A и $\bar{A}$, $\bar{A}$ – противоположное событие, заключающееся в том, что событие A не происходит, то этот факт можно представить формулой

$$A \cup \bar{A} = U,$$

где U – достоверное событие. В этом случае

$$W(A \cup \bar{A}) = W(U) = 1; \quad W(\bar{A}) = 1 - W(A). \quad (\text{П.1.7})$$

Два события называются *независимыми*, если наступление одного из них не влияет на вероятность реализации другого. Сложное событие C , состоящее в одновременной или последовательной реализациях двух независимых A и B , называется *пересечением* (или *произведением*) составляющих его событий

$$C = A \cap B.$$

Знак $\cap$ имеет смысл “как – так и”.

Для двух независимых событий выполняется *теорема умножения вероятностей*

$$W(A \cap B) = W(A)W(B); \quad dW(x, y) = dW(x) \cdot dW(y). \quad (\text{П.1.8})$$

Эта теорема обобщается на произвольное число независимых событий.

Если событие A изменяет условия испытания и тем самым вероятность наступления события B , то эти события называются *взаимозависимыми*. Вероятность наступления события B в предположении, что событие A произошло, называется *условной* вероятностью и обозначается символом $W(B/A)$. Для одновременного или последовательного наступления двух взаимозависимых событий A и B теорема умножения принимает вид

$$W(A \cap B) = W(A)W(B/A) = W(B)W(A/B). \quad (\text{П.1.9})$$

П.1.3. Основные характеристики случайной величины. В качестве важных параметров распределения в теории вероятностей рассматривают *среднее значение* СВ:

$$\bar{x} = \sum_i x_i W(x_i), \quad \bar{x} = \int x f(x) dx, \quad (\text{П.1.10})$$

ее *среднеквадратичное отклонение* (флуктуацию)

$$\sigma = \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 W(x_i)}, \quad \sigma = \sqrt{\int (x - \bar{x})^2 f(x) dx}. \quad (\text{П.1.11})$$

и *дисперсию* $-D = \sigma^2$. Последняя характеризует разброс СВ относительно ее среднего значения. *Относительной флуктуацией* называется величина

$$\delta_x = \sqrt{(\Delta x)^2} / \bar{x} = \sigma / \bar{x}. \quad (\text{П.1.12})$$

Наряду со средними значениями СВ используют понятие среднего значения функций СВ:

$$\overline{F(x_i)} = \sum_i F(x_i) \cdot W(x_i), \quad \overline{F(x)} = \int F(x) f(x) dx. \quad (\text{П.1.13})$$

Или с учетом условий нормировки:

$$\overline{F(x_i)} = \sum_i F(x_i) \cdot W(x_i) / \sum_i W(x_i), \quad \overline{F(x)} = \int F(x) f(x) dx / \int f(x) dx. \quad (\text{П.1.14})$$

Среднее значение суммы СВ равно сумме их средних значений

$$\overline{\sum x_i} = \sum \overline{x_i}, \quad (\text{П.1.15})$$

среднее значение произведения независимых СВ равно произведению их средних значений

$$\overline{\prod_{i=1} x_i} = \prod_{i=1} \overline{x_i}. \quad (\text{П.1.16})$$

Здесь под x_i понимается совокупность произвольных СВ.

П.1.4. Функции распределения. Если в каждом из N независимых испытаниях вероятность наступления события A равна w , то вероятность, что это событие реализуется в точности k раз, не учитывая порядка событий, определяется *биномиальным законом распределения* (или распределением Бернулли):

$$W_N(k) = C_N^k w^k (1-w)^{N-k} = N! w^k (1-w)^{N-k} / (k!(N-k)!). \quad (\text{П.1.17})$$

Эта формула обобщается на несколько независимых событий A_i ($i = 1, 2, \dots$).

Если их вероятности соответственно равны w_i (A_i), то вероятность, что в N испытаниях точно k_i раз произойдет событие A_i ($N = \sum_i k_i$), равна

$$W_N(k_1, k_2, \dots) = N! (w_1^{k_1} \cdot w_2^{k_2} \cdot w_3^{k_3} \cdot \dots) / (k_1! \cdot k_2! \cdot k_3! \cdot \dots) = N! \prod_i (w_i^{k_i} / k_i!). \quad (\text{П.1.18})$$

Вероятность, что событие A осуществляется в N опытах *по крайней мере* k раз, есть сумма $N - k + 1$ первых членов разложения бинома $(w + q)^N$:

$$\sum_{j=0}^{N-k} C_N^j w^{N-j} (1-w)^j = w^N + C_N^1 w^{N-1} q + \dots + C_N^k w^k q^{N-k}, \quad (\text{П.1.19})$$

где $q = 1 - w$ – вероятность события $\overline{A}$.

Распределение Бернулли удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{k=0}^N W_N(k) = 1. \quad (\text{П.1.20})$$

При биномиальном распределении среднее число реализаций случайного события равно произведению числа испытаний и его вероятности при одном испытании

$$\bar{k} = \sum_{k=0}^N k W_N(k) = Nw. \quad (\text{П.1.21})$$

Дисперсия такого случайного события равна произведению трех сомножителей

$$\overline{(\Delta k)^2} = \overline{k^2} - \bar{k}^2 = Nw(1-w).$$

Асимптотическими выражениями распределения Бернулли является нормальное гауссовское и распределение Пуассона, когда при большом числе испытаний ($N \gg k$) вероятность w события – малая величина ($w \ll 1$) (закон редких явлений):

$$W_N(k) = (Nw)^k e^{-Nw} / k!. \quad (\text{П.1.22})$$

Оно является математической моделью радиоактивного распада, количества экстремальных ситуаций, дробового эффекта и других “редких событий”. Среднее значение и дисперсия случайного события, распределенного по этому закону, совпадают и равны

$$\bar{k} = \overline{(\Delta k)^2} = Nw. \quad (\text{П.1.23})$$

П.2. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ И ИНТЕГРАЛЫ

П.2.1. Гамма-функция. Тождественные интегральное и факториальное представления гамма-функции $\Gamma(z)$ для всех вещественных или комплексных значений z имеют вид:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-x} \cdot x^{z-1} dx \quad \text{для } \operatorname{Re} z > 0, \quad (\text{П.2.1})$$

$$\Gamma(z, \beta) = \int_0^{\infty} e^{-\beta x} x^{z-1} dx = \beta^{-z} \Gamma(z) \quad \text{для } \beta > 0, \quad (\text{П.2.2})$$

$$\Gamma(z) = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{m! m^z}{z(z+1) \cdot \dots \cdot (z+m)}, \quad (\text{П.2.3})$$

При произвольных значениях аргумента справедливы следующие рекуррентные соотношения

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z); \quad \Gamma(z)\Gamma(1-z) = -z\Gamma(z)\Gamma(-z) = \pi/\sin \pi z. \quad (\text{П.2.4})$$

Когда z является положительным целым или полуцелым числом, то

$$\Gamma(n+1) = n!; \quad \Gamma(n+1/2) = (2n)! \sqrt{\pi} / \left[2^{2n} \cdot (n!) \right]; \quad (\text{П.2.5a})$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}; \quad \Gamma(1/2 - n) = (-1)^n \cdot 2^n (n!) \sqrt{\pi} / (2n)!. \quad (\text{П.2.5б})$$

Через гамма-функцию определяется *интеграл Пуассона*

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta y^2} y^z dy = 0.5 \beta^{-(z+1)/2} \Gamma\left[(z+1)/2\right]. \quad (\text{П.2.6})$$

П.2.2. Функции Гаусса и вероятности ошибок (error function). Функцией Гаусса называют нормированную зависимость вида:

$$\psi(x) = \left[\exp\left(-x^2/2\delta^2\right) \right] / \sqrt{2\pi\delta^2}. \quad (\text{П.2.7})$$

Ее ширина 2δ есть расстояние между точками $x = -\delta$ и $x = \delta$, где вторая производная равна нулю.

Функция вероятности ошибок (интеграл вероятности):

$$\Phi(x) = \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (\text{П.2.8})$$

Чтобы получить приближенное значение $\Phi(x)$, подынтегральную функцию представляют степенным рядом с последующим интегрированием слагаемых:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[x - \frac{x^3}{1! \cdot 3} + \frac{x^5}{2! \cdot 5} - \dots + \frac{(-1)^n \cdot x^{2n+1}}{n! \cdot (2n+1)} + \dots \right]. \quad (\text{П.2.9})$$

Через функцию вероятности вычисляются интегралы

$$\int_{\pm x}^{\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi} (1 \pm \Phi(x)) / 2; \quad (\text{П.2.10a})$$

$$\int_{\pm x}^{\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi} (1 \mp \Phi(x)) / 4 \pm x e^{-x^2} / 2. \quad (\text{П.2.10б})$$

П.2.3. Интеграл Ферми. Интегралом Ферми называется интеграл вида:

$$I = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \cdot f((\varepsilon - \mu)/kT) d\varepsilon,$$

где $f((\varepsilon - \mu)/kT) = \left(e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1 \right)^{-1}$ – функция распределения Ферми-Дирака,

$g(\varepsilon)$ – монотонно возрастающая функция, равная нулю при $\varepsilon = 0$, а $\mu/kT \gg 1$. Функция $f(z)$, где $z = (\varepsilon - \mu)/kT$, при заданных условиях

близка к единице, если $\varepsilon < \mu$, и стремится к нулю ($\sim e^{-z}$) при $z \rightarrow \infty$. Ее

производная $\partial f / \partial \varepsilon$ – симметричная функция z с резким максимумом в точке

$\varepsilon = \mu$, а при других значениях ε близка к нулю. После вычисления

интеграла по частям и представления функции $F(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(x) dx$ рядом

Тейлора вблизи точки $\varepsilon = \mu$ имеем

$$I = F(\mu) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(kT)^m F^{(m)}(\mu)}{m!} \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{z^m e^z dz}{(e^z + 1)^2}.$$

Так как при больших отрицательных значениях z подынтегральная функция близка к нулю, а $\mu/kT \gg 1$, то с высокой степенью точности нижний предел интеграла можно положить равным $(-\infty)$. Поскольку $e^z(e^z + 1)^{-2} = e^{-z}(e^{-z} + 1)^{-2}$, имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^m e^z dz}{(e^z + 1)^2} = \int_{-\infty}^0 \frac{z^m e^z dz}{(e^z + 1)^2} + \int_0^{\infty} \frac{z^m e^z dz}{(e^z + 1)^2} = \int_0^{\infty} \frac{[1 + (-1)^m] z^m e^{-z}}{(e^{-z} + 1)^2} dz,$$

т.е. слагаемые с нечетным значением m исчезают, а интеграл I преобразуется к виду:

$$I = F(\mu) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(kT)^{2m} F^{(2m)}(\mu)}{(2m)!} \int_0^{\infty} \frac{z^{2m} e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2} dz.$$

Поскольку $(1 + e^{-z})^{-2} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} n e^{-(n-1)z}$, то после замены $z = y/n$ имеем

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2m} e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2} dz = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^{2m}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{2m} dy \quad y = (2m)! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^{2m}}.$$

Таким образом, вычисление фермиевского интеграла сводится к формуле

$$I = F(\mu) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (kT)^{2m} F^{(2m)}(\mu) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^{2m}}. \quad (\text{П.2.11})$$

Если ограничиться первым ($m = 1$) слагаемым в сумме, учитывая

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} / n^2 = \pi^2 / 12, \text{ получаем:}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{(\pi kT)^2}{6} \cdot g'(\mu) = F(\mu) + F^{(2)}(\mu) (\pi kT)^2 / 6. \quad (\text{П.2.12a})$$

Для частного случая: $g(\varepsilon) = \varepsilon^s$ ($s > 0$), имеем

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^s d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \frac{\mu^{s+1}}{s+1} \left[1 + \frac{s(s+1)}{6} \left(\frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (\text{П.2.12б})$$

П.3. ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

Выделим малый элемент фазового пространства:

$$(dx)^{6N} = \prod_{k=1}^{6N} dx_k = dx_1 dx_2 \dots dx_6. \quad (\text{П.3.1})$$

Точки внутри него, изображающие различные механические системы, не могут возникать и исчезать, как и сами механические системы, которые они изображают. Изменение их числа в рассматриваемом элементе фазового объема происходит только за счет втекания этих точек из других частей пространства или их вытекания из элемента фазового объема в другие части пространства $6N$ измерений.

Рассмотрим элемент объема фазового пространства с двумя его поверхностями $S_1 = 1$ и $S_2 = 1$, ортогональными к некоторому выделенному направлению x_i (Рис. П.3.1). Число точек, вошедших вдоль оси x_i через поверхность S_1 с координатой x_i за единицу времени, равно $\rho(x, t)\dot{x}_i S_1$, где $\dot{x}_i$ – проекция их скорости на направление x_i , ρ – плотность точек фазового пространства. Через вторую поверхность S_2 с координатой $x_i + dx_i$ вытечет число точек, равное:

$$\left[\rho \dot{x}_i + \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} \right] S_2,$$

где второй член в скобках учитывает изменение величин ρ и $\dot{x}_i$ на участке dx_i .

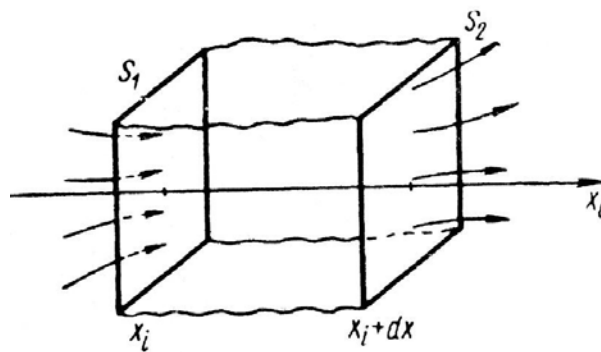


Рис. П.3.1. К выводу теоремы Лиувилля

Разность между числом точек, втекающих через поверхность S_1 и вытекающих через $-S_2$ при их одинаковой площади ($S_2 = S_1 = 1$),

$$\frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} \quad (\text{П.3.2})$$

равна изменению числа точек внутри выбранного объема вследствие их движения вдоль одного направления x_i в единицу времени.

Но в фазовом пространстве имеется $6N$ независимых направлений. Через каждое такое направление так же, как и через рассмотренное, могут втекать и вытекать точки фазового пространства. Поэтому полное изменение числа точек в элементе фазового пространства в единицу времени определяется суммой слагаемых (П.3.2)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} = 0. \quad (\text{П.3.3.})$$

Для трехмерного пространства это – уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0.$$

Значит, полученное уравнение (П.3.3) можно рассматривать как уравнение непрерывности (сохранения), обобщенное на $6N$ -мерное пространство обобщенных координат и импульсов.

В представлении через обобщенные координаты и импульсы оно принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (\text{П.3.4})$$

Первые два члена представляют собой полную производную от ρ по времени (с учетом того, что ρ есть функция q, p, t), т.е. $d\rho/dt$. Поэтому последнее можно записать так:

$$\frac{d\rho}{dt} + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (\text{П.3.5})$$

Здесь пока отражены только общие кинематические соотношения. Для консервативной системы, у которой обобщенные координаты и импульсы определяются через функцию Гамильтона ($\dot{p}_i = -\partial H/\partial q_i$ и $\dot{q}_i = \partial H/\partial p_i$), из (П.3.5) следует

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (\text{П.3.6})$$

Равенство (П.3.6) справедливо только для точек, перемещающихся вдоль фазовой траектории, а вообще в разных местах фазового пространства плотность числа точек может быть различна и может меняться со временем, что видно из зависимости $\rho(q, p, t)$.

Таким образом, для ансамбля, подчиняющегося уравнениям Гамильтона, плотность числа точек не изменяется при своем движении вдоль фазовой траектории, т.е. элементы фазового объема перемещаются как несжимаемая жидкость. Уравнение $d\rho/dt = 0$ вдоль фазовой траектории и есть теорема Лиувилля, справедливая для систем в течение промежутков времени, пока их можно считать замкнутыми.

Как следствие теоремы Лиувилля, элементарный объем в фазовом пространстве, перемещаясь с течением времени, будет оставаться постоянным по величине, хотя его форма может меняться, т.е.

$$(dx)_0^{6N} = (dx)_t^{6N} \quad (\text{П.3.7})$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

РАЗДЕЛ 2

- 1.1. Фазовий простір (ФП).
- 1.2. Характеристики системи у ФП (елементарний об'єм, траєкторія, точка зображення).
- 1.3. Квазікласична система. Число станів.
- 1.4. Метод ансамблів Гіббса.
- 1.5. Теорема Ліувілля. Рівняння для функції розподілу.
- 1.6. Залежність стаціонарної функції розподілу консервативних систем від інтегралів руху.
- 1.7. Визначення систем за умов їх взаємодії з навколишнім середовищем.
- 1.8. Мікроканонічний та канонічний розподіли Гіббса.
- 1.9. Функція станів.
- 1.10. Умови використання й особливості розподілу Гіббса.
- 1.11. Великий канонічний розподіл.
- 1.12. Хімічний (парціальний) потенціал.
- 1.13. Фазова траєкторія лінійного гармонійного осцилятора.

РАЗДЕЛ 2

- 2.1. Визначення ідеального газу (ІГ).
- 2.2. ІГ як ансамбль Гіббса.
- 2.3. Розподіл Максвелла.
- 2.4. Молекулярно-кінетична модель тиску та рівняння стану ІГ.
- 2.5. Особливості розподілу Максвелла.
- 2.6. Мікро- та макрохарактеристики ІГ.
- 2.7. Розподіл енергії класичних частинок за ступенями вільності.
- 2.8. Зіткнення молекул ІГ між собою, перетин зіткнення, довжина вільного пробігу.
- 2.9. Розподіл молекул ІГ у зовнішньому полі.
- 2.10. Число та функція станів ІГ.

2.11. Діелектрична проникність ϵ полярних молекул (діелектрик другого роду).

2.12. Температурна залежність діелектричної проникності ϵ полярних молекул.

2.13. Фізичний образ і визначення густини струму термоелектронної емісії.

2.12. Чим зумовлена природна ширина спектральної лінії випромінювання активного середовища?

РАЗДЕЛ 3

3.1. Основний постулат статистичної термодинаміки. Внутрішня енергія макроскопічної системи.

3.2. Статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки.

3.3. Молекулярно-кінетична трактовка ентропії і її властивості.

3.4. Квазістатичний (зворотній) процес і умови його реалізації.

3.5. Формула Больцмана. Другий закон термодинаміки.

3.6. Слідства другого закону термодинаміки. Максимальна робота теплових машин.

3.7. Третій закон термодинаміки та його слідства.

3.8. Рівняння стану ідеального газу в адіабатичному процесі.

3.9. Визначення та фізичний сенс термодинамічних потенціалів.

3.10. Критерій оборотності ізотермо-ізохорного та ізотермо-ізобаричного процесів у незамкнених системах.

3.11. Диференціали термодинамічних потенціалів як функції узагальнених сил і параметрів.

3.12. Залежність термодинамічних потенціалів від функції станів.

3.13. Визначення узагальнених сил.

3.14. Основна термодинамічна рівність системи зі змінним числом частинок.

3.13. Базові співвідношення термодинамічної теорії діелектриків і магнетиків. Визначення електричного та магнітного векторів поляризації.

3.16. Алгоритм отримання диференціальних (перехрестних) співвідношень термодинаміки, їх методичне й практичне значення.

3.17. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.

- 3.18. Узагальнююча формула теплоємності та її подання для окремих процесів.
- 3.19. Теплові та пружні коефіцієнти і зв'язок між ними.
- 3.20. Необхідні і достатні умови стійкої рівноваги однорідної системи.
- 3.21. Закон Кюри для класичних парамагнетиків.
- 3.22. Отримання формули для ентропії ідеального газу (Сакура-Тетроді).
- 3.23. Коефіцієнт корисної дії теплових машин оборотного циклу.

Р А З Д Е Л 4

- 4.1. Метод комірок у фазовому просторі.
- 4.2. Класифікація частинок у квантовій механіці.
- 4.3. Розподіли Фермі-Дірака та Бозе-Ейнштейна.
- 4.4. Принципи побудови класичної і квантової теорії теплоємності ідеального газу двоатомних молекул.
- 4.5. Енергія коливань і обертань квантових частинок.
- 4.6. Функція коливальних і обертальних станів двоатомних молекул.
- 4.7. Молекулярна модель кристала, класична теорія теплоємності.
- 4.8. Внутрішня енергія та функція станів кристала.
- 4.9. Основні положення теорії теплоємності Дебая.
- 4.10. Фізичне обґрунтування правомірності допущення в теорії теплоємності Дебая.
- 4.11. Асимптотика при високих і низьких температурах.
- 4.12. Утворення електронного газу у металах. Функція розподілу.
- 4.13. Властивості електронного газу поблизу абсолютного нуля температури.
- 4.14. Енергія Фермі.
- 4.15. Температурна залежність хімічного потенціалу електронного газу.
- 4.14. Рівноважне випромінювання (РВ) нагрітих тіл.
- 4.17. Фізичний образ абсолютно чорного тіла.
- 4.18. Спектральна густина випромінювання (визначення, алгоритм обчислення, асимптотика при високих та низьких температурах).
- 4.19. Функція розподілу та властивості фотонного газу.
- 4.20. Термодинамічні функції та параметри РВ.

Р А З Д Е Л 5

- 5.1. Фізичний сенс флуктуаційних процесів у макросистемах і їх характеристики.
- 5.2. Міра ймовірності флуктуацій внутрішніх параметрів замкнених систем.
- 5.3. Міра ймовірності флуктуацій у квазізамкнених системах.
- 5.4. Загальний метод обчислення ймовірності малих флуктуацій термодинамічних параметрів.
- 5.5. Яким чином обчислюється міра флуктуацій двох незалежних термодинамічних параметрів однорідної макросистеми?
- 5.6. Кореляційний момент і радіус (коефіцієнт) кореляції.
- 5.7. Що є підґрунтям узагальнених умов стійкості рівноваги?
- 5.8. Визначення масштабу флуктуацій термодинамічних параметрів у однорідному середовищі.
- 5.9. Модель флуктуацій в струмових приладах.
- 5.10. Принцип визначення дисперсії дробового шуму.
- 5.11. Фізична модель теплового шуму, дисперсія відповідного струму.
- 5.12. Шляхи зменшення впливу флуктуацій струму на вимірювальні прилади.
- 5.13. Залежність дисперсії струму від ширини частотної смуги пропускання вимірювального приладу.

Р А З Д Е Л 6

- 6.1. Явища релаксації і переносу. Час релаксації.
- 6.2. Кінетичні коефіцієнти.
- 6.3. Фізична основа кінетичного рівняння Больцмана.
- 6.4. Визначення потоків фізичної якості.
- 6.5. Як обчислюється дрейфова похідна в рівнянні Больцмана?
- 6.6. Фізичні допущення наближеного рішення кінетичного рівняння Больцмана.
- 6.7. Базова формула обчислення електропровідності.
- 6.8. Фізичні допущення та математичний алгоритм отримання коефіцієнта та кута Холу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анго А.* Математика для электро- и радиоинженеров // пер. с франц. под ред. К.С. Шифрина. – М.: Наука, 1967. – 780 с.
2. *Ансельм А.И.* Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. – 424с.
3. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высш. Шк., 1976. – 447 с.
4. *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. – М.: Наука, 1981. – 720 с.
5. *Біленко І.І.* Фізичний словник. – К. Вища шк., 1976. – 447 с.
6. *Варикаш В.М., Болсун А.И., Аксенов В.В.* Сборник задач по статистической физике. – Минск: Вышэйшая шк., 1979. – 223 с.
7. *Васильев А.М.* Введение в статистическую физику. – М.: Высш. шк., 1980. – 272 с.
8. *Вентцель Л.Г.* Теория вероятностей. – М.: Наука, 1969. – 576 с.
9. *Головко Д.Б., Менторський Ю.Л.* Загальні основи фізики. Термодинаміка. Молекулярна фізика. Навч. посібн. – К.: Либідь, 1993. – 112 с.
10. Задачи по термодинамике и статистической физике// под ред. П. Ландсберга. – М.: Мир, 1974. – 640 с.
11. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
12. *Казанский В.Б.* Методические указания к решению задач по курсу «Термодинамика и статистическая физика». – Харьков: ХГУ, 1984. – 50 с.
13. *Казанский В.Б.* Статистическая физика и термодинамика. Задачи, основные понятия и положения. Метод. пособие. – Харьков: ХНУ, 2004. – 112 с.
14. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336 с.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. –

568 с.

16. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики. Т. 1. – М.: ФМ. – 1962.
17. *Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А.* Курс статистической физики. – М.: Высш. шк., 1969. – 288 с.
18. *Путилов К.А.* Термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 376 с.
19. *Рейф Ф.* Статистическая физика. – М.: Наука, 1972. – 352 с.
20. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1972. – 400 с.
21. *Сборник задач по теоретической физике// Л.Г. Гречко, В.И. Сучаков, О.Ф. Томасевич, А.М. Федорченко.* – М.: Высш. шк., 1972. – 336 с.
22. *Серова Ф.Г., Янкина А.А.* Сборник задач по теоретической физике. – М.: Просвещение, 1979. – 192 с.
23. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1969. – 480 с.
24. *Степухович А.Д., Улицкий В.А.* Лекции по статистической физике. Учеб. пособ. – М.: Высш. шк., 1978. – 149 с.
25. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. – М.: Высш. шк., 1973. – 280 с.
26. *Федорченко А.М.* Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки. – Київ: Вища шк., 1973. – 188 с.
27. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. – М.: Мир, 1976. – 432 с.
28. *Яворский Б.М., Детлаф А.А.* Справочник по физике. – М.: Физматгиз, 1963. – 848 с.