

Чарльз Киттель
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

М: 1977 г., 336 стр.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	6
Из предисловия автора	9
Глава 1. Квантовые состояния	11
Глава 2. Простейшая модель, допускающая точное математическое исследование	16
Состояния модельной системы (16). Подсчет состояний. Степень вырождения $g(N, m)$ (19). Резкий максимум $g(N, m)$ (23). Энергия магнитной модельной системы (28).	
Глава 3. Основное предположение	31
Замкнутая система (31). Допустимое состояние (31). Вероятность (32). Среднее по ансамблю (34). Равные вероятности (36).	
Глава 4. Две системы в тепловом контакте. Определение понятий энтропии и температуры	39
Обмен энергией и наиболее вероятная конфигурация (40). Определение энтропии (46). Третий закон термодинамики (47). Температура (48). Стремление энтропии к возрастанию (49). Аддитивность энтропии (56). Число допустимых состояний в случае непрерывного распределения энергетических уровней (58). Закон возрастания энтропии для замкнутой системы. Второй закон термодинамики (59). Краткий обзор основных положений об энтропии и температуре (65).	
Глава 5. Две системы в диффузионном контакте. Химический потенциал	67
Определение химического потенциала (69).	
Глава 6. Фактор Гиббса и фактор Больцмана	74
Системы и резервуары (74). Фактор Гиббса (77). Большая сумма (78). Статистическая сумма (81). Отрицательная температура (85). Основные результаты глав 1 — 6 (для самоконтроля) (92).	
Глава 7. Давление и термодинамическое тождество	94
Давление и энтропия (94). Термодинамическое тождество (98). Тепло (100). Необратимые процессы (102). Тепло и работа при фиксированном числе частиц (104). Получение термодинамических соотношений (107). Сводка законов термодинамики (108).	
Глава 8. Термодинамическая температура	110
Цикл Карно и термодинамическая температура (110). Шкала Кельвина (114). Связь между T и τ (114). Краткий обзор различных методов измерения температуры (116).	
Глава 9. Фермионы и бозоны. Функции распределения	117
Фермионы и принцип Паули (117). Функция распределения Ферми—Дирака (119). Бозоны (124). Функция распределения Бозе—Эйнштейна (125). Заключение. Вывод функции распределения	

Ферми— Дирака (127).	
Глава 10. Свободные частицы. Подсчет числа орбиталей	128
Орбитали свободных частиц в одномерном случае (128). Орбитали свободных частиц в трехмерном случае (131). Подсчет числа орбиталей (132).	
Глава 11. Одноатомный идеальный газ	134
Классический режим (134). Химический потенциал (136). Энергия (139). Энтропия (141). Экспериментальная проверка уравнения Сакура — Тетроде (143). Давление (145). Теплоемкость (146). Флуктуации числа частиц (148). Флуктуации энергии (149). Флуктуации давления (150). Равновесие в гравитационном поле (150). Химический потенциал в силовом поле (152). Химический потенциал идеального газа с внутренними степенями свободы (153). Последовательность логических шагов, приводящих к закону идеального газа (156).	
Глава 12. Расчет основных термодинамических характеристик идеального одноатомного газа	158
Медленное изотермическое расширение (161). Медленное расширение при постоянной энтропии (163). Быстрое расширение в вакуум (165).	
Глава 13. Кинетическая теория газов	170
Кинетическое обоснование закона идеального газа (171). Распределение Максвелла по скоростям (172). Экспериментальное подтверждение распределения по скоростям в пучке (174). Распределение по скоростям для атомов, вылетающих из печи (176). Эффективные сечения столкновения и средняя длина свободного пробега (176). Процессы переноса (179). Диффузия (182). Вязкость (183).	
Глава 14. Применения распределения Ферми — Дирака. Металлы и белые карлики	187
Основное состояние ферми-газа в одномерном случае (187). Основное состояние ферми-газа в трехмерном случае (189). Плотность орбиталей в случае свободных частиц (190). Энергия и теплоемкость электронного газа (193). Ферми-газ в металлах (198). Белые карлики (202). Ядерная материя (205).	
Глава 15. Функция распределения Планка для фотонов	207
Распределение фотонов (208). Плотность фотонных мод (213). Закон излучения Планка (215). Оценка поверхностной температуры звезды (218). Флуктуации числа фотонов (219).	
Глава 16. Фононы в твердых телах. Теория Дебая	222
Число фононных орбиталей (223). Закон T^3 Дебая (224).	
Глава 17. Физика бозонов. Бозе-конденсация и жидкий He^4	229
Химический потенциал вблизи абсолютного нуля (232). Зависимость заселенности основной орбитали от температуры (233). Температура бозе-конденсации (235). Фазовые соотношения для гелия (238). Квазичастицы и сверхтекучесть (239).	

Глава 18. Свободная энергия	243
Давление (244). Работа при постоянной температуре (245). Энтропия и энергия (246). Свободная энергия и статистическая сумма (247). Минимум свободной энергии при равновесии (248). Свободная энергия и статистическая сумма для идеального газа (253).	
Глава 19. Термодинамический потенциал G , большой потенциал Ω и тепловая функция H	258
Свойства термодинамического потенциала (258). Энтропия и химический потенциал (259). Минимум термодинамического потенциала при равновесии (261). Большой потенциал Q (262). Тепловая функция (264). Сводка полезных термодинамических соотношений	266
Глава 20. Уравнение для давления пара	258
Изотермы (268). Фазовое равновесие (270). Вывод уравнения для кривой сосуществования (270).	
Глава 21. Равновесие в реакциях	279
Адсорбция атомов узлами. Изотерма Ленгмюра (279). Адсорбция кислорода (281). Общая теория равновесия в реакциях (284). Равновесие для идеальных газов. Закон Действующих масс (285). Изменения стандартной свободной энергии (286).	
Глава 22. Системы в электрических полях. Работа и энергия	289
Сила, действующая на электрический диполь (290). Работа, совершаемая при перемещении диполя в электрическом поле (292). Работа, совершаемая при поляризации диполя в нулевом поле (292). Связь W_A и W_B с энергией (295). Измерение W_A (297). Измерение W_B (297).	
Глава 23. Системы в магнитных полях. Работа и энергия	303
Определение работы W_B (301). Связь W_A с гамильтонианом (302).	
Приложения	307
I. Состояния линейного полимера	307
II. Невзаимодействующий решеточный газ	310
III. Численный расчет химического потенциала ферми-газа	312
IV. Доказательство теоремы вириала	316
V. Статистическая механика в классическом пределе	318
VI. Работа и гамильтониан в электрическом поле	320
VII. Распределение Пуассона	322
VIII. Теорема Найквиста	327
IX. Уравнение переноса Больцмана	330
Литература	334

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	6
Из предисловия автора	9
Глава 1. Квантовые состояния	11
Глава 2. Простейшая модель, допускающая точное математическое исследование	16
Состояния модельной системы (16). Подсчет состояний. Степень вырождения $g(N, m)$ (19). Резкий максимум $g(N, m)$ (23). Энергия магнитной модельной системы (28).	
Глава 3. Основное предположение	31
Замкнутая система (31). Допустимое состояние (31). Вероятность (32). Среднее по ансамблю (34). Равные вероятности (36).	
Глава 4. Две системы в тепловом контакте. Определение понятий энтропии и температуры	39
Обмен энергией и наиболее вероятная конфигурация (40). Определение энтропии (46). Третий закон термодинамики (47). Температура (48). Стремление энтропии к возрастанию (49). Аддитивность энтропии (56). Число допустимых состояний в случае непрерывного распределения энергетических уровней (58). Закон возрастания энтропии для замкнутой системы. Второй закон термодинамики (59). Краткий обзор основных положений об энтропии и температуре (65).	
Глава 5. Две системы в диффузионном контакте. Химический потенциал	67
Определение химического потенциала (69).	
Глава 6. Фактор Гиббса и фактор Больцмана	74
Системы и резервуары (74). Фактор Гиббса (77). Большая сумма (78). Статистическая сумма (81). Отрицательная температура (85). Основные результаты глав 1—6 (для самоконтроля) (92).	
Глава 7. Давление и термодинамическое тождество	94
Давление и энтропия (94). Термодинамическое тождество (98). Тепло (100). Необратимые процессы (102). Тепло и работа при фиксированном числе частиц (104). Получение термодинамических соотношений (107). Сводка законов термодинамики (108).	
Глава 8. Термодинамическая температура	110
Цикл Карно и термодинамическая температура (110). Шкала Кельвина (114). Связь между T и τ (114). Краткий обзор различных методов измерения температуры (116).	

Глава 9. Фермионы и бозоны. Функции распределения	117
Фермионы и принцип Паули (117). Функция распределения Ферми—Дирака (119). Бозоны (124). Функция распределения Бозе—Эйнштейна (125). Заключение. Вывод функции распределения Ферми—Дирака (127).	
Глава 10. Свободные частицы. Подсчет числа орбиталей	128
Орбитали свободных частиц в одномерном случае (128). Орбитали свободных частиц в трехмерном случае (131). Подсчет числа орбиталей (132).	
Глава 11. Одноатомный идеальный газ	134
Классический режим (134). Химический потенциал (136). Энергия (139). Энтропия (141). Экспериментальная проверка уравнения Сакура—Тетроде (143). Давление (145). Теплоемкость (146). Флуктуации числа частиц (148). Флуктуации энергии (149). Флуктуации давления (150). Равновесие в гравитационном поле (150). Химический потенциал в силовом поле (152). Химический потенциал идеального газа с внутренними степенями свободы (153). Последовательность логических шагов, приводящих к закону идеального газа (156).	
Глава 12. Расчет основных термодинамических характеристик идеального одноатомного газа	158
Медленное изотермическое расширение (161). Медленное расширение при постоянной энтропии (163). Быстрое расширение в вакуум (165).	
Глава 13. Кинетическая теория газов	170
Кинетическое обоснование закона идеального газа (171). Распределение Максвелла по скоростям (172). Экспериментальное подтверждение распределения по скоростям в пучке (174). Распределение по скоростям для атомов, вылетающих из печи (176). Эффективные сечения столкновения и средняя длина свободного пробега (176). Процессы переноса (179). Диффузия (182). Вязкость (183).	
Глава 14. Применения распределения Ферми — Дирака. Металлы и белые карлики	187
Основное состояние ферми-газа в одномерном случае (187). Основное состояние ферми-газа в трехмерном случае (189). Плотность орбиталей в случае свободных частиц (190). Энергия и теплоемкость электронного газа (193). Ферми-газ в металлах (198). Белые карлики (202). Ядерная материя (205).	
Глава 15. Функция распределения Планка для фотонов	207
Распределение фотонов (208). Плотность фотонных мод (213). Закон излучения Планка (215). Оценка поверхностной температуры звезды (218). Флуктуации числа фотонов (219).	
Глава 16. Фононы в твердых телах. Теория Дебая	222
Число фононных орбиталей (223). Закон T^3 Дебая (224).	
Глава 17. Физика бозонов. Бозе-конденсация и жидкий He^4	229
Химический потенциал вблизи абсолютного нуля (232). Зависимость заселенности основной орбитали от температуры (233). Температура бозе-конденсации (235). Фазовые соотношения для гелия (238). Квазичастицы и сверхтекучесть (239).	

Глава 18. Свободная энергия	243
Давление (244). Работа при постоянной температуре (245). Энтропия и энергия (246). Свободная энергия и статистическая сумма (247). Минимум свободной энергии при равновесии (248). Свободная энергия и статистическая сумма для идеального газа (253).	
Глава 19. Термодинамический потенциал G, большой потенциал Ω и тепловая функция H	258
Свойства термодинамического потенциала (258). Энтропия и химический потенциал (259). Минимум термодинамического потенциала при равновесии (261). Большой потенциал Ω (262). Тепловая функция (264).	
Сводка полезных термодинамических соотношений	
Глава 20. Уравнение для давления пара	268
Изотермы (268). Фазовое равновесие (270). Вывод уравнения для кривой сосуществования (270).	
Глава 21. Равновесие в реакциях	279
Адсорбция атомов узлами. Изотерма Ленгмюра (279). Адсорбция кислорода (281). Общая теория равновесия в реакциях (284). Равновесие для идеальных газов. Закон действующих масс (285). Изменения стандартной свободной энергии (286).	
Глава 22. Системы в электрических полях. Работа и энергия . . .	289
Сила, действующая на электрический диполь (290). Работа, совершаемая при перемещении диполя в электрическом поле (292). Работа, совершаемая при поляризации диполя в нулевом поле (292). Связь W_A и W_B с энергией (295). Измерение W_A (297). Измерение W_B (297).	
Глава 23. Системы в магнитных полях. Работа и энергия	300
Определение работы W_B (301). Связь W_A с гамильтонианом (302).	
Приложения	307
I. Состояния линейного полимера	
II. Невзаимодействующий решеточный газ	
III. Численный расчет химического потенциала ферми-газа	
IV. Доказательство теоремы вириала	
V. Статистическая механика в классическом пределе	
VI. Работа и гамильтониан в электрическом поле	
VII. Распределение Пуассона	
VIII. Теорема Найквиста	
IX. Уравнение переноса Больцмана	
Литература	334

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В настоящее время настала необходимость в создании новых, современных курсов общей физики. Такая необходимость возникла в первую очередь потому, что вместе со стремительным развитием самой физики в еще большей мере возросло ее значение как научной основы быстро усложняющейся техники сегодняшнего дня. И, кроме того, физика стала могучим примером современного научного мышления, примером, значение которого выходит за пределы своего предмета.

Именно поэтому преподавание физики приобретает более широкое значение по сравнению с тем, которое придавалось ему прежде, и по этой причине к созданию новых курсов физики сейчас приходят многие крупные ученые. Только таким путем можно преодолеть существующий теперь разрыв между уровнем преподавания физики и современным состоянием науки. Этот разрыв в значительной мере привел также к некоторой деградации состояния физики в высшей школе, наиболее остро проявляющейся в том, что в стремлении к прагматически ограниченному специальному образованию стали в первую очередь жертвовать фундаментальными основами естествознания, из которых именно физика и математика являются главными.

В ряду авторов наиболее известных современных курсов имя профессора Калифорнийского университета Чарльза Киттеля хорошо знакомо нашему читателю. Мы знаем его курсы, посвященные систематическому изложению основ физики твердого тела, и особенно Берклеевский курс общей физики, редактором и одним из авторов первого тома которого был Ч. Киттель. Поэтому его с полным правом можно рассматривать как одного из тех ученых, которые наиболее последовательно проводят и осуществляют на практике систему преподавания физики как фундаментальной научной дисциплины, построенной с полным учетом как достижений современной науки, так и развитых ею методов.

Если в упомянутых выше книгах наряду с интересными методическими приемами изложения главное внимание уделялось отбору материала, то в предлагаемой книге, посвященной статистической физике и термодинамике, особое значение имеет общая методическая идея автора в построении ставшего, казалось бы, уже традиционным курса, посвященного физике тепло-

вых явлений. Кстати, следует заметить — в оригинале курс так и называется — физика тепловых явлений (Thermal physics), что, следуя скорее нашей традиции, мы перевели как «Статистическая термодинамика».

Основная цель книги состоит в том, чтобы последовательно изложить основные положения современной физической статистики и ряд ее применений для читателя, имеющего минимальный необходимый для понимания запас знаний по математике и основам квантовой механики. Фактически от читателя требуется лишь знакомство с элементарными волновыми свойствами свободных частиц и умение проводить простейшие операции дифференцирования и интегрирования. Реально это уровень знаний, который имеют студенты университетов и физико-технических вузов уже к концу изучения курса общей физики.

Изложение материала с использованием только самых элементарных квантовомеханических представлений сразу дает ряд очевидных методологических преимуществ по сравнению с традиционными курсами термодинамики, где центральное понятие об энтропии вводится на базе классических представлений, что неизбежно приводит к известным трудностям при ее строгом определении. И в книге автор со свойственным ему педагогическим мастерством реализует указанные преимущества, отправляясь при изложении материала от рассмотрения необычайно простой статистической модельной системы, состоящей из элементарных магнитов, находящихся во внешнем магнитном поле. Такая модель позволяет быстро и наглядно продемонстрировать вероятностный смысл термодинамических параметров и конкретно оценить точность вероятностного описания. Поэтому книгу в определенной степени можно рассматривать как новаторскую попытку нового построения курса термодинамики в рамках курса общей физики.

Удачное расположение материала и интересные примеры на современное применение статистической физики в различных областях позволяют читателю, не обладающему специальной подготовкой по теоретической физике, с наименьшей затратой времени войти в круг вопросов, которые решаются в настоящее время с помощью физической статистики. По этой причине книга будет полезна не только для студентов и аспирантов, но также и для научно-технических работников. Книга, несомненно, представит интерес и для преподавателей и лекторов, которые найдут в ней много интересных конкретных примеров и задач, поясняющих излагаемый в каждой главе материал.

К достоинствам книги можно отнести широкое использование автором графического материала, значительная часть которого заимствована из оригинальных научных работ. Изложение на всех этапах сопровождается ссылками на литературные

источники, которые включают в себя не только учебники и монографии, но и статьи из научной периодики, в том числе работы классиков статистической физики. Так как не вся цитируемая автором литература доступна широкому читателю, то в тексте добавлены ссылки на отечественные источники. При переводе книги переводчик и редактор стремились быть максимально близкими к оригиналу. В тех немногих случаях, когда редактор хотел внести дополнения или изменения, это делалось в подстрочных примечаниях.

В заключение мне хочется отметить доброжелательное отношение профессора Ч. Киттеля к переводу его книги на русский язык. Присланный им список опечаток значительно облегчил и ускорил перевод, и переводчик и редактор выражают за это автору глубокую благодарность.

С. П. Капица

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Статистическая термодинамика объединяет в себе термодинамику и статистическую механику. Ее предмет прост, в его основе лежит небольшое число предположений, а результаты многочисленны и очень действенны.

Цель этой книги состоит в том, чтобы дать студентам старших курсов и аспирантам ясное изложение основных положений статистической термодинамики и некоторых их применений к физике, химии, биологии и технике. От читателей требуется знакомство с несколькими фундаментальными представлениями квантовой физики — волнами де Бройля, соответствующими свободным частицам, основами боровской теории атома, а также с калориметрией в рамках элементарного курса химии. Предполагается, что читатель не знаком с другими вопросами термодинамики. Я старался подготовить читателей к последующим курсам статистической механики и термодинамики необратимых процессов и к работе в тех областях, где понимание энтропии и свободной энергии является существенным.

В основе изложения лежит подход Гиббса, так что все выводы логически вытекают из одного или двух ясных предположений. Новым для читателя окажется та простота, с которой результаты формулируются на квантовом языке. Статистическая термодинамика представляется удивительно легким предметом, если при ее изучении придерживаться последовательной квантовомеханической точки зрения, в основе которой лежит понятие состояний всей системы, независимо от того, велика она или мала. Классический подход преобладал так долго лишь потому, что он быстро приводит к законам идеальных газов и к выражениям для их теплоемкости, но эта легкость обманчива, поскольку в данном случае корректное введение энтропии невозможно без определенных оговорок, скрывающих существо дела. В статистической термодинамике преимущества строгого изложения с самого начала особенно очевидны, так как оно позволяет нам быстро получить квантовые распределения, перейти затем к приближению идеального газа и найти правильные выражения для газового закона, энтропии и равновесных параметров. Это, вероятно, является некоей педагогической уловкой, но указанный предмет был частью физики для двух поколений. Следует

подчеркнуть, что предлагаемый подход ведет к ясному пониманию энтропии, к простым выводам законов распределения для тождественных частиц и, посредством введения химического потенциала, к синтезу физических и химических методов.

В книгу не включены некоторые традиционные разделы термодинамики, но этот пробел легко восполнить с помощью существующей литературы. Для ознакомления с современным экспериментом можно рекомендовать книгу Земанского [1].

В приложениях, рассчитанных на повышенный уровень, излагается ряд дополнительных разделов, включающих теорему Найквиста и кинетическое уравнение Больцмана.

Книга написана на основе записей лекций, прочитанных студентам старших курсов в Беркли.

Беркли, Калифорния
Август 1969

Ч. Киттель

Глава I

КВАНТОВЫЕ СОСТОЯНИЯ

«Хотя в историческом аспекте статистическая механика берет свое начало в исследованиях по термодинамике, она несомненно заслуживает независимого развития как из-за элегантности и простоты ее принципов, так и потому, что она приводит к новым результатам и представляет старые истины в новом свете, причем зачастую в областях науки, далеких от термодинамики».

Дж. Гиббс, 1902.

«Теория оказывается тем более впечатляющей, чем проще ее предпосылки, чем значительнее разнообразие охватываемых ею явлений и чем шире область ее применимости. Именно поэтому классическая термодинамика произвела на меня очень глубокое впечатление. Это единственная общая физическая теория, и я убежден, что в рамках применимости своих основных положений она никогда не будет опровергнута».

А. Эйнштейн, 1949.

Развитие статистической термодинамики было стимулировано двумя работами, появившимися в первые годы нашего века. В 1901 г. в Берлине Планк [2] опубликовал историческую по своему значению статью о распределении энергии теплового излучения — излучения, испускаемого нагретым телом. Из этой работы возникла теория квантов и из нее — квантовая механика. В том же году в Ньюхэвене Гиббс [3] написал необычайно важное, трудное и законченное исследование. Лоренц, известный физик-теоретик, сказал о названии этого труда, что упомянутые в нем слова «элементарные принципы» свидетельствуют скорее о скромности автора, чем о простоте предмета.

В настоящее время мы знаем, что статистическую термодинамику легче изучать с позиций квантовой механики, чем на основе классической механики времен Гиббса. Это обстоятельство не удивительно, поскольку квантовая механика дает правильное описание природы, тогда как на атомном уровне описание в рамках классической механики является неполным. Только переведем принципы Гиббса на язык квантовой механики, мы приходим к ясному, последовательному и простому физическому обоснованию

как термодинамики, так и статистической механики. В процессе такого перевода существенно использование только одного-единственного понятия квантовой механики, а именно понятия о стационарном квантовом состоянии системы частиц.

Если мы можем сосчитать допустимые квантовые состояния системы, то мы можем найти ее энтропию, так как последняя есть логарифм числа допустимых состояний. Энтропия же является самой важной величиной в статистической термодинамике: с помощью энтропии мы находим температуру, давление, химический потенциал, магнитный момент и другие термодинамические функции.

Понятие о *стационарном квантовом состоянии* было введено Нильсом Бором [4] в 1913 г. в его знаменитой статье «О строении атомов и молекул». Стационарное квантовое состояние физической системы с заданной энергией обладает тем свойством, что вероятность обнаружить частицу в любом элементе объема не зависит от времени. Это состояние можно определить как состояние системы, при котором все наблюдаемые физические свойства не зависят явно от времени. Стационарные квантовые состояния рассматриваемых нами систем обычно можно пересчитать, хотя число их может быть бесконечно большим.

Система может состоять как из одной частицы, так и из многих частиц. Обычно нам приходится иметь дело с состояниями системы многих частиц. Каждое квантовое стационарное состояние обладает определенной энергией, но может оказаться, что одинаковую или почти одинаковую энергию имеют несколько состояний. В дальнейшем мы для краткости будем опускать слово «стационарное»; подразумевается, что рассматриваемые квантовые состояния стационарны, если специально не оговорено противное.

Вырождение энергетического уровня определяется как число квантовых состояний, обладающих либо заданной энергией, либо энергией, лежащей в узком интервале. Понятие вырождения применяется именно к энергетическому уровню, а не к квантовому состоянию. Практически нахождение вырождения энергетического уровня зависит от конкретных возможностей метода, используемого для получения и представления того или иного результата. Применяя более тонкое перо, мы увидим, что многие из изображенных на рис. 1.1 энергетических уровней расщеплены на ряд подуровней.

Рассмотрим квантовые состояния и энергетические уровни нескольких простых атомных систем. Самый простой атом, водород, состоит из одного протона и одного электрона. Квантовые состояния водородного атома связаны с взаимным движением электрона и протона. Низколежащие энергетические уровни водорода показаны на рис. 1.1. В скобках указано число квантовых

состояний, принадлежащих в пределах разрешения рисунка приблизительно одному и тому же уровню энергии *). За нуль при отсчете энергии принята энергия низшего энергетического уровня. Положения энергетических уровней можно определить спектроскопически, измеряя длины волн λ , соответствующих квантам,

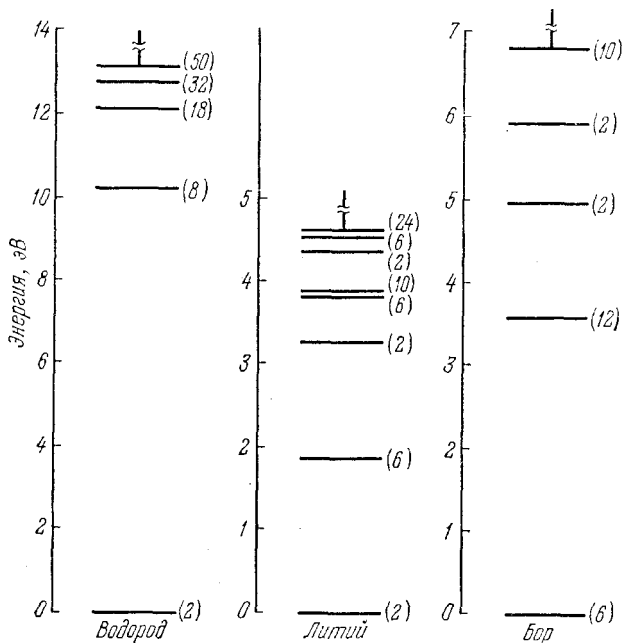


Рис. 1.1. Низколежащие энергетические уровни атомарных водорода, лития и бора [5].

Энергии приведены в электронвольтах ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$). Цифры в скобках указывают числа квантовых состояний, имеющих приблизительно одинаковую энергию, если не учитывать спин ядра.

испускаемым возбужденными атомами. Из соотношения $\lambda\nu = c$, где c — скорость света, мы найдем частоту перехода ν . Энергия этого кванта определяется равенством $h\nu = \epsilon$, где h — постоянная Планка.

Атом лития имеет уже три электрона, движущихся вокруг ядра. Каждый электрон электростатически взаимодействует с ядром и со всеми другими электронами. Показанные на рис. 1.1

*) Мы пренебрегаем здесь тем, что ядро может обладать спином и магнитным моментом. Мы определили вырождение энергетических уровней так, как если бы спин ядра равнялся нулю. Например, спин протона равен $1/2$ (в единицах $h/2\pi$ или \hbar) и сам он имеет две независимые ориентации. Чтобы это учесть, нам следовало бы удвоить величины значений вырождения, приведенные для атомарного водорода на рис. 1.1.

уровни энергии L_i представляют собой уровни суммарной энергии всей системы. Уровни энергии бора, имеющего пять электронов, также являются уровнями суммарной энергии всей системы.

Энергия системы есть полная энергия всех частиц, т. е. сумма кинетической и потенциальной энергий с учетом всех взаимных взаимодействий. Поэтому энергию системы, состоящей более чем из двух частиц, нельзя точно представить как энергию возбуждения одной частицы в поле другой, хотя в некоторых случаях подобное описание оказывается очень хорошим приближением при рассмотрении низколежащих энергетических уровней. Таким образом, квантовое состояние системы — это состояние всех ее частиц. Когда же нам придется говорить о состоянии одной частицы, то мы вместо слова «состояние» будем использовать термин «орбиталь».

В дальнейшем нас будут интересовать свойства физических систем самых различных типов. Для описания статистических свойств системы из N частиц важно знать набор значений энергии $\epsilon_l(N)$, где $\epsilon_l(N)$ обозначает энергию l -го квантового состояния данной системы.

Рассмотрим, например, низколежащие энергетические уровни одной частицы, заключенной в куб со стороной L (рис. 1.2). Соответствующие волновые функции выводятся в гл. 10. Там же вычисляются энергии, и результат расчета имеет вид

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (1)$$

где M — масса частицы, n_x, n_y, n_z — целые числа. Степени вырождения уровней, обозначенные буквой g , указаны на рисунке. Для орбитали с $n_x = 4, n_y = 1, n_z = 1$ имеем $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18$.

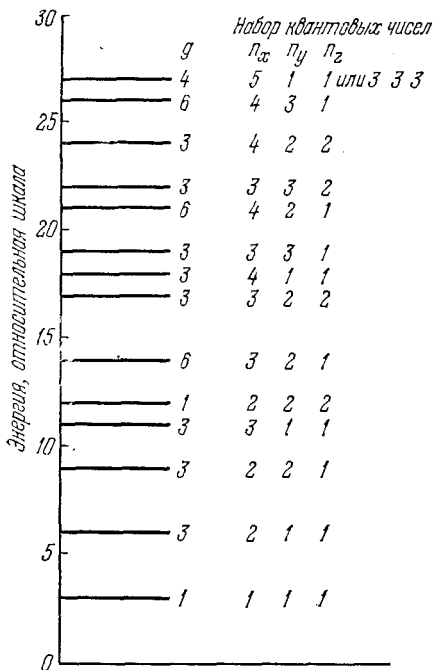


Рис. 1.2. Энергетические уровни, величины вырождения g и квантовые числа n_x, n_y, n_z частицы с нулевым спином, заключенной в куб.

Квантовые состояния этой системы обсуждаются в гл. 10, где идет речь об орбиталях свободной частицы.

Еще для двух орбиталей с $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 4$ и $n_x = 1$, $n_y = 4$, $n_z = 1$ также получим $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18$, т. е. для соответствующего энергетического уровня степень вырождения $g = 3$, что и показано на рисунке.

Представляется разумным начать с изучения свойств простых модельных систем, для которых элементарным способом можно точно вычислить энергии $\epsilon_l(N)$. Одна из таких систем рассматривается в гл. 2 и затем более детально — в гл. 4. Предположим, что выводы, полученные с помощью простой модельной системы, справедливы для всех физических систем. Это весьма решительный шаг, однако следствия нашего предположения оказываются в хорошем согласии с экспериментом. Важность такой модельной системы определяется в основном тем, что ее статистические и тепловые свойства могут быть исследованы точно.

Г л а в а 2

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ, ДОПУСКАЮЩАЯ ТОЧНОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для более наглядного представления и для развития нашей физической интуиции очень полезно иметь в своем распоряжении модель простой многочастичной системы, позволяющую точно рассчитать все ее статистические свойства. Мы неоднократно будем использовать одну из таких моделей, чтобы наглядно представлять то, что в иных случаях скрыто за высокой стеной абстракции. Под модельной системой мы будем понимать систему, для которой можно точно и просто определить состояния, степени вырождения и энергии. Повсюду в книге мы будем предполагать, что общие статистические свойства, найденные для модельной системы, в той же мере характерны и для реальной физической системы. Такое допущение приводит к предсказаниям, которые во всех известных ситуациях согласуются с опытом.

Состояния модельной системы

Модельная система, изображенная на рис. 2.1, представляет собой N обособленных элементарных магнитов, расположенных вдоль одной прямой в N фиксированных точках. Величина магнитного момента каждого из элементарных магнитов обозначена греческой буквой μ .

Предполагается, что каждый момент может быть направлен либо вертикально вверх, либо вертикально вниз. Под верхом мы подразумеваем положительное направление оси z . Если магнит направлен вверх, то мы говорим, что магнитный момент равен $+\mu$, если вниз, то магнитный момент равен $-\mu$. Статистическое рассмотрение такой системы намного проще, чем изучение идеального газа, и поэтому мы начинаем именно с нее. При рассмотрении идеального газа возникают определенные трудности, но дальше, в гл. II, мы покажем, как их избежать. С нашей же моделью прямо связано поведение линейного полимера (Приложение I) и решеточного газа (Приложение II).

Как показывают опыты с атомными пучками, частицы со спином $\hbar/2$, например электрон, нейтрон или протон, имеют две возможные ориентации спина или магнитного момента вдоль фиксированной оси. В нашей модели мы выбрали частицы с двумя ориентациями только для удобства вычислений. Следовательно,

система, состоящая всего из одной такой частицы, обладает двумя различными стационарными квантовыми состояниями —



Рис. 2.1. Модельная система из элементарных магнитов, расположенных в фиксированных точках вдоль одной прямой, с магнитными моментами, равными $+\mu$ и $-\mu$.

Между магнитами нет взаимодействия, и внешнее поле отсутствует. Каждый магнитный момент может быть ориентирован в двух направлениях — вверх или вниз; поэтому имеется 2^{10} различных конфигураций десяти магнитных моментов, изображенных на рисунке. Если конфигурации выбираются путем случайного процесса, то вероятность найти изображенную конкретную конфигурацию равна $1/2^{10}$.

одним со спином, направленным вверх, и одним со спином, направленным вниз. На рис. 2.2 показаны четыре состояния системы, состоящей из двух частиц. Эти состояния можно продемонстрировать простым перебором. Для больших значений N их удобно «получать» с помощью функций (2а).

Рассмотрим теперь N различных узлов, в каждом из которых находится момент с возможными значениями $\pm\mu$. Поскольку каждый момент может быть ориентирован двумя способами с вероятностью, не зависящей от ориентации всех остальных моментов, то полное число всех конфигураций этих N моментов равно 2^N . Состояние системы мы будем определять, указывая ориентацию момента в каждом из узлов. Таким образом, имеется 2^N состояний. Для представления какого-либо одного состояния системы из N моментов используем следующей наглядный образ:

$$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots \quad (1a)$$

Поскольку сами узлы размещены в определенном порядке, мы можем последовательно пронумеровать их, например слева направо, и состояние (1а) примет вид

$$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\downarrow_4\uparrow_5\downarrow_6\uparrow_7\uparrow_8\uparrow_9\uparrow_{10}\dots \quad (1b)$$

Оба набора символов обозначают одно и то же состояние системы, а именно состояние, в котором момент в точке 1 равен $+\mu$, в точке 2 $+\mu$, в точке 3 $-\mu$ и т. д.

Все различные состояния системы содержатся в символическом раскрытии следующего произведения N сомножителей:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3)\dots(\uparrow_N + \downarrow_N). \quad (2a)$$

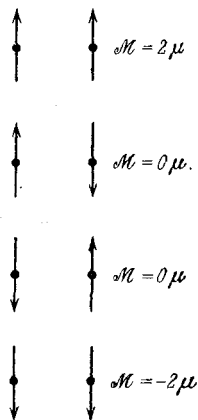


Рис. 2.2. Четыре различных состояния системы из двух элементарных магнитов ($N = 2$).

Правило их умножения определяется соотношением

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2. \quad (26)$$

После перемножения выражение (2а) запишется в виде суммы 2^N членов — по одному на каждое из 2^N возможных состояний. Каждое слагаемое равно произведению N символов, соответствующих отдельным магнитным моментам рассматриваемой цепочки, и каждое слагаемое обозначает независимое состояние системы, представленное в виде простого произведения такого, например, типа:

$$\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3 \dots \uparrow_N. \quad (3)$$

Вернемся к системе из двух элементарных магнитов. При перемножении $(\uparrow_1 + \downarrow_1)$ и $(\uparrow_2 + \downarrow_2)$ получается четыре возможных состояния:

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2, \quad (4)$$

как и в (26). Здесь сумма не представляет какое-то состояние, а служит лишь способом образования четырех возможных состояний системы. Поэтому стоящее в левой части (4) произведение называется производящей функцией: она «производит» состояния системы.

Производящая функция для состояний системы из трех спинов имеет вид

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3).$$

Выполняя умножение, получим $2^3 = 8$ различных состояний:

$$\begin{array}{ccc} \uparrow_1\uparrow_2\uparrow_3 & & \\ \uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3 & \uparrow_1\downarrow_2\uparrow_3 & \downarrow_1\uparrow_2\uparrow_3 \\ \uparrow_1\downarrow_2\downarrow_3 & \downarrow_1\uparrow_2\downarrow_3 & \downarrow_1\downarrow_2\uparrow_3 \\ \downarrow_1\downarrow_2\downarrow_3 & & \end{array}$$

Полный магнитный момент нашей модельной системы мы будем обозначать рукописной буквой \mathcal{M} . Очевидно, что величина \mathcal{M} меняется от $N\mu$ до $-N\mu$. Набор возможных ее значений записывается следующим образом:

$$\mathcal{M} = N\mu, \quad (N-2)\mu, \quad (N-4)\mu, \quad (N-6)\mu, \dots, -N\mu. \quad (5)$$

Набор всевозможных значений \mathcal{M} можно получить, начав с состояния, в котором все спины направлены вверх ($\mathcal{M} = N\mu$), и переворачивая последовательно по одному спину. Перевернув все спины, мы получим в конце концов состояние, в котором все спины направлены вниз ($\mathcal{M} = -N\mu$).

Число состояний равно 2^N , число возможных значений полного момента равно $N+1$, и если $N \geq 1$, то $2^N > N+1$. Таким

образом, число состояний больше числа возможных значений полного момента. Например, при $N = 10$ имеется $2^{10} = 1024$ состояния, приходящихся всего на одиннадцать разных значений полного магнитного момента. При больших N много различных состояний системы может иметь одинаковое значение полного момента \mathcal{M} .

Система с $N = 2$, представляемая функцией (4), имеет одно состояние с $\mathcal{M} = 2\mu$, два состояния с $\mathcal{M} = 0\mu$ и одно состояние с $\mathcal{M} = -2\mu$. Эти состояния и соответствующие им значения \mathcal{M} показаны на рис. 2.2.

Только одно состояние системы имеет полный момент $\mathcal{M} = N\mu$, а именно состояние

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow. \quad (6)$$

Но существует N способов получить состояние с одним спином *), перевернутым вниз; одно из них записывается в виде

$$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow, \quad (7)$$

другое — в виде

$$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \dots \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow, \quad (8)$$

а остальные получаются из (6) переворачиванием каждого отдельного спина. Состояния (7) и (8) обладают полным моментом $\mathcal{M} = N\mu - 2\mu$.

Подсчет состояний. Степень вырождения $g(N, m)$

Легко найти аналитическое выражение для числа состояний с $1/2N + m$ спинами, направленными вверх, и $1/2N - m$ спинами, направленными вниз, где m — целое число **). Удобно считать N четным числом. Некоторые результаты данной главы следовало бы слегка изменить, если N — нечетное число, однако вряд ли стоит тратить время для специального изложения этого случая. Действительно, нас интересуют случаи, когда N очень велико, и в такой ситуации не имеет существенного значения, является ли N четным или нечетным.

Рассмотрим разность

$$(\text{число спинов вверх}) - (\text{число спинов вниз}) = 2m.$$

Величина $2m$ называется *спиновым избытком*. Его определение иллюстрирует рис. 2.3. Для дальнейшего очень удобно сохранить в определении спинового избытка множитель 2.

*) Здесь слово «спин» применяется для сокращенного обозначения элементарного магнита.

**) Когда мы переворачиваем один элементарный магнит из положения вверх в положение вниз, то $1/2N + m$ переходит в $1/2N + m - 1$, а $1/2N - m$ переходит в $1/2N - m + 1$. Разность (число спинов вверх) — (число спинов вниз) меняется от $2m$ до $2m - 2$.

Произведение N сомножителей в (2а) символически можно записать в виде

$$(\uparrow + \downarrow)^N. \quad (9)$$

Мы позволили себе опустить в (2а) индекс, отмечающий номер узла, поскольку нас интересует лишь, сколько спинов направлено вверх или сколько вниз, а не то, какой именно из них повернут в ту или другую сторону. Если опустить индексы и не обращать внимания на порядок, в каком стрелки появляются в данном произведении, то (2б) примет вид

$$(\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + 2\uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow$$

и

$$(\uparrow + \downarrow)^3 = \uparrow\uparrow\uparrow + 3\uparrow\uparrow\downarrow + 3\uparrow\downarrow\downarrow + \downarrow\downarrow\downarrow,$$

причем правую часть можно записать короче, а именно:

$$\uparrow^3 + 3\uparrow^2\downarrow + 3\uparrow\downarrow^2 + \downarrow^3.$$

Согласно биному Ньютона

$$\begin{aligned} (x + y)^N &= x^N + Nx^{N-1}y + \\ &+ \frac{1}{2}N(N-1)x^{N-2}y^2 + \dots + y^N = \\ &= \sum_{s=0}^N \frac{N!}{(N-s)!s!} x^{N-s}y^s, \quad (10a) \end{aligned}$$

где $s! \equiv 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots s$ (так называемый s -факториал). Соотно-

шение (10а) можно представить в несколько иной, но эквивалентной форме:

$$(x + y)^N = \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + m)!(\frac{1}{2}N - m)!} x^{\frac{1}{2}N + m} y^{\frac{1}{2}N - m}. \quad (10б)$$

Таким образом, символическое выражение $(\uparrow + \downarrow)^N$ представляется в виде

$$(\uparrow + \downarrow)^N \equiv \sum_m \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + m)!(\frac{1}{2}N - m)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N + m} \downarrow^{\frac{1}{2}N - m}. \quad (11)$$

Запись

$$\uparrow^{\frac{1}{2}N + m} \downarrow^{\frac{1}{2}N - m} \quad (11a)$$

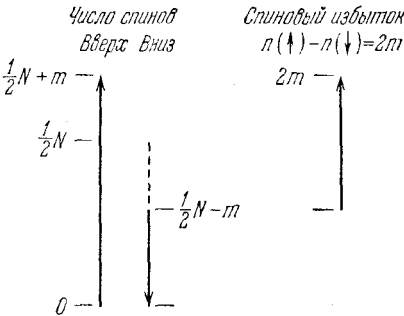


Рис. 2.3. Определение спинового избытка $2m$.

Число $n(\uparrow)$ спинов, направленных вверх, равно $\frac{1}{2}N + m$; число $n(\downarrow)$ спинов, направленных вниз, равно $\frac{1}{2}N - m$. Полное число спинов равно $n(\uparrow) + n(\downarrow) = (\frac{1}{2}N + m) + (\frac{1}{2}N - m) = N$. Спиновый избыток $(\frac{1}{2}N + m) - (\frac{1}{2}N - m) = 2m$. Если каждый спин имеет магнитный момент μ , то магнитный момент всех спинов, направленных вверх, равен $\mu n(\uparrow)$, а магнитный момент всех спинов, направленных вниз, равен $-\mu n(\downarrow)$. Полный магнитный момент равен $\mathcal{M} = \mu [n(\uparrow) - n(\downarrow)] = 2\mu m$. Если N — четное, то m — целое число; если N — нечетное, то m — полуцелое число. Мы всегда будем предполагать, что N — четное число. Целое число m принимает все значения между $\frac{1}{2}N$ и $-\frac{1}{2}N$.

в действительности не обозначает какое-либо одно определенное состояние, так как мы опустили индексы, указывающие номер узла. Но коэффициент при слагаемом (11а) дает число различных состояний с $1/2N + m$ спинами, направленными вверх, и $1/2N - m$ спинами, направленными вниз. Такие состояния обладают полным моментом $\mathcal{M} = 2m\mu$ и имеют спиновый избыток $2m$.

Обозначим коэффициент при слагаемом (11а) в (11) через $g(N, m)$, где

$$g(N, m) = \frac{N!}{(1/2N + m)! (1/2N - m)!} = \left(\begin{array}{c} \text{Число состояний системы из } N \text{ спинов} \\ \text{нов со спиновым избытком } 2m. \end{array} \right) \quad (12)$$

Таким образом,

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{m=-1/2N}^{1/2N} g(N, m) \uparrow^{1/2N+m} \downarrow^{1/2N-m}. \quad (13)$$

Величины $g(N, m)$ являются биномиальными коэффициентами, где m — любое целое число (для нечетного N — любое полуцелое число), лежащее между $-1/2N$ и $1/2N$. Таблицу биномиальных коэффициентов можно найти почти в любом собрании математических таблиц.

Величину $g(N, m)$ мы будем называть *степенью вырождения* — она определяет число состояний с одним и тем же значением m (или \mathcal{M}), но слегка отличается от той, которой мы пользовались в гл. 1. Причины, по которым мы ввели настоящее определение, станут понятны позже в этой главе, когда мы будем рассматривать систему, на которую наложено магнитное поле. В магнитном поле состояния с разными m обладают различными энергиями, и величина g совпадает с обычным вырождением в магнитном поле. До сих пор мы не вводили магнитного поля, и пока мы так поступаем, можно полагать, что все состояния модельной системы имеют одинаковую энергию. Заметим, что согласно (10) полное число состояний равно

$$(1 + 1)^N = 2^N = \sum_{m=-1/2N}^{1/2N} g(N, m).$$

Величину $g(N, m)$ часто вводят в теории вероятностей как число способов, которыми можно разбить группу из N спинов на $1/2N + m$ спинов, направленных вверх, и $1/2N - m$ спинов, направленных вниз. Наше определение через производящую функцию эквивалентно этому, но более конкретно, так как в данном случае совершенно ясно, как правильно производить вычисления.

Примеры, касающиеся величины $g(N, m)$ для случая $N = 10$, приведены на рис. 2.4 и 2.5. Для монеты выпадение «орла» может соответствовать спину, направленному вверх, выпадение «решки» — спину, направленному вниз.

Пример. Значения $\langle \mathcal{M} \rangle$ и $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$. Символ (...) обозначает среднее по всем состояниям модельной системы. Если ориентации спина вверх и вниз выбираются случайным образом, то мы предполагаем, что каждое из 2^N состояний появляется с одинаковой вероятностью. Это служит основным предположением, к которому мы еще вернемся в гл. 3.

Согласно определению \mathcal{M} , среднее значение полного магнитного момента можно записать в виде

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \left\langle \sum_{s=1}^N \mu_s \right\rangle = \sum_{s=1}^N \langle \mu_s \rangle. \quad (14)$$

Но $\langle \mu_s \rangle = 0$, так как момент в точке s с равной вероятностью может быть

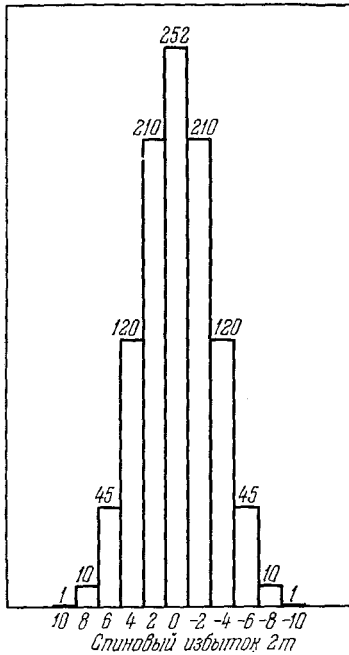


Рис. 2.4. Число различных конфигураций $g(N, m)$ для $5 + m$ спинов, направленных вверх, и $5 - m$ спинов, направленных вниз.

Значения $g(N, m)$ соответствуют $N=10$; $2m$ — спиновый избыток, т. е. n (\uparrow) — n (\downarrow). Полное число состояний равно

$$2^{10} = \sum_{m=-5}^5 g(10, m).$$

Значения g взяты из таблицы биномиальных коэффициентов.

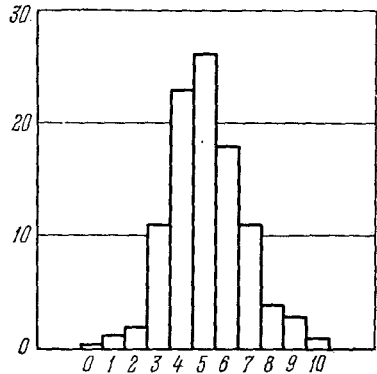


Рис. 2.5. Результаты опыта, в котором 10 монет подбрасывалось 100 раз и отмечалось число случаев падения монет «орлом» вверх.

По оси ординат отложено число случаев, в которых из 100 подбрасываний выпало данное число «орлов», по оси абсцисс — число падений «орлом» вверх.

равен как $+\mu$, так и $-\mu$. Другими словами, среднее значение момента в каждой точке s равно

$$\langle \mu_s \rangle = \frac{1}{2} [(+\mu) + (-\mu)] = 0, \quad (15)$$

откуда $\langle \mathcal{M} \rangle = 0$.

Рассмотрим теперь среднее значение квадрата полного магнитного момента:

$$\langle \mathcal{M}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{s=1}^N \mu_s \right)^2 \right\rangle = \sum_r \sum_s \langle \mu_r \mu_s \rangle, \quad (16)$$

где r и s независимо принимают все значения от 1 до N . В двойной сумме имеются слагаемые, для которых $r = s$. Вклад от них в $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$ равен

$$\langle \mu_r \mu_s \rangle = \langle \mu_r^2 \rangle = 1/2 [(\mu)^2 + (-\mu)^2] = \mu^2. \quad (17)$$

В двойной сумме содержится N таких слагаемых.

Если $r \neq s$, то $\langle \mu_r \mu_s \rangle = 0$. Это можно увидеть из рассмотрения среднего по состояниям двух спинов μ_1 и μ_2 , четыре возможных состояния которых показаны на рис. 2.2. В самом деле,

$$\langle \mu_1 \mu_2 \rangle = 1/4 [(+\mu)(+\mu) + (+\mu)(-\mu) + (-\mu)(+\mu) + (-\mu)(-\mu)] = 0. \quad (18)$$

Члены с $r \neq s$ не вносят вклада в $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$. Поэтому $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$ содержит только N слагаемых, каждое из которых равно μ^2 :

$$\langle \mathcal{M}^2 \rangle = N\mu^2. \quad (19)$$

Среднеквадратичное значение полного момента определяется как $\langle \mathcal{M}^2 \rangle^{1/2}$ и обозначается $\mathcal{M}_{\text{ср. кв}}$. Таким образом, из (19) находим

$$\mathcal{M}_{\text{ср. кв}} = \sqrt{N} \mu \quad (20)$$

Можно показать, что распределение значений \mathcal{M} должно иметь резкий максимум. Действительно, разделим $\mathcal{M}_{\text{ср. кв}}$ на максимальное значение \mathcal{M} , равное $N\mu$:

$$\frac{\mathcal{M}_{\text{ср. кв}}}{\mathcal{M}_{\text{макс}}} = \frac{\sqrt{N} \mu}{N\mu} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (21)$$

Если N — макроскопическое число, то это отношение очень мало, и мы убеждаемся в том, что пик очень узок и центр его расположен при $\mathcal{M} = 0$. При широком распределении величина $\mathcal{M}_{\text{ср. кв}}$ очень велика. (Мы будем называть N *макроскопическим числом*, если оно порядка числа атомов в образце осязательных размеров. Если $N = 10^{20}$, то $1/\sqrt{N} = 10^{-10}$.)

Резкий максимум $g(N, m)$

Теперь покажем в явном виде, что для очень большой системы ($N \gg 1$) функция $g(N, m)$, определенная соотношением (12), имеет резкий максимум при значении $m = 0$. Найдем сначала приближение, которое позволит нам исследовать зависимость $g(N, m)$ от m при $N \gg 1$ и $|m| \ll N$. Обычные таблицы факториалов не простираются далее $N = 100$. Нас же интересуют $N \sim 10^{20}$, и поэтому ясно, что необходимо найти какое-то приближение. Одним из таких приближений мы сейчас и воспользуемся, а результат его применения будет представлен формулой (37).

В тех случаях, когда рассматриваются очень большие числа, полезно пользоваться их логарифмами. Взяв логарифм от обеих сторон соотношения (12), получаем

$$\ln g(N, m) = \ln(N!) - \ln[(1/2N + m)!] - \ln[(1/2N - m)!], \quad (22)$$

где мы использовали правило логарифмирования произведения:

$$\ln xy = \ln x + \ln y; \quad \ln(x/y) = \ln x - \ln y. \quad (23)$$

Можно записать следующее простое равенство:

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots (k-1)(k)(k+1)(k+2) \dots n = \\ = k!(k+1)(k+2) \dots n. \quad (24)$$

Используем его для вычисления одного из слагаемых в (22):

$$({}^{1/2}N + m)! = ({}^{1/2}N)! ({}^{1/2}N + 1) ({}^{1/2}N + 2) \dots ({}^{1/2}N + m); \\ \ln [({}^{1/2}N + m)!] = \ln [({}^{1/2}N)!] + \sum_{s=1}^m \ln ({}^{1/2}N + s). \quad (25)$$

Здесь удобно рассматривать только положительные значения m . Это не накладывает каких-либо ограничений, так как $g(N, m)$ — четная функция m .

Аналогично имеем

$$\ln [({}^{1/2}N - m)!] = \ln [({}^{1/2}N)!] - \sum_{s=1}^m \ln ({}^{1/2}N - s + 1). \quad (26)$$

Объединив (25) и (26), получаем

$$\ln [({}^{1/2}N + m)!] + \ln [({}^{1/2}N - m)!] \approx \\ \approx 2 \ln [({}^{1/2}N)!] + \sum_{s=1}^m \ln \frac{1 + (2s/N)}{1 - (2s/N)}, \quad (27)$$

причем в аргументе логарифма в (26) мы предположили, что ${}^{1/2}N - s + 1$ приближенно равно ${}^{1/2}N - s$.

В соответствии с известным разложением в степенной ряд имеем

$$e^{\pm x} = 1 \pm x \pm \frac{1}{2}x^2 \pm \dots \quad (28)$$

Полагая, что $x^2 \ll 1$, и взяв натуральный логарифм от обеих сторон, получаем с точностью до x

$$\pm x \approx \ln(1 \pm x). \quad (29)$$

Тогда

$$\ln(1+x) - \ln(1-x) \approx 2x, \quad (30)$$

или

$$\ln \frac{1+x}{1-x} \approx 2x; \quad \ln \frac{1+(2s/N)}{1-(2s/N)} \approx \frac{4s}{N}, \quad (31)$$

где x обозначает $2s/N$. В этом разложении опущены члены порядка s^3/N^3 и выше, поскольку $s \leq m$, и допущено, что $m/N \ll 1$. Хотя m может быть большим числом, предполагается, что N значительно больше.

Выполнив теперь в (27) суммирование по s и приняв во внимание приближения (31), имеем

$$\sum_{s=1}^m \ln \frac{1+(2s/N)}{1-(2s/N)} \approx \frac{4}{N} \sum_{s=1}^m s. \quad (32)$$

Учитывая, что

$$1 + 2 + 3 + \dots + m = \frac{1}{2}m(m+1), \quad (33)$$

и предполагая $1 \ll m \ll N$, получаем для (32):

$$\sum_{s=1}^m \ln \frac{1 + (2s/N)}{1 - (2s/N)} \approx \frac{4}{N} \sum_{s=1}^m s = \frac{4}{N} \frac{1}{2}m(m+1) \approx \frac{2m^2}{N}. \quad (34)$$

Таким образом, выражение (22) для $\ln g(N, m)$ принимает вид

$$\ln g(N, m) \approx \ln(N!) - 2 \ln[(\frac{1}{2}N)!] - 2m^2/N. \quad (35)$$

Возводя e в степени, определяемые правой и левой частями

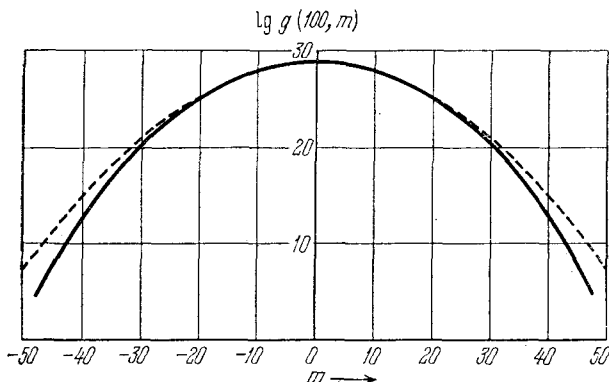


Рис. 2.6. Сравнение точного (12) и приближенного (37) выражений для биномиальных коэффициентов $g(N, m)$ при $N = 100$.

Величина m варьирует от -50 до $+50$. По оси ординат отложены значения $\lg g(100, m)$, а не $g(100, m)$, чтобы сделать более заметной область изменения m , где приближенные значения существенно отличаются от точных. Сплошная линия — точные значения биномиальных коэффициентов, пунктир — гауссово приближение.

этого равенства, получаем при $1 \ll |m| \ll N$:

$$g(N, m) \approx \frac{N!}{(\frac{1}{2}N)! (\frac{1}{2}N)!} \exp(-2m^2/N). \quad (36)$$

Найденный результат можно записать следующим образом:

$$g(N, m) \approx g(N, 0) \exp(-2m^2/N), \quad (37)$$

где

$$g(N, 0) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N)! (\frac{1}{2}N)!}. \quad (38)$$

Точные значения биномиальных коэффициентов (12) и приближенное выражение (37) представлены на рис. 2.6 для $N = 100$. Чтобы продемонстрировать отклонение (37) от (12) при больших m , удобнее строить графики зависимости $\lg g$ от m , а не g от m .

Распределение, определяемое правой стороной равенства (37), называется *распределением Гаусса* (рис. 2.7). Оно имеет максимум с центром при $m=0$. Для $m^2 = \frac{1}{2}N$ величина g в e раз меньше своего максимального значения. Иными словами, когда

$$m/N = (\frac{1}{2}N)^{1/2}, \quad (39)$$

величина g в e раз меньше, чем $g(N, 0)$. Таким образом, величина $(\frac{1}{2}N)^{1/2}$ служит разумной мерой относительной ширины распределения. Для $N \sim 10^{22}$ относительная ширина равна по порядку величины 10^{-11} . При очень больших N распределение оказывается чрезвычайно узким, что подтверждает вывод, полученный нами при вычислении $\langle M^2 \rangle$. Отсюда следует, что распределение полного магнитного момента M в случае макроскопического числа моментов, ориентированных случайным образом, имеет резкий максимум при среднем значении M , равном нулю.

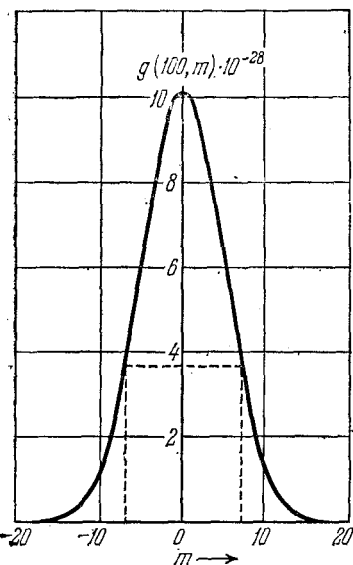


Рис. 2.7. Гауссово приближение для биномиальных коэффициентов $g(100, m)$.

Линейный масштаб. В таком масштабе на рисунке невозможно отличить приближенные значения от точных в пределах приведенного интервала m . Полный интервал изменения m простирается от -50 до $+50$. Пунктирные линии проведены из точек, лежащих на высоте, которая в e раз меньше максимума g .

Пример. Формула Стирлинга. Формула Стирлинга для $n!$ при $n \gg 1$ имеет вид

$$n! \approx (2\pi n)^{1/2} n^n \exp\left(-n + \frac{1}{12n} + \dots\right). \quad (40)$$

Это полезное соотношение приводится почти в каждом математическом справочнике, и его вывод содержится во многих пособиях по высшей математике (см., например, [6*]. — Прим. ред.). Для достаточно больших n

членами $\frac{1}{12n} + \dots$ в показателе экспоненты можно пренебречь. Из (38) и (40) получаем

$$g(N, 0) \approx 2^N \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2}. \quad (41)$$

Для $N = 50$ точное значение $g(50, 0)$ согласно (38) равно $1,264 \cdot 10^{14}$, а приближенное значение (41), полученное с помощью формулы Стирлинга, равно $1,255 \cdot 10^{14}$.

Объединяя (41) и (37), находим

$$g(N, m) \approx 2^N \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} \exp(-2m^2/N). \quad (42)$$

Этот результат не является столь же хорошим приближением, как (37), где $g(N, 0)$ определяется соотношением (38). Однако он обладает тем преимуществом, что интеграл по m от $-\infty$ до $+\infty$ дает для полного числа состояний правильное значение, равное 2^N . Этот интеграл вычисляется в приведенном ниже примере. Вспомним, что в соответствии с (13) при суммировании точного выражения (12) по m от $-1/2N$ до $1/2N$ строго получаем полное число состояний, равное 2^N .

Пример. Интеграл Гаусса. Интегрируя (42), доказать, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} dm g(N, m) = 2^N. \quad (43)$$

Искомый определенный интеграл является интегралом Гаусса:

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \pi^{1/2}, \quad (44)$$

где мы сделали подстановку $x^2 \equiv 2m^2/N$ или $m^2 = Nx^2/2$. Таким образом,

$$\int dm g(N, m) \approx 2^N \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{2} \right)^{1/2} J. \quad (45)$$

Значение J можно получить из J^2 , используя соотношение

$$J^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \exp[-(x^2 + y^2)] = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \exp(-\rho^2) \rho d\rho = \pi. \quad (46)$$

Мы перешли здесь от интеграла по поверхности в декартовых координатах к двойному интегралу в полярных координатах, где $\rho^2 = x^2 + y^2$, а элемент площади $dx \cdot dy$ равен $\rho d\varphi d\rho$. Интеграл по ρ вычисляется очень просто.

С учетом (46) получаем для (45):

$$\int_{-\infty}^{\infty} dm g(N, m) = 2^N \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{2} \right)^{1/2} \pi^{1/2} = 2^N. \quad (47)$$

В качестве пределов интегрирования нам в действительности следовало бы поставить $\pm 1/2N$, но для $N \gg 1$ удаленные крылья подынтегральной функции не вносят существенного вклада в интеграл (см. рис. 2.6). Приближение (42) дает слегка заниженное значение при малых m и немного завышенное при больших m , так что в результате эти две ошибки в интеграле в точности компенсируют друг друга.

Задача 2.1. Вычисление определенных интегралов. Показать, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-x^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}. \quad (48)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 \exp(-x^2) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}. \quad (49)$$

Указание. С помощью (44) вычислить

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) \quad (50)$$

и, взяв от полученного результата производную по параметру $-(d/d\alpha)$, найти первый интеграл. Для получения второго интеграла повторить ту же операцию.

Задача 2.2. Решеточный газ. Рассмотреть в качестве математической модели N_0 узлов решетки, в каждом из которых может находиться либо 0, либо 1 атом. Предположить, что по этим N_0 узлам случайным образом распределены N атомов. Пусть свободные узлы обозначаются светлыми кружками (○), а занятые — темными кружками (●). Рассмотрев величину

$$(\bullet + \circ)^{N_0}, \quad (51)$$

аналогичную величине $(\uparrow + \downarrow)^{N_0}$ в (11), показать, что число различных расположений N атомов по N_0 узлам равно

$$\frac{N_0!}{(N_0 - N)! N!}. \quad (52)$$

Обозначим эту величину через $g(N_0, N)$. Она определяет число различных состояний, возникающих при размещении N атомов по N_0 узлам, когда в каждом узле может находиться не более одного атома. (Будьте внимательны: здесь символ N отличен от смысла m в (11) или (12).)

Энергия магнитной модельной системы

Рассмотренные выше термодинамические свойства модельной системы свободных элементарных магнитов не представляют особого интереса, поскольку мы считали, что все состояния имеют одинаковую энергию. То же предположение сделано в Приложении I для модельных систем полимерных цепочек. Мы, правда, исследовали некоторые существенные статистические свойства таких систем. Например, мы вычислили средний квадрат магнитного момента $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$ и средний квадрат длины полимера, используя предположение, что все состояния системы реализуются с равной вероятностью.

Термодинамические свойства, такие, как энергия, становятся физически существенными, если система элементарных магнитов находится в магнитном поле, поскольку в этом случае энергии

различных состояний уже не равны. Если значения энергии заданы, то в рассматриваемой модели могут возникать только те состояния, которые имеют эту энергию. Энергия взаимодействия отдельного магнитного момента μ_s с постоянным магнитным полем \mathbf{H} равна (рис. 2.8)

$$U_s = -\mu_s \cdot \mathbf{H}. \quad (53)$$

Эта величина является потенциальной энергией магнита с моментом μ_s в поле \mathbf{H} .

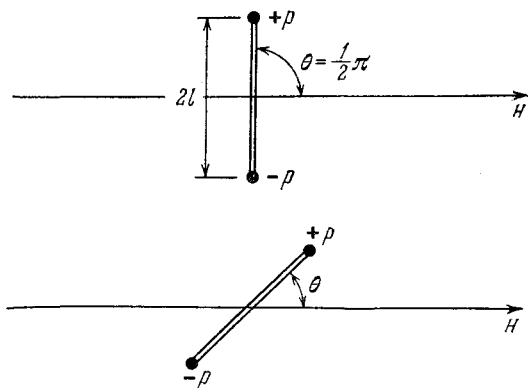


Рис. 2.8. Магнитный «диполь» μ представлен магнитными «зарядами» $\pm p$, отстоящими друг от друга на расстояние $2l$, так что $\mu = 2pl$.

Положение с нулевой потенциальной энергией показано в верхней части рисунка, где $\theta = \pi/2$. Для перехода в положение, показанное в нижней его части, диполь должен потерять энергию $2plH \cos \theta$, или $\mu H \cos \theta$. Различие в потенциальных энергиях диполей, показанных на верхней и нижней частях рисунка, равно $-\mu H \cos \theta$, или $-\mu \cdot \mathbf{H}$.

Энергия электрических и магнитных систем подробно обсуждается в гл. 22 и 23. Но мы можем вывести (53), рассматривая магнитный «диполь»

$$\mu = 2pl, \quad (54)$$

образованный магнитными «зарядами» $+p$ и $-p$, отстоящими друг от друга на расстояние $2l$ (см. рис. 2.8). Если мы повернем диполь из положения, перпендикулярного к полю, в положение, составляющее с полем угол θ , то «заряд» $+p$ переместится в направлении поля на расстояние $l \cos \theta$, а «заряд» $-p$ переместится на расстояние $-l \cos \theta$. Работа, совершенная над диполем при таком повороте, равна силе, действующей на «заряды» диполя, умноженной на перемещение. На «заряд» $+p$ действует сила $+pH$, на «заряд» $-p$ действует сила $-pH$. Таким образом, работа, совершаемая над диполем при повороте относительно направления поля от угла $\pi/2$ до угла θ , равна

$$(pH)(l \cos \theta) + (-pH)(-l \cos \theta) = 2plH \cos \theta = \mu \cdot \mathbf{H}. \quad (55)$$

В результате поворота от $\pi/2$ до θ потенциальная энергия магнита уменьшается. Для получения потенциальной энергии магнитного момента μ в поле H следует изменить знак в (55). Таким образом, для потенциальной энергии мы находим (53).

Полная потенциальная энергия U модельной системы из N элементарных магнитов, каждый из которых может иметь две ориентации в однородном магнитном поле H , равна

m	$U(m)/\mu H$	$g(m)$	$\ln g(m)$
-5	+10	1	0
-4	+8	10	2,30
-3	+6	45	3,80
-2	+4	120	4,78
-1	+2	210	5,35
0	0	252	5,53
+1	-2	210	5,35
+2	-4	120	4,78
+3	-6	45	3,80
+4	-8	10	2,30
+5	-10	1	0

$$U = \sum_{s=1}^N U_s = -H \sum_{s=1}^N \mu_s = -H \mathcal{M} = -2m\mu H. \quad (56)$$

Здесь мы использовали для полного магнитного момента выражение $2m\mu$, где спиновый избыток $2m$ определяется как $n(\uparrow) - n(\downarrow)$.

В данном примере спектр значений энергии дискретен. Далее мы увидим, что в случае непрерывного или квазинепрерывного спектра какие-либо трудности не возникают. Как видно на рис. 2.9, расстояния между соседними уровнями энергии в этой модели одинаковы. Равенство расстояний между уровнями является специфической чертой данной модели.

Рис. 2.9. Энергетические уровни модельной системы из десяти магнитных моментов μ в магнитном поле H .

Энергетическим уровням приписываются соответствующие значения m , где $2m$ — спиновый избыток, $\frac{1}{2}N + m = 5 + m$ — число спинов, направленных вверх. На рисунке указаны также энергии $U(m)$ и степени вырождения $g(m)$. В рассматриваемом случае энергетические уровни разделены равными промежутками, и расстояния между соседними уровнями равны $\Delta\epsilon = 2\mu H$. Значения $g(m)$ взяты из рис. 2.4.

Однако это не ограничивает общности рассуждений, приводимых в следующих разделах.

Для спинов, взаимодействующих только с внешним магнитным полем, значение U полностью определяется величиной m , и мы отмечаем эту функциональную зависимость с помощью обозначения $U(m)$. Переворот направления отдельного магнитного момента относительно направления, совпадающего с направлением поля, уменьшает величину $2m$ на 2, уменьшает полный магнитный момент на 2μ и увеличивает потенциальную энергию на $2\mu H$. Разность потенциальных энергий соседних уровней обозначается через $\Delta\epsilon$, причем

$$\Delta\epsilon = U(m) - U(m + 1) = 2\mu H. \quad (57)$$

Г л а в а 3

ОСНОВНОЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ

Основное предположение статистической термодинамики формулируется следующим образом: *замкнутая система может находиться с равной вероятностью в любом допустимом стационарном квантовом состоянии*. Это предположение используется, например, в дальнейшем при определении вероятности состояния (см. (1)), среднего значения физической величины (см. (3)). Оно применяется также при рассмотрении того, что происходит при установлении контакта между двумя системами (см. соотношение *) (4.5)).

Посмотрим теперь, что означает это предположение.

Замкнутая система

Замкнутая система определяется как система с постоянной энергией, постоянным числом частиц и постоянным объемом.

Допустимое состояние

Состояние считается допустимым, если оно совместимо с характеристиками системы. Это означает, что энергия такого состояния должна лежать в пределах возможного изменения энергии системы, а число частиц в данном состоянии должно равняться числу частиц, характеризующему систему. Иногда система может обладать такими необычными свойствами, что некоторые квантовые состояния становятся недопустимыми в течение времени рассмотрения данной системы. Состояния, при которых SiO_2 имеет кристаллическую форму, недопустимы при низких температурах, если вначале мы имели стеклообразную форму: в опытах при низких температурах такое вещество не превратится в кварц в течение всей нашей жизни. Здравый смысл позволяет определить большинство ситуаций такого типа. Одним словом, мы будем считать все квантовые состояния допустимыми, если они не исключаются ни самим определением системы, (рис. 3.1), ни выбранным временным масштабом.

*) При ссылках в данной главе на формулы, приводимые в другой главе, к номеру формулы добавляется номер главы.

Конечно, мы можем настолько детально охарактеризовать систему, что ее статистические свойства перестанут представлять интерес. Если, например, мы уверены, что система находится именно в стационарном квантовом состоянии l , то она всегда будет оставаться в этом состоянии, и никакие другие состояния

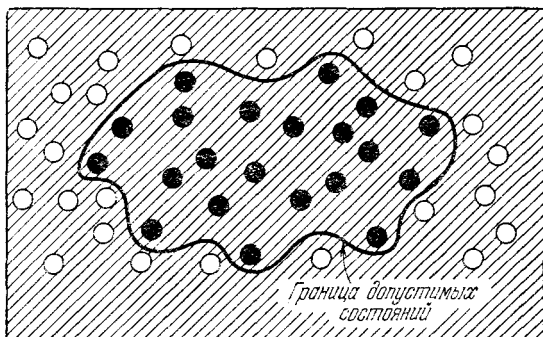


Рис. 3.1. Чисто символическая схема, в которой каждый зачерненный кружок представляет допустимое квантовое состояние замкнутой системы.

Основное предположение статистической физики состоит в том, что замкнутая система с равной вероятностью может находиться в любом допустимом для нее квантовом состоянии. Незачерненные кружки представляют некоторые состояния, недопустимые в силу того, что их свойства не удовлетворяют наложенным на систему ограничениям.

не будут допустимыми. В такой ситуации никаких статистических проблем не возникает. Как правило, специальные условия указанного типа можно без труда выделить и исключить из рассмотрения.

Вероятность

Представим себе, что мы производим наблюдения в следующие друг за другом моменты времени $t_1, t_2, t_3, \dots, t_q$, причем число таких наблюдений велико и равно q ; пусть при каждом наблюдении система оказывается в одном из своих состояний. Обозначим через $n(l)$ число случаев, когда при наблюдении система находилась в состоянии, характеризуемом индексом l . Тогда вероятность обнаружения системы в состоянии l определяется следующим образом:

$$P(l) = n(l)/q. \quad (1)$$

Предположим, что при возрастании числа наблюдений q величина $P(l)$ стремится к некоторому пределу. Мы будем считать q настолько большим, что $P(l)$ уже вряд ли существенно изменится, если число наблюдений, скажем, удвоится или утроится. И в данном случае выбор величины q , при которой уже можно прекратить наблюдения, определяется по здравому смыслу.

Заметим, что из определения вероятности $P(l)$ следует

$$\sum_l P(l) = 1. \quad (2)$$

Иными словами, суммарная вероятность того, что система находится в *каком-либо* из состояний, равна единице. Мы говорим, что вероятность нормирована к единице.

Определение вероятности соотношением (1) естественным образом приводит к определению *среднего значения* любой физической величины. Предположим, что в системе, находящейся в состоянии l , интересующая нас физическая величина A принимает значение $A(l)$. Здесь A может обозначать магнитный момент, энергию, квадрат энергии, плотность заряда в точке с радиусом-вектором r и любую другую величину, которую можно наблюдать, когда система находится в каком-то квантовом состоянии. В этом случае среднее значение результатов наших измерений величины A для системы, характеризуемой вероятностями (1), определяется как

$$\langle A \rangle = \sum_l A(l) P(l) = \frac{1}{q} \sum_l A(l) n(l). \quad (3)$$

Таково естественное определение *среднего значения* A . Здесь $P(l)$ — вероятность того, что система находится в состоянии l , а $n(l)$ — число, показывающее, сколько раз в серии из q наблюдений система будет обнаружена в состоянии l .

Такое среднее является *временным средним* для одной единственной системы, так как величины $n(l)$ находились путем наблюдений в последовательные моменты времени. Для нашего определения вероятности важно, чтобы время, прошедшее между начальным и конечным наблюдениями, было «достаточно велико». Из экспериментов известно, что сложные системы, с которыми мы имеем дело, достигают состояния с максимальной степенью хаотичности за достаточно большой промежуток времени. Этот необходимый промежуток времени называется *временем релаксации*. (Система может характеризоваться многими различными временами релаксации в зависимости от того, каким ее свойством мы интересуемся.) Время наблюдения должно значительно превышать время релаксации. Релаксацию простой системы, состоящей из одной частицы, иллюстрирует рис. 3.2. Мы говорим о квантовых состояниях как о стационарных, но в рамках статистической термодинамики всегда предполагаем, что квантовые состояния не абсолютно стационарны. Мы считаем, что всегда происходят слабые возмущения, которые не сказываются заметным образом на энергии системы, но заставляют систему за

время ее исследования побывать во всех квантовых состояниях, совместимых с первоначально наложенными на нее условиями.

Время релаксации приблизительно характеризует время, требуемое для затухания флуктуаций параметров системы. Длительность времени релаксации зависит от конкретных свойств изучаемого параметра: может потребоваться год на диффузию в пробирке кристалла сульфата меди до образования более или

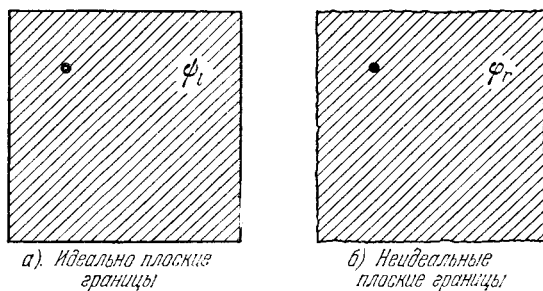


Рис. 3.2. К вопросу о релаксации простой системы.

Относительно легко точно найти состояния Ψ_i системы, состоящей из одной частицы, заключенной в кубе с идеальными плоскими границами, изображенными на рис. а. Трудно, однако, точно определить состояния Ψ_r для одной частицы, ограниченной не идеально гладкими границами, как на рис. б, поскольку точная форма границы может быть даже не известна. Мы можем аппроксимировать состояние Ψ_r посредством решения $\Psi_{l=r}$ для идеализированной задачи, но тогда Ψ_r не будет стационарным, не зависящим от времени точным решением реальной задачи. Предположим, что реальная система находится в момент времени $t=0$ в состоянии Ψ_r . Тогда с течением времени будут реализовываться и исчезать другие состояния из набора Ψ_i , и особенно те, энергия которых близка к энергии Ψ_r . Мы считаем, что эти другие состояния допустимы для реальной системы.

менее однородного раствора, тогда как флуктуация давления, вызванная падением этого кристалла в пробирку, затухает в течение секунды.

Могут существовать и такие параметры, которые не релаксируют ни за какое практически разумное время. Здравый смысл поможет исключить их из статистической теории.

Среднее по ансамблю

С именами Больцмана и Гиббса связан принципиальный момент в проблеме вычисления средних значений физических величин. Вместо временного усреднения в рамках одной системы они предложили рассматривать совокупность большого числа соответствующим образом разупорядоченных одинаковых систем. Средние значения в определенный момент времени определяются по этой совокупности систем, а сама совокупность назы-

вается ансамблем систем. Такое среднее называется *средним по ансамблю*.

Ансамбль представляет собой мысленную конструкцию, характеризующую в один-единственный момент времени свойства реальной системы, которые проявляются в ней с течением времени. Само слово «ансамбль» приобретает, таким образом, в статистической термодинамике особый смысл, неизвестный большинству специалистов по лексикологии.

Ансамбль систем состоит из очень большого числа одинаковым образом «устроенных» систем. Каждая система из ансамбля является точной копией реальной системы в одном из ее допустимых квантовых состояний. Если имеется g допустимых состояний, то ансамбль содержит g систем. Для всех практических целей каждая система из ансамбля эквивалентна реальной системе. Каждая система удовлетворяет всем внешним условиям, наложенным на исходную систему, и в этом смысле она столь же хороша, как и реальная система.

Ансамбль соответствующим образом разупорядочен: каждое квантовое состояние, допустимое для реальной системы, представлено в ансамбле одной системой в стационарном квантовом состоянии (рис. 3.3). Наше предположение состоит в следующем: такой ансамбль представляет систему в том смысле, что усреднение по ансамблю дает в точности средние значения для системы.

В подходе Гиббса временные средние в пределе одной-единственной системы заменяются средними по ансамблю, которые являются средними по всем системам в ансамбле. Доказательство эквивалентности средних по ансамблю и временных средних представляет собой трудную задачу, которая привлекала к себе многих математиков. Прекрасное обсуждение этого вопроса содержится в книге Толмена [7]. Представляется очень правдоподобным, что оба таких усреднения эквивалентны, но никто

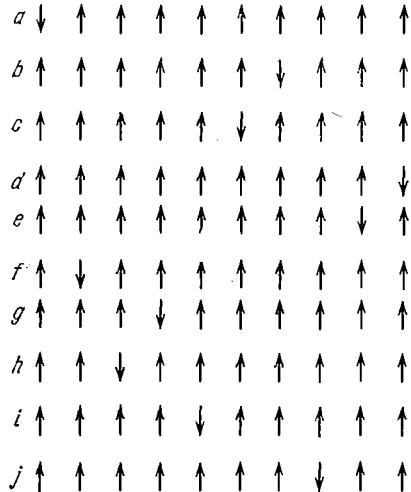


Рис. 3.3. Ансамбль представляет систему из 10 спинов с энергией $-8\mu H$ и спиновым избытком $2m = 8$, что соответствует второму снизу уровню на рис. 2.9.

Степень вырождения $g(N, m)$ равна $g(10, 4) = 10$, и, следовательно, представительный ансамбль должен содержать 10 систем. Порядок перечисления различных систем в ансамбле не имеет значения.

не знает, как сформулировать необходимые и достаточные условия их строгой эквивалентности. Мы будем рассматривать средние по ансамблю, если не будет специально оговорено противное.

Равные вероятности

Мы сконструировали ансамбль, установив однозначное соответствие между системой из ансамбля и допустимым состоянием рассматриваемой системы. Наше основное предположение сводится теперь к тому, что любая система из ансамбля столь же хороша или, другими словами, столь же вероятна, как и любая другая система ансамбля. Это предположение кажется разумным, поскольку практически мы пренебрегаем детальными характеристиками движения системы, однако доказать такое утверждение строго очень трудно. Указанное предположение следует рассматривать как основную гипотезу.

Это завершает наш анализ основного предположения о том, что замкнутая система с равной вероятностью может находиться в любом допустимом стационарном квантовом состоянии. Подобное предположение справедливо только для *замкнутых систем*. Предполагается, что ансамбль, содержащий по одной системе в каждом допустимом состоянии, представляет реальную рассматриваемую систему. Другие случаи обсуждаются в главах 4—6, где выводятся результаты для систем, находящихся в контакте с резервуаром. Такие системы не замкнуты.

Без указанного выше или аналогичного ему постулата изложение статистической механики наталкивается на существенные трудности. С современной точки зрения наше основное предположение является постулатом, справедливость которого подтверждается тем, что следствия из него всегда согласуются с опытными данными. Методы, основанные на этом постулате, настолько просты и настолько действенны, что их стоило бы развивать, даже если бы вытекающие из них следствия соответствовали эксперименту всего один или два раза на протяжении человеческой жизни. К счастью, основания для принятия такого предположения имеют под собой более твердую почву: следствия из него согласуются с опытом всегда.

Здесь полезно полностью привести цитату из монографии Толмена [7], где высказывается общепринятое отношение к справедливости статистической механики:

«В соответствии с принятой здесь точкой зрения в первую очередь следует подчеркнуть, что предлагаемые методы должны рассматриваться как методы, *существенно статистические* по своей природе, и что вытекающие из них результаты должны рассматриваться как справедливые в смысле *средних* по систе-

мам в соответствующим образом выбранном ансамбле, а не как абсолютно строгие в каждом отдельном случае. Во-вторых, следует подчеркнуть, что выбранные соответствующим образом представительные ансамбли конструируются с помощью гипотезы об их априорной равновероятности, гипотезы, которая вводится с самого начала без доказательства как необходимый постулат.

В связи с первым ограничением следует отметить, что вряд ли можно найти определенные возражения против того, что наш метод приводит к средним результатам, а не к точным. Это неизбежно вытекает из используемого нами статистического подхода, и мы применяем статистические методы, а не точные либо потому, что нас вынуждает к этому отсутствие необходимых исходных данных, либо потому, что интересующие нас практические задачи оказываются слишком сложными. Следует, кроме того, отметить, что предлагаемые методы дают возможность вычислять не только средние значения различных величин, но и средние *флуктуации*, т. е. отклонения от этих значений, что в свою очередь позволяет делать заключения о частоте, с которой мы будем обнаруживать у системы свойства, в определенной степени отличающиеся от средних. В типичных случаях вычисленные флуктуации чрезвычайно малы. В тех особых случаях, когда флуктуации достаточно велики, их можно сравнить с экспериментально наблюдаемыми данными.

Что касается второго из упомянутых выше ограничений, содержащихся в предлагаемых методах, то здесь можно еще раз подчеркнуть два момента, отмеченных в предыдущем абзаце. Во-первых, необходимо понимать, что *какие-то* постулаты типа постулата об априорной равновероятности ... должны быть сформулированы в любом случае. И здесь это просто следствие перехода к статистическим методам. Аналогично, при подбрасывании монеты для предсказания результатов необходимо выдвинуть определенные предварительные соображения о вероятности выпадения «орла» или «решки». Во-вторых, следует отметить, что основное предположение об априорной равновероятности ... является единственной правдоподобной гипотезой. Не зная ничего о наших системах, кроме того, что они подчиняются законам механики, было бы произволом выдвигать какое-либо предположение, отличное от постулата об априорной равновероятности... Такой подход в известной мере аналогичен предположению о равных вероятностях выпадения «орла» и «решки» в случае монеты, предварительное исследование которой установило ее равномерную плотность.

Кроме того, для подтверждения обоснованности методов статистической механики следует, конечно, еще раз подчеркнуть, что они приводят к выводам, согласующимся с опытными

данными. И это касается не только согласия с результатами определения средних величин, но справедливо и для флуктуаций.

Таким образом, современную точку зрения по поводу справедливости методов статистической механики можно окончательно сформулировать следующим образом. Эти методы по своей сути являются существенно статистическими и для любой конкретной системы они приводят к результатам, которые следует понимать в смысле средних значений, а не точных предсказаний. Они позволяют также вычислять отклонения от средних, которые для типичных ситуаций чрезвычайно малы, но в других ситуациях сравнимы с данными опыта. Будучи по своему характеру статистическим, такой метод должен опираться на определенную гипотезу, а именно, на гипотезу об априорной равновероятности, и выбранное предположение является единственным постулатом, который можно сформулировать, не прибегая к произвольным допущениям. Метод приводит к результатам, согласующимся с экспериментальными данными».

Г л а в а 4

ДВЕ СИСТЕМЫ В ТЕПЛОМ КОНТАКТЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ ЭНТРОПИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

«Если мы желаем найти априорное обоснование термодинамических принципов в рациональной механике, мы должны отыскать механическое определение температуры и энтропии».

Дж. Гиббс

«Общую связь между энергией и температурой можно установить только на основе вероятностного рассмотрения. [Две системы] находятся в статистическом равновесии, когда передача энергии не увеличивает вероятность».

М. Планк

Целью настоящей главы является определение понятий температуры и энтропии системы, для чего необходимо знать число ее допустимых состояний. Логарифм этого числа называется энтропией, которая служит ключевым понятием при выяснении тепловых свойств нашей системы. Интересная ситуация возникает при установлении контакта между двумя системами, допускающего либо обмен энергией, либо обмен энергией и частицами (рис. 4.1). В данной главе мы рассмотрим случай обмена энергией между двумя системами, а в гл. 5 обсудим обмен и энергией и частицами. Две системы находятся в *тепловом контакте*, если они соприкасаются друг с другом и обмениваются только энергией, но не частицами.

Что приводит к возникновению потока энергии от одной системы к другой? Ответ на этот вопрос лежит в основе понятия температуры. Направление потока энергии определяется не просто тем, что энергия одной системы больше энергии другой, так как системы могут очень сильно различаться по размерам и строению. При постоянстве общей энергии эта суммарная энергия $U = U_1 + U_2$ может распределяться между двумя системами самыми разными способами. Первая задача статистической термодинамики состоит в исследовании наиболее вероятного распределения энергии между двумя системами.

Наиболее вероятное распределение энергии определяется как такое ее распределение, при котором объединенная система

имеет максимальное число допустимых состояний. Каждое допустимое состояние равновероятно в том смысле, в каком это обсуждалось выше в гл. 3. Ниже мы сосчитаем число допустимых

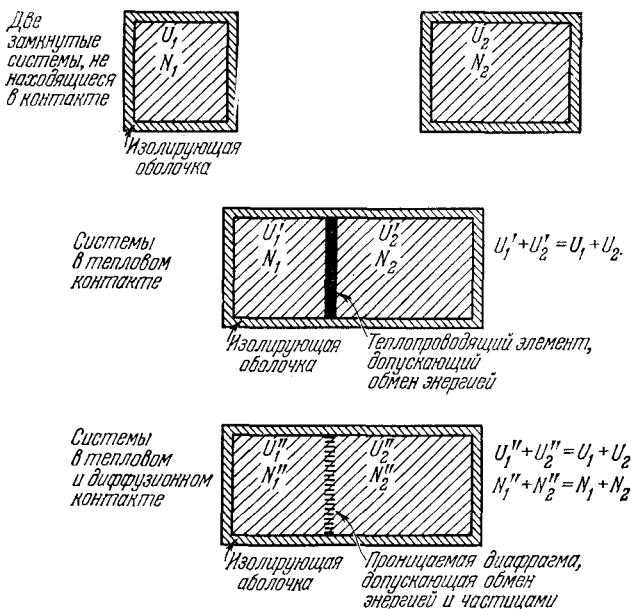


Рис. 4.1. Разновидности контактов между двумя системами.

состояний двух модельных систем и найдем наиболее вероятную их конфигурацию при тепловом контакте.

Обмен энергией и наиболее вероятная конфигурация

Рассмотрим подробно задачу о тепловом контакте между двумя модельными спиновыми системами 1 и 2, находящимися в магнитном поле. Как число спинов в каждой из них N_1 и N_2 , так и значения спиновых избытков $2m_1$ и $2m_2$ могут быть различными. Реально обмен энергией может осуществляться через слабое магнитное взаимодействие спинов вблизи контакта между двумя системами. Допустим, что N_1 и N_2 остаются постоянными, тогда как значения спиновых избытков могут меняться.

Обозначим спиновый избыток какого-либо состояния объединенной системы через $2m$. Тогда

$$m = m_1 + m_2. \quad (1)$$

Для энергии объединенной системы имеем

$$U(m) = U_1(m_1) + U_2(m_2), \quad (2)$$

а для числа частиц —

$$N = N_1 + N_2. \quad (3)$$

Предположим, что расщепление уровней $2\mu H$ одинаково для обеих систем и, следовательно, энергия, теряемая системой 1 при перевороте одного спина, может приобретаться системой 2 в результате переворота одного спина в противоположном направлении. Любая большая физическая система обладает достаточно широкими и разнообразными возможностями накапливать энергию, так что обмен энергией с другой системой всегда возможен. Поскольку суммарная энергия постоянна, то величина $m = m_1 + m_2$ также неизменна, но значения m_1 и m_2 могут изменяться и, следовательно, может происходить перераспределение энергии между системами, находящимися в тепловом контакте.

Ниже мы покажем, что степень вырождения объединенной системы $g(N, m)$ связана с произведением степеней вырождения отдельных систем следующим образом:

$$g(N, m) = \sum_{m_1} g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1). \quad (4)$$

В этой сумме m_1 изменяется от $-1/2 N_1$ до $1/2 N_1$, если считать для удобства, что $N_1 < N_2$.

Рассмотрим сначала такую конфигурацию объединенной системы, при которой у первой системы спиновый избыток равен $2m_1$, а у второй он составляет $2m_2$. Эта конфигурация определяется набором состояний, характеризуемых фиксированными значениями m_1 и m_2 . Число допустимых состояний первой системы равно $g_1(N_1, m_1)$ и каждое из них может реализоваться одновременно с любым из $g_2(N_2, m_2)$ допустимых состояний второй системы. Полное число состояний в конфигурации объединенной системы определяется произведением $g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m_2)$. Поскольку $m = m_1 + m_2$ постоянно, $m_2 = m - m_1$ и произведение можно записать в виде

$$g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1).$$

Различные допустимые конфигурации объединенной системы характеризуются различными значениями m_1 . Для получения суммарной степени вырождения всех допустимых конфигураций следует просуммировать это произведение по всем возможным значениям m_1 :

$$g(N, m) = \sum_{m_1} g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1). \quad (5)$$

Здесь $g(N, m)$ — число допустимых состояний объединенной системы. По определению теплового контакта величины N_1 , N_2 и m следует считать в этой сумме постоянными.

Перейдем теперь к вопросу, имеющему важнейшее значение в статистической термодинамике. В равенство (5) входит сумма произведений вида $g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1)$. Такое произведение имеет максимум при некотором значении m_1 , скажем, \hat{m}_1 . Тогда число состояний в наиболее вероятной конфигурации равно

$$g_1(N_1, \hat{m}_1) g_2(N_2, m - \hat{m}_1). \quad (5a)$$

Если хотя бы в одной из двух систем число частиц очень велико, то можно показать, что по отношению к изменениям m_1 этот максимум оказывается исключительно резким. Наличие резкого максимума означает, что статистические свойства объединенной системы определяются относительно небольшим числом конфигураций.

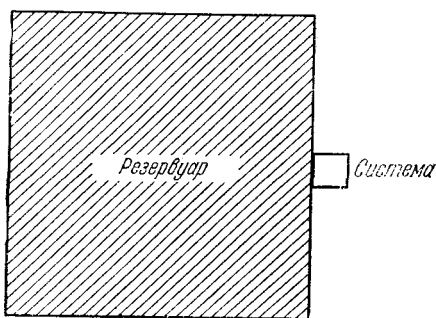


Рис. 4.2. Система, находящаяся в тепловом контакте с резервуаром.

Предполагается, что резервуар всегда состоит из сколь угодно большого числа частиц, которое во всяком случае значительно больше числа частиц в системе. Совокупность система + резервуар является замкнутой.

В тепловом контакте с резервуаром в точности определяются свойствами наиболее вероятной конфигурации.

Будем всегда считать, что по крайней мере одна из контактирующих систем состоит из сколь угодно большого числа частиц; такую систему называют резервуаром (рис. 4.2). Тогда можно часто заменять среднее значение физической величины по всем допустимым конфигурациям (см. (5)) на среднее только по одной наиболее вероятной конфигурации (см. (5a)). Покажем теперь, что означает такое приближение.

Пример. Две спиновые системы в тепловом контакте. Исследуем для нашей модельной системы важный вопрос о том, насколько резко меняется произведение вблизи максимального значения (5a). Расчет (хотя он и немного утомителен) позволит получить точный ответ. Используем функции распределения для $g_1(N_1, m_1)$ и $g_2(N_2, m_2)$, определяемые посредством соотношения (2.37). Рассмотрим произведение

$$g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m_2) = g_1(0) g_2(0) \exp\left(-\frac{2m_1^2}{N_1} - \frac{2m_2^2}{N_2}\right), \quad (6)$$

где $g_1(0)$ обозначает $g_1(N_1, 0)$, а $g_2(0) - g_2(N_1, 0)$. Так как $m_1 + m_2 = m$, можно заменить m_2 на $m - m_1$ и тогда получим

$$g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1) = g_1(0) g_2(0) \exp\left(-\frac{2m_1^2}{N_1} - \frac{2(m - m_1)^2}{N_2}\right). \quad (7)$$

Это произведение дает число допустимых состояний объединенной системы в случае, когда спиновые избытки первой и объединенной систем равны соответственно $2m_1$ и $2m$. Наглядно представить себе характер его изменения можно с помощью рис. 4.3, хотя приведенные на нем графики получены для небольшой системы.

Найдем максимальное значение (7) как функцию от m_1 . Заметим, что функция $\ln y(x)$ достигает максимума при том же значении x , что и функция $y(x)$. Из (7) получаем

$$\begin{aligned} \ln g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1) &= \\ &= \ln g_1(0) g_2(0) - \\ & - \frac{2m_1^2}{N_1} - \frac{2(m - m_1)^2}{N_2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Эта величина имеет экстремум, когда производная по m_1 равна нулю. Экстремум может быть максимумом, минимумом или точкой перегиба. Максимум получается в том случае, когда вторая производная отрицательна, т. е. кривая обращена выпуклостью вверх.

Для первой производной имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial m_1} \{\ln g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1)\} &= \\ &= -\frac{4m_1}{N_1} + \frac{4(m - m_1)}{N_2} = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где N_1, N_2 и m остаются постоянными при изменении m_1 . Вторая производная от выражения (8) равна

$$-4(1/N_1 + 1/N_2);$$

она отрицательна и, следовательно, экстремум действительно является максимумом. Таким образом, наиболее вероятна та конфигурация, для которой выполняется соотношение (9). Это соотношение можно переписать в виде

$$m_1/N_1 = (m - m_1)/N_2 = m_2/N_2. \quad (10)$$

Следовательно, две системы находятся в равновесии по отношению к обмену энергией, когда относительный спиновый избыток системы 1 равен относительному спиновому избытку системы 2. Мы увидим далее, что почти для

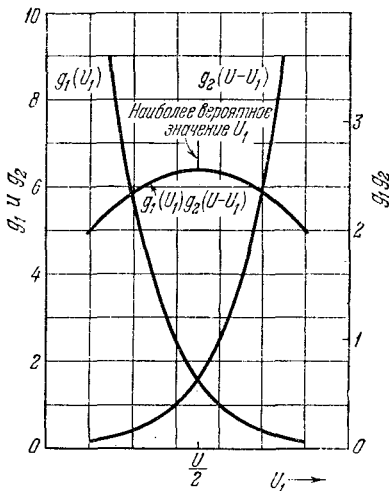


Рис. 4.3. Схематические графики зависимости g_1, g_2 и $g_1 g_2$ от U_1 для двух небольших систем.

В качестве g_1 отложена функция $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2)$,

а в качестве g_2 — функция $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-(b-x)^2]$.

Для того чтобы произведение $g_1 g_2$ можно было видеть на этом графике, оно умножено на $5 \cdot 10^{13}$. (Множитель $2/\sqrt{\pi}$ включается обычно в стандартные таблицы функций Гаусса.)

всех допустимых состояний удовлетворяется, либо почти удовлетворяется соотношением (10).

Если в максимуме рассматриваемого произведения m_1 и m_2 равны соответственно \hat{m}_1 и \hat{m}_2 , то (10) запишется в виде

$$\hat{m}_1/N_1 = \hat{m}_2/N_2 = m/N. \quad (11)$$

Для нахождения максимума произведения $g_1 g_2$ нужно просто подставить (11) в (6); тогда получим

$$(g_1 g_2)_{\max} \equiv g_1(\hat{m}_1) g_2(m - \hat{m}_1) = g_1(0) g_2(0) \exp(-2m^2/N). \quad (12)$$

Какова острота максимума $g_1 g_2$ при данном значении m ? Положим

$$m_1 = \hat{m}_1 + \delta; \quad m_2 = \hat{m}_2 - \delta. \quad (13)$$

Здесь δ служит мерой отклонения m_1 , m_2 от их значений \hat{m}_1 , \hat{m}_2 , соответствующих максимуму $g_1 g_2$.

Возводя равенства (13) в квадрат, имеем

$$m_1^2 = \hat{m}_1^2 + 2m_1\delta + \delta^2; \quad m_2^2 = \hat{m}_2^2 - 2\hat{m}_2\delta + \delta^2.$$

Подставляя найденные соотношения в (6) и используя (12), получим для числа состояний:

$$g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m_2) = (g_1 g_2)_{\max} \exp\left(-\frac{4\hat{m}_1\delta}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_1} + \frac{4\hat{m}_2\delta}{N_2} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right).$$

Согласно равенству (11) $\hat{m}_1/N_1 = \hat{m}_2/N_2$ и, следовательно, число состояний в конфигурации, характеризующейся отклонением δ , равно

$$g_1(N_1, \hat{m}_1 + \delta) g_2(N_2, \hat{m}_2 - \delta) = (g_1 g_2)_{\max} \exp\left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right). \quad (14)$$

Для численной оценки положим $N_1 = N_2 = 10^{22}$ и $\delta = 10^{12}$, т. е. относительное отклонение $\delta/N_2 = 10^{-10}$. Для такого незначительного относительного отклонения от равновесия имеем $2\delta^2/N_1 = 200$, и произведение $g_1 g_2$ составляет долю, равную $e^{-400} \approx 10^{-173}$ от его максимального значения. Действительно, уменьшение оказывается очень сильным, и следовательно, $g_1 g_2$ должно быть функцией от m_1 с очень и очень острым пиком.

При тепловом контакте двух систем наиболее часто возникающие значения m_1 и m_2 очень близки к значениям \hat{m}_1 , \hat{m}_2 , для которых произведение $g_1 g_2$ максимально. Лишь в исключительно редких случаях мы сможем обнаружить системы со значениями m_1 и m_2 , сильно отличающимися от \hat{m}_1 и \hat{m}_2 .

Каков реальный смысл утверждения, что вероятность нахождения системы с относительным отклонением $\delta/N_1 = 10^{-10}$ в 10^{173} меньше вероятности найти систему с отклонением $\delta/N_1 = 0$? Реально это означает, что система *никогда* не будет обнаружена в состоянии с отклонением 10^{-10} , каким бы ничтожно малым такое отклонение не казалось. Предположим, что под действием какого-либо взаимодействия каждый спин меняет свою ориентацию каждые 10^{-12} с *). Полное число спинов равно 10^{22} , и следо-

*) Это вполне разумная величина для времени релаксации одного спина, так как времена одночастичной релаксации при комнатных температурах для твердых тел и жидкостей часто имеют такой порядок величины.

вательно, система переходит из одного квантового состояния в другое $10^{12} \cdot 10^{22} = 10^{34}$ раз в секунду. Тогда, если подождать

$$(10^{-34} \text{ с}) \cdot 10^{173} = 10^{139} \text{ с},$$

можно рассчитывать на то, что удастся увидеть систему с $\delta/N_1 = 10^{-10}$. Но возраст Вселенной равен всего лишь 10^{18} с. Таким образом, мы с величайшей уверенностью можем сказать, что *такое событие никогда не будет наблюдаться* *). Хотя наша оценка была грубой, полученный вывод правилен **).

Естественно ожидать, что в случае небольшой системы мы сможем наблюдать заметные относительные отклонения ее свойств. При рассмотрении малой системы, находящейся в тепловом контакте с большой системой, теоретические трудности не возникают. Мы увидим, например, что температура небольшой системы определяется так же, как для системы, с которой она находится в контакте. Энергия маленькой системы может испытывать значительные относительные флуктуации, которые можно наблюдать в опытах с броуновским движением малых частиц, взвешенных в суспензии, или с самопроизвольными отклонениями зеркала гальванометра. Но среднюю энергию небольшой системы всегда можно точно определить путем наблюдения в течение длительного промежутка времени или посредством наблюдений за большим числом одинаковых маленьких систем.

Полученный результат для числа допустимых состояний двух модельных систем, находящихся в тепловом контакте (см. (5)), можно обобщить на случай двух произвольных систем. Применяя те же рассуждения, что и ранее, находим для степени вырождения $g(N, U)$ объединенной системы следующее выражение:

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1), \quad (15)$$

где суммирование производится по всем значениям U_1 , которые меньше или равны U . Здесь $g_1(N_1, U_1)$ — число допустимых состояний системы 1 при энергии U_1 . Конфигурация объединенной системы определяется значениями U_1 и U_2 . Число допустимых состояний в конфигурации представляется произведением

*) Можно также спросить, будет ли наблюдаться система с $\delta/N_1 \geq 10^{-10}$? И на этот вопрос нужно ответить — *никогда*.

***) Здесь уместно привести слова Больцмана (1898): «Вряд ли можно вообразить, что два газа, находящиеся в сосуде объемом 0,1 л и первоначально не перемешанные, сначала перемешаются, затем через несколько дней снова разделяются, потом вновь перемешаются и так далее. Напротив, оказывается..., что сколько-нибудь заметное разделение газов произойдет лишь по истечении времени, намного превышающего $10^{(10^{10})}$ лет. Практически это эквивалентно тому, что такое событие мы не будем наблюдать, никогда...». Данный пример обсуждается в задаче 12.3.

$g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1)$. Сумма по всем конфигурациям дает $g(N, U)$.

Мы хотим найти наибольшее слагаемое в сумме (15). Для экстремума необходимо, чтобы при бесконечно малом изменении энергии соответствующий дифференциал равнялся нулю:

$$dg = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} g_2 dU_1 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} dU_2 = 0; \quad (16)$$

$$dU_1 + dU_2 = 0.$$

В особо интересующих нас случаях мы исследуем характер экстремума, а пока предположим, что этот экстремум является максимумом *).

Для наиболее вероятной конфигурации объединенной системы справедливо соотношение (16). Разделив его на $g_1 g_2$ и учитывая, что $dU_2 = -dU_1$, получим

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (17a)$$

Так как

$$\frac{d}{dx} \ln y = \frac{1}{y} \frac{dy}{dx},$$

то (17a) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (17б)$$

Зависимость числа допустимых состояний каждой системы от энергии обладает важным физическим свойством: она определяет наиболее вероятную конфигурацию объединенной системы.

Определение энтропии

Будем говорить, что две системы находятся в *тепловом равновесии* друг с другом, когда объединенная система находится в наиболее вероятной конфигурации, т. е. в конфигурации, для которой число допустимых состояний максимально.

*) Запись

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1}$$

означает, что N_1 сохраняется постоянным при дифференцировании $g_1(N_1, U_1)$ по U_1 . Иными словами, частная производная по U_1 определяется как

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \lim_{\Delta U_1 \rightarrow 0} \frac{g_1(N_1, U_1 + \Delta U_1) - g_1(N_1, U_1)}{\Delta U_1}.$$

Например, если $g(x, y) = 3x^4y$, то $(\partial g / \partial x)_y = 12x^3y$ и $(\partial g / \partial y)_x = 3x^4$.

Степень вырождения g обычно очень велика. Поэтому удобнее (рис. 4.4) работать с меньшим числом σ , которое определяется как натуральный логарифм g и называется *энтропией* *):

$$\sigma(N, U) \equiv \ln g(N, U). \quad (18)$$

Это определение ошеломляет своей простотой: *энтропия есть логарифм числа допустимых состояний системы*. Так как логарифм — число безразмерное, то и энтропия является безразмерной величиной.

Говорят, что энтропия служит мерой беспорядка в системе. Такое утверждение в точности соответствует определению $\sigma \equiv \ln g$. Чем больше у системы допустимых состояний, тем больше энтропия. В определении (18) отмечена функциональная зависимость $g(N, U)$ от числа частиц в системе и от энергии системы. Энтропия может также зависеть от других независимых переменных: как мы увидим ниже (см. гл. 11 и 12), энтропия газа зависит от объема.

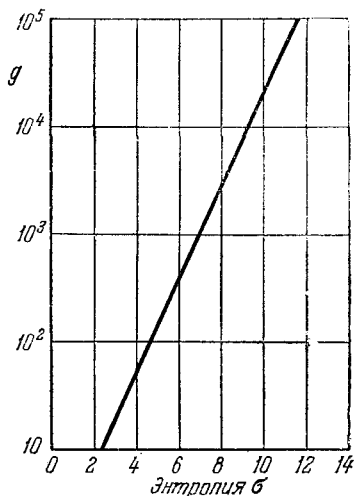


Рис. 4.4. Число допустимых состояний g в зависимости от энтропии σ .

Третий закон термодинамики

Определение (18) приводит к утверждению, о котором пойдет речь ниже и которое называется третьим законом термодинамики. Сущность закона природы не может, разумеется, отражаться в формальном определении. Однако на первых этапах развития статистической термодинамики физический смысл энтропии оставался неизвестным. В то время автор одной из статей по термодинамике в Британской Энциклопедии писал, например, «полезность понятия об энтропии... ограничена тем, что оно не соответствует непосредственно какому-либо поддающемуся измерению физическому свойству, а является просто математической функцией, с помощью которой определяется абсолютная температура». Но мы знаем теперь, какие физические свойства

*) Общепринятое термодинамическое определение энтропии $S = k_B \sigma$, где k_B — постоянная Больцмана, равная $1,381 \cdot 10^{-16}$ эрг/К. Общепринятая абсолютная термодинамическая температура $T \equiv \tau/k_B$, где τ определяется ниже (см. (21)). Приведенное равенство определяет k_B . Экспериментальное измерение k_B и T обсуждается в гл. 8.

измеряются энтропией и, более того, мы знаем, что энтропия является ключевым понятием статистической термодинамики.

Одна из формулировок *третьего закона термодинамики* гласит, что энтропия равна нулю, когда система находится на низшем энергетическом уровне (например, при абсолютном нуле температуры). Это прямо следует из определения σ , если только низший энергетический уровень соответствует одному-единственному состоянию системы. В этом случае $g = 1$ и $\sigma = \ln g = 0$. Но для многих систем низший энергетический уровень может оказаться вырожденным, и, следовательно, g не равно единице и σ не равно нулю. Другая формулировка третьего закона утверждает, что при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия становится не зависящей от внешних параметров, входящих в определение системы (таких, как объем и напряженность магнитного поля).

Во многих опытах с энтропией самая низкая достижимая температура (скажем, 1 К) оказывается все еще слишком большой, чтобы исключить энтропию, связанную с беспорядком в ориентации ядерных спинов. Если энтропия ядерных спинов совсем не меняется на интервале используемых в опыте температур, то ее часто не включают в таблицы, где приводятся значения энтропии.

Пример. Аддитивность энтропии. Рассмотрим две замкнутые системы, не находящиеся в контакте. У первой системы число допустимых состояний равно g_1 , а у второй оно равно g_2 . Объединенная система (когда ее части еще не находятся в контакте) имеет $g_1 g_2$ допустимых состояний, поскольку любое допустимое состояние системы 1 может реализоваться одновременно с любым допустимым состоянием системы 2. Соответственно энтропия объединенной системы равна

$$\sigma = \ln(g_1 g_2) = \ln g_1 + \ln g_2 = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (19)$$

Таким образом, полная энтропия равна сумме энтропий отдельных систем или, как говорят, энтропия является аддитивной величиной.

Температура

Величина, называемая температурой, определяется таким образом, чтобы две системы, находящиеся в тепловом равновесии друг с другом, имели одно и то же значение этой величины. Мы установили, что две системы находятся в равновесии по отношению к обмену энергией, когда

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}. \quad (20a)$$

Таким образом, температуры двух систем одинаковы, когда выполняется это условие. Теперь мы можем дать общее определе-

ние температуры системы. С использованием понятия энтропии условие (20а) записывается в виде

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (20б)$$

В результате мы приходим к следующему определению фундаментальной температуры, или просто *температуры* τ :

$$\boxed{\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N}. \quad (21)$$

Величина, обратная температуре, равна производной энтропии по энергии. В гл. 8 мы покажем, что τ пропорционально общепринятой абсолютной температуре, которая измеряется в градусах Кельвина. Подчеркнем, что при взятии частной производной в (21) все внешние параметры (например, объем) сохраняются неизменными.

Когда температура двух тел, находящихся в тепловом контакте, в точности одинакова, контакт, тем не менее, допускает спонтанный обмен энергией между ними. Таким образом, всегда будут происходить небольшие флуктуации энергии одного из тел. Так как при любом способе измерения температуры системы необходимо установление некоторого контакта или взаимодействия прибора и системы, то всегда может происходить обмен энергией между системой и термометром.

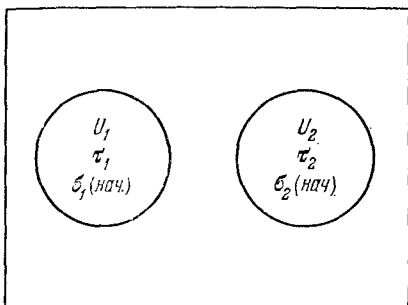
Величина σ безразмерна, и поэтому τ имеет размерность энергии. Мы определили $(\partial \sigma / \partial U)$ через $1/\tau$, а не через τ в соответствии с представлением о том, что энергия переходит от системы с высокой температурой к системе с более низкой температурой. Проиллюстрируем теперь эту мысль.

Стремление энтропии к возрастанию

Можно ожидать, что при установлении теплового контакта между двумя произвольными системами полная энтропия увеличится. Это случится, если произведение $g_1(U_1)g_2(U_2)$, вычисленное при начальных значениях энергии U_1 и U_2 , окажется меньше максимального значения произведения $g_1(U_1)g_2(U_2)$, которое может достигаться при ином разбиении той же полной энергии U на части U_1 и U_2 . Наиболее вероятным состоянием объединенной системы является такое, для которого g_1g_2 максимально. Таким образом, если после установления контакта объединенная система переходит в наиболее вероятное состояние, то

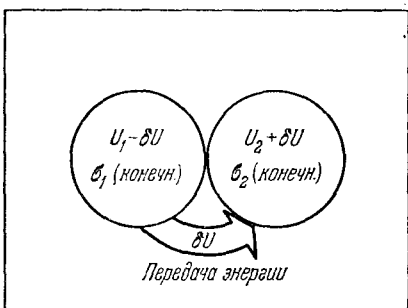
$$g_1(\text{конечн.})g_2(\text{конечн.}) \geq g_1(\text{нач.})g_2(\text{нач.}).$$

Так как $\ln x$ возрастает с увеличением x , то это неравенство сохраняется при взятии логарифма от обеих его сторон, и поэтому



$$\sigma_1(\text{конечн.}) + \sigma_2(\text{конечн.}) \geq \sigma_1(\text{нач.}) + \sigma_2(\text{нач.}) \quad (22)$$

Конечная энтропия больше (или равна) начальной. Когда между двумя системами устанавливается тепловой контакт, полная энтропия стремится к возрастанию. Равенство имеет место только тогда, когда в начале системы находились при одинаковой температуре.



$$S_1(\text{конечн.}) + S_2(\text{конечн.}) > S_1(\text{нач.}) + S_2(\text{нач.})$$

Рис. 4.5. Изменение энтропии системы в результате установления теплового контакта двух тел.

Если температура τ_1 выше τ_2 , то переход положительного количества энергии δU от системы 1 к системе 2 будет увеличивать полную энтропию $\sigma_1 + \sigma_2$ объединенной системы по сравнению с начальным значением $\sigma_1(\text{нач.}) + \sigma_2(\text{нач.})$. Другими словами, конечная система будет находиться в более вероятном состоянии, если после установления теплового контакта энергия переходит от более нагретого тела к менее нагретому. Это является примером реализации закона возрастания энтропии.

суммарное изменение энтропии $\delta\sigma$ в случае, когда мы отбираем положительное количество энергии δU от тела 1 и добавляем такое же количество энергии телу 2 (рис. 4.5). Суммарное изменение энтропии равно

$$\delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} (-\delta U) + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} (\delta U) = \left(-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right) \delta U. \quad (23)$$

Интуитивно стремление энтропии к возрастанию можно понять: в каждой из обеих изолированных систем имеется свое ограничение на значение энергий U_1 или U_2 , тогда как объединенная система имеет лишь одно ограничение на энергию $U = U_1 + U_2$. Таким образом, вместо двух ограничений теперь оказывается только одно. Снятие одного ограничения может привести только к возрастанию полного числа допустимых состояний.

При установлении теплового контакта между двумя телами происходит переход энергии от тела 1 с более высокой температурой τ_1 к телу 2 с меньшей температурой τ_2 . Для доказательства рассмотрим

При $\tau_1 > \tau_2$ величина, заключенная в правой стороне равенства в скобки, положительна (см. (22)). Направление потока энергии согласуется с обычным представлением о высокой и низкой температуре: энергия переходит от тела с высокой температурой к телу с низкой температурой.

Пример. Возрастание энергии при возрастании температуры. Нетрудно показать, что энергия системы возрастает с ростом температуры. Это следует из требования, согласно которому при равновесии σ должно быть максимальным, а не просто экстремальным.

Рассмотрим с точностью до величин второго порядка по δU спонтанный обмен энергией $\delta U_1 = -\delta U_2 = -\delta U$ между двумя телами, находящимися в тепловом контакте. Мы уже видели, что такой обмен может происходить между телами, температура которых поддерживается одинаковой посредством теплового контакта. Таким образом,

$$\delta\sigma_1 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1} \delta U_1 + 1/2 \frac{\partial^2\sigma_1}{\partial U_1^2} (\delta U_1)^2 + \dots \quad (24)$$

$$\delta\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2} \delta U_2 + 1/2 \frac{\partial^2\sigma_2}{\partial U_2^2} (\delta U_2)^2 + \dots \quad (25)$$

Отсюда для суммарного изменения энтропии *) получаем с точностью до величин второго порядка по δU

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = 1/2 (\delta U)^2 \left(\frac{\partial^2\sigma_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2\sigma_2}{\partial U_2^2} \right). \quad (26)$$

Здесь мы использовали то обстоятельство, что для двух тел при одинаковых температурах $\partial\sigma_1/\partial U_1 = \partial\sigma_2/\partial U_2$. А теперь воспользуемся определением температуры для того, чтобы выразить вторые производные иным образом:

$$\frac{\partial^2\sigma_1}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1} \right) = \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{\tau_1} \right) = -\frac{1}{\tau_1^2} \frac{\partial\tau_1}{\partial U_1}.$$

Учитывая, что $\tau_1 = \tau_2$, получаем отсюда

$$\delta\sigma = -\frac{(\delta U)^2}{2\tau^2} \left(\frac{\partial\tau_1}{\partial U_1} + \frac{\partial\tau_2}{\partial U_2} \right). \quad (27)$$

Поскольку нам известно, что при равновесии σ максимально, то изменение энтропии $\delta\sigma$ должно быть отрицательно, когда в результате отклонений от равновесия тела обмениваются конечными количествами энергии δU . Это условие будет выполняться, если для каждой системы $(\partial\tau/\partial U)_N > 0$, что эквивалентно требованию

$$\left(\frac{\partial U}{\partial\tau} \right)_N > 0. \quad (28)$$

Таким образом, с ростом температуры энергия системы возрастает.

Пример. Изменение энтропии при переносе тепла. Согласно справочнику удельная теплоемкость металлической меди при температурах от 15 до 100 °C приблизительно равна 0,093 кал·г⁻¹·К⁻¹. Предположим, что тепловым расширением можно пренебречь, и, следовательно, при нагревании образца внешняя работа не совершается.

а. Какова теплоемкость 10 г вещества в единицах эрг·К⁻¹?

*) Это рассмотрение можно строго провести в терминах обобщенной энтропии, о которой пойдет речь ниже (см. (50)).

1 кал = $4,184 \cdot 10^7$ эрг. Понятие удельной теплоемкости означает теплоемкость 1 г материала; удельная теплоемкость меди в единицах $\text{эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ равна

$$(0,093 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{кал}^{-1}) = 3,89 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Следовательно, теплоемкость 10 г меди составляет $3,89 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}$. В этом примере используются определения теплоемкости и калории, приведенные ниже (см. (6.40) и (12.6)).

б. 10 г меди с температурой 350 К приводится в тепловой контакт со вторым медным образцом весом 10 г и температурой 290 К. Какое количество энергии будет передано при их тепловом контакте?

Увеличение энергии второго образца равно энергии, потерянной первым; поэтому прирост энергии второго образца равен

$$\Delta U = (3,89 \cdot 10^7) (T_{\text{к}} - 290) = (3,89 \cdot 10^7) (350 - T_{\text{к}}).$$

Таким образом, для конечной температуры после контакта имеем

$$T_{\text{к}} = 1/2 (350 + 290) = 320 \text{ К}.$$

Следовательно,

$$\Delta U_1 = (3,89 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (-30 \text{ К}) = -1,17 \cdot 10^8 \text{ эрг}$$

и

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1 = 1,17 \cdot 10^8 \text{ эрг}.$$

в. Насколько изменится энтропия обоих образцов, если сразу после их соприкосновения была передана энергия $1 \cdot 10^6$ эрг? Отметим, что это составляет малую долю от вычисленной выше полной переданной энергии.

Так как рассматриваемая сообщенная энергия мала, то можно считать, что образцы находятся приблизительно при их начальных температурах 350 и 290 К. Энтропия первого тела изменяется на величину

$$\Delta S_1 = \frac{-1 \cdot 10^6 \text{ эрг}}{350 \text{ К}} = -2,86 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Изменение энтропии второго образца равно

$$\Delta S_2 = \frac{1 \cdot 10^6 \text{ эрг}}{290 \text{ К}} = 3,45 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для суммарного возрастания энтропии получаем

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = (-2,86 + 3,45) \cdot 10^3 = 0,59 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}.$$

В абсолютных единицах прирост энтропии равен

$$\frac{0,59 \cdot 10^3}{k_{\text{Б}}} = \frac{0,59 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}} = 0,49 \cdot 10^{19},$$

где $k_{\text{Б}}$ — постоянная Больцмана.

Задача 4.1. Энтропия и температура. Предположим, что $g = CU^N$, где C — константа, а N — число частиц.

а. Показать, что $U = N\tau$. б. Показать, что $(\partial^2 \sigma / \partial U^2)_N$ отрицательно.

Пример. Парамагнетизм*). Найдём при температуре τ равновесное значение относительной намагниченности

$$\frac{\mathcal{M}}{N\mu_0} = \frac{2m}{N} \quad (29)$$

для модельной системы из N спинов, находящихся в магнитном поле H . Полученные результаты будут использованы в нескольких последующих примерах. Энтропия задается логарифмом выражения (2.37), определяющего степень вырождения $g(N, m)$:

$$\sigma(N, m) = \ln g(N, 0) - 2m^2/N. \quad (30)$$

Это приближение справедливо для $|m|/N \ll 1$. Энергия U определяется соотношением

$$U = -2m\mu_0 H, \quad (31)$$

где μ_0 — магнитный момент элементарного магнита.

Энтропию удобно записать в виде $\sigma(N, U)$, поскольку мы определяли τ через σ , выраженную как функция от N и U . Возведя обе части (31) в квадрат, получаем

$$U^2 = 4\mu_0^2 H^2 m^2; \quad m^2 = \frac{U^2}{4\mu_0^2 H^2}; \quad (32)$$

тогда (30) принимает вид

$$\sigma(N, U) = \sigma(N, 0) - \frac{U^2}{2\mu_0^2 H^2 N}, \quad (33)$$

где учтено, что $\sigma(N, 0) = \ln g(N, 0)$.

Исходя из определения температуры, можно записать

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N = - \frac{U}{\mu_0^2 H^2 N}. \quad (34)$$

Поэтому при тепловом равновесии**) при температуре τ средняя энергия и энтропия равны

$$U(\tau) = - \frac{N\mu_0^2 H^2}{\tau}; \quad \sigma = \sigma_0 - \frac{N\mu_0^2 H^2}{2\tau^2}. \quad (35)$$

С возрастанием температуры энергия и энтропия растут. Энтропия уменьшается как квадрат магнитного поля: магнитное поле уменьшает хаотичность в системе (увеличивает порядок). Результат (35) является приближенным (в силу (30)) и справедлив только при $\mu_0 H \ll \tau$.

Тепловое среднее, или среднее по ансамблю, некоторой величины A обозначается $\langle A \rangle$. Для удобства мы не будем пользоваться угловыми скобками и вместо $\langle U(\tau) \rangle$ будем просто писать $U(\tau)$. Усредняя (31), получим

$$U(\tau) = -2 \langle m \rangle \mu_0 H. \quad (36)$$

*) Было бы желательно в качестве первого примера рассмотреть идеальный газ, но такая задача совсем не тривиальна. В литературе часто приводятся неполные выражения для энтропии идеального газа. Строгий и относительно простой вывод будет изложен в гл. 11.

**) Ничто в нашем рассмотрении не исключает возможности того, что температура может быть отрицательной. Действительно, если энергия в (34) положительна, то температура будет отрицательной. В гл. 6 мы рассмотрим исследуемую систему как в области положительных, так и в области отрицательных температур.

Сравнение с (35) дает

$$-2\langle m \rangle \mu_0 H = -\frac{N\mu_0^2 H^2}{\tau}. \quad (37)$$

Таким образом, для относительной намагниченности имеем

$$\frac{\mathcal{M}}{\mu_0 N} = \frac{2\langle m \rangle}{N} = \frac{\mu_0 H}{\tau}. \quad (38)$$

Мы видим, что магнитное поле стремится упорядочить направления спинов вопреки температуре, которая стремится разупорядочить их.

В этом приближении полный магнитный момент системы в тепловом равновесии при температуре τ равен

$$\mathcal{M}(\tau) = \frac{N\mu_0^2 H}{\tau}. \quad (39)$$

Полный магнитный момент прямо пропорционален числу частиц и напряженности магнитного поля и обратно пропорционален температуре.

Магнитная восприимчивость определяется как $d\mathcal{M}/dH = \chi$. Из (39) получаем

$$\chi = N\mu_0^2 / \tau. \quad (40)$$

Такова восприимчивость*) системы спинов, равных $1/2$, при условии $\mu_0 H / \tau \ll 1$ [8]. Почему именно в этом приближении? При выводе (30) предполагалось, что $|m|/N \ll 1$. При рассмотрении задачи 6.2 мы увидим, как можно получить точное выражение для восприимчивости, не прибегая к этому ограничению. Часто подразумевается, что восприимчивость относится к единичному объему; в этом случае под N нужно понимать число частиц в единице объема.

Пример. Магнитное охлаждение. Систему магнитных моментов можно охладить, выключив магнитное поле, в котором они до этого находились. Рассмотрим магнитную систему из N магнитов с моментами μ_0 , находящуюся в тепловом равновесии при начальной температуре τ_n и помещенную в магнитное поле H_n . В приближении $\mu_0 H \ll \tau$ энтропия равна в соответствии с (35)

$$\sigma(N, \tau_n, H_n) = \sigma_0 - \frac{N\mu_0^2 H_n^2}{2\tau_n^2}. \quad (40a)$$

Если при уменьшении напряженности магнитного поля до конечного значения H_k можно обеспечить постоянство энтропии**), то конечное значение температуры τ_k определится из условия постоянства энтропии:

$$\sigma_0 - \frac{N\mu_0^2 H_n^2}{2\tau_n^2} = \sigma_0 - \frac{N\mu_0^2 H_k^2}{2\tau_k^2}. \quad (40б)$$

*) Соотношение (40) называется *законом Кюри* для магнитной восприимчивости, который записывается в виде $\chi = C/\tau$, где C носит название постоянной Кюри.

**) В гл. 7 мы увидим, что для постоянства энтропии в каком-либо процессе требуется, чтобы образец не отдавал и не получал тепла. Следовательно, для постоянства энтропии магнитный образец должен быть термически изолирован.

Таким образом,

$$\frac{\tau_K}{\tau_H} = \frac{H_K}{H_H} \quad (4 \text{ в})$$

Иными словами, температура уменьшается в том же отношении, что и магнитное поле. График, приведенный на рис. 4.6, экспериментально подтверждает это соотношение. (В опытах напряженность магнитного поля уменьшалась не до нуля, а лишь до указанных значений. Начальные значения напряженности поля и температуры были одинаковыми во всех экспериментах.) На рис. 4.7 схематически изображен применяемый для таких целей прибор. Метод магнитного охлаждения очень используется для достижения очень

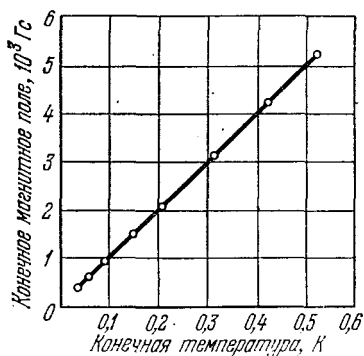


Рис. 4.6. Зависимость конечной напряженности магнитного поля H_K от конечной температуры в случае магнитного охлаждения двойной соли нитрата цезия и нитрата магния [9].

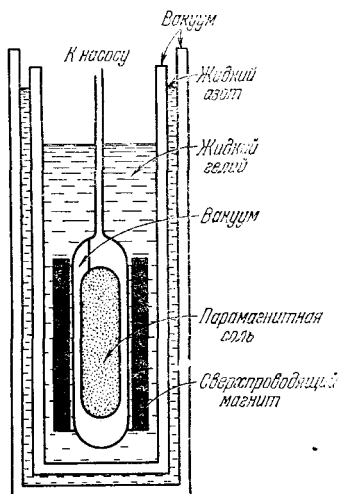


Рис. 4.7. Схема прибора для магнитного охлаждения [10].

низких температур. (На самом деле результат (40в) не зависит от величины отношения $\mu_0 H$ к τ .)

Установив конечное значение магнитного поля H_K равным нулю, мы не сможем достичь абсолютного нуля, поскольку в образце всегда имеются локальные магнитные поля, обусловленные магнитным взаимодействием моментов друг с другом. Эти локальные поля определяют отличные от нуля пределы для H_K . При $H_H = 10^4$ Гс, $H_K = 100$ Гс, $T_H = 1$ К конечная температура будет $T_K = 0,01$ К. В надежном эксперименте цериевую соль удалось охладить от 1 К при $2 \cdot 10^4$ Гс до 0,002 К [34]. Ион Ce^{3+} является парамагнитным, и в магнитном поле возможны шесть ориентаций его спина.

Задача 4.2. Зависимость энтропии от магнитного поля. Грубо начертить зависимость σ от T для модельной спиновой системы при $H = 10^3$ и $H = 10^4$ Гс, положив $N = 10^{22}$ и $\mu_0 = 10^{-20}$ эрг·Гс $^{-1}$. Охватить интервал от 1 до 4 К. Отметить применимость этого графика к процессу магнитного охлаждения.

Аддитивность энтропии

Из соотношения (19) следует, что энтропия составной системы σ в отсутствие контакта между ее частями равна сумме энтропий $\sigma_1 + \sigma_2$ отдельных частей. Можно ли получить такой же результат для двух систем, находящихся в тепловом контакте? Нам известно, что точное выражение для энтропии составной системы имеет вид (см. (15)):

$$\sigma = \ln g(N, U) = \ln \left(\sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1) \right). \quad (41)$$

Как получить аддитивную форму $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$?

Для типичных систем замена суммы в (41) на величину, в миллиард раз меньшую, не скажется существенным образом на значении $\ln \sum$. У системы из N частиц обычное значение $g(N, U)$ по порядку величины равно или больше 2^N . Для $N = 10^{22}$ имеем

$$\ln 2^{(10^{22})} = 10^{22} \cdot \ln 2 \approx 0,69 \cdot 10^{22},$$

тогда как значение логарифма от аргумента, в миллиард раз меньшего, равно

$$\ln [10^{-9} \cdot 2^{(10^{22})}] = \ln 10^{-9} + \ln 2^{(10^{22})} \approx -20,7 + 0,69 \cdot 10^{22}.$$

Очевидно, всегда можно пренебречь 20,7 по сравнению с $0,69 \cdot 10^{22}$.

Мораль здесь такова: некоторые величины в физике *очень велики*, как например 10^9 , но в физике встречаются и другие величины, значения которых *чрезвычайно велики* — например, $2^{(10^{22})}$. В самом деле, логарифм от $2^{(10^{22})}$ равен $0,69 \cdot 10^{22}$, что во много, много раз больше ничтожного числа 20,7, которое получается при взятии логарифма от 10^9 . Статистическая термодинамика в основном изучает изменения очень и очень больших чисел.

Мы считали, что число состояний с наиболее вероятной конфигурацией для двух систем, находящихся в тепловом контакте, описывается соотношением (6). Но при условии постоянства полной энергии допустимы и другие состояния помимо тех, которые относятся к наиболее вероятной конфигурации. Возможность представить соотношение (6) в виде (14) указывает на то, что для всякой большой системы, находящейся в контакте с резервуаром, *ее средние физические характеристики очень близки к средним характеристикам состояний, обладающих лишь наиболее вероятной конфигурацией*. Мы будем предполагать, что это всегда справедливо.

Одним из физических свойств является энтропия. Можно ли вычислять энтропию, считая ее равной $\ln(g_1 g_2)_{\max}$? Существует ли достаточно других состояний (т. е. состояний, не обладающих

наиболее вероятной конфигурацией), которые могли бы повлиять на вычисляемое значение энтропии составной системы? Можно ли заменить $\ln g(N, m)$ на $\ln (g_1 g_2)_{\text{макс}}$, т. е. вправе ли мы написать

$$\begin{aligned} \sigma &= \ln (g_1 g_2)_{\text{макс}} = \ln [g_1(N_1, \hat{U}_1) g_2(N_2, \hat{U}_2)] = \\ &= \ln g_1(N_1, \hat{U}_1) + \ln g_2(N_2, \hat{U}_2)? \end{aligned} \quad (42a)$$

Как мы покажем ниже, ответ положителен. Заметим, что только при справедливости указанной замены полная энтропия обладает свойством аддитивности

$$\sigma(\text{конечн.}) = \sigma_1(\text{конечн.}) + \sigma_2(\text{конечн.}), \quad (42б)$$

где «конечн.» относится к условиям, возникающим после теплового контакта и установления равновесия.

Проверим справедливость (42a) для двух модельных спиновых систем, находящихся в тепловом контакте. Для этого используем найденное выше распределение для произведения $g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m_2)$ (см. (6)). Положим для удобства $N_1 = N_2 = = 1/2 N$. С помощью (13) и (14) получим

$$\begin{aligned} g(N, m) &= \sum_{\delta} g_1(N_1, \hat{m}_1 + \delta) g_2(N_2, \hat{m}_2 - \delta) = \\ &= (g_1 g_2)_{\text{макс}} \int_{-\infty}^{\infty} d\delta \exp(-8\delta^2/N), \end{aligned} \quad (43)$$

где сумма по δ заменена интегралом. При этом мы сделали важное приближение, положив пределы интегрирования равными $\pm\infty$.

Вычисляя определенный интеграл, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\delta \exp(-8\delta^2/N) = (1/8N)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) = (1/8\pi N)^{1/2} \quad (44)$$

и, следовательно,

$$\ln g(N, m) = \ln (g_1 g_2)_{\text{макс}} + 1/2 \ln (\pi N/8), \quad (45)$$

что отличается от значения $\ln (g_1 g_2)_{\text{макс}}$ на величину порядка $\ln N$. Из соотношения (2.42) мы знаем, что значение $\ln (g_1 g_2)_{\text{макс}}$ порядка N , так как $(g_1 g_2)_{\text{макс}}$ по порядку величины равно 2^N . Для $N \gg 1$ можно пренебречь $\ln N$ по сравнению с N . Если $N = 10^{22}$, то $\ln 10^{22} = 22 \ln 10 = 22(2,3) \approx 50$, что пренебрежимо мало по сравнению с 10^{22} .

Указанный пример подтверждает наше предположение о том, что энтропию составной системы можно считать равной сумме

энтропий входящих в нее систем при условии, что последние обладают наиболее вероятной конфигурацией. Это приближение справедливо до тех пор, пока одна из систем велика. Мы не будем далее ограничивать теорию рассмотрением двух макроскопических систем и можем даже рассматривать тепловые свойства единственной частицы, находящейся в слабом контакте с макроскопическим телом (большой системой), играющим роль теплового резервуара. («Макроскопическое» определяется здесь как «видимое глазом». Тело, состоящее из 10^{20} атомов, считается макроскопическим, но тело из 10^4 атомов уже не макроскопично.)

Задача 4.3. Контакт большой и малой систем. Оценить относительную ошибку, возникающую при использовании $\ln(g_1 g_2)_{\text{макс}}$ вместо $\ln g(N, m)$, при вычислении энтропии составной спиновой системы с $N_1 = 10^{22}$, $N_2 = 10^4$ и $m = 0$. Использовать (45) с учетом (14).

Ответ. Приблизительно $2 \cdot 10^{-22}$.

Число допустимых состояний в случае непрерывного распределения энергетических уровней

Мы нашли энтропию для системы с дискретными энергетическими уровнями, так что функция $g(U)$ хорошо определена. А как вычислить энтропию, если вследствие некоторого слабого взаимодействия *) реальная система обладает квазинепрерывным распределением энергетических уровней? Какой смысл имеют величины $\ln g(U)$ или $\ln g(N, m)$, если распределение квантовых состояний размазано по энергиям?

Пусть число квантовых состояний при квазинепрерывном распределении описывается функцией

$$\mathcal{D}(U) \equiv \text{число состояний на единичный интервал энергии.} \quad (46)$$

Число состояний в энергетическом интервале δU равно $\mathcal{D}(U)\delta U$, и это произведение играет роль степени вырождения $g(U)$.

Пусть нам известно, что энергия системы лежит в интервале δU , малом по сравнению с полной энергией системы U . Энтропия такой системы равна

$$\sigma = \ln g(U) = \ln [\mathcal{D}(U)\delta U] = \ln \mathcal{D}(U) + \ln \delta U. \quad (47)$$

Величина энтропии относительно нечувствительна к той неточности δU , с которой нам известна энергия. Предположим, для примера, что мы осуществили два опыта по определению энтропии, причем в одном из них неопределенность в энергии в миллион раз больше, чем в другом. Изменение δU в этих двух опытах увеличивает энтропию одной из систем на $\ln 10^6 \approx 14$. Вме-

*) Таким взаимодействием может быть диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов.

сте с тем энтропия обычно равна по порядку величины числу частиц *), например, 10^{22} , и поэтому мы вправе пренебречь добавочным членом 14. Таким образом, оба эксперимента дадут одинаковые значения для энтропии.

Закон возрастания энтропии для замкнутой системы. Второй закон термодинамики

В замкнутой системе полная энергия U и полное число частиц N не зависят от времени **). Если механические характеристики системы, например, такие как объем и природа контакта между ее частями, также не зависят от времени, то неизменным будет и число допустимых состояний этой системы. Энтропия такой замкнутой системы строго постоянна. Что же в таком случае мы имеем в виду, когда говорим о возрастании энтропии?

Этот вопрос удобно рассмотреть для случая замкнутой системы, состоящей из двух частей, находящихся в тепловом контакте. Энтропия определяется выражением

$$\sigma(U) = \ln g(U) = \ln \sum_{U_1} g_1(U_1) g_2(U - U_1), \quad (48)$$

которое с очень высокой точностью можно записать в виде

$$\sigma(U) = \ln (g_1 g_2)_{\text{макс}}, \quad (49)$$

что, согласно (45), меньше (48) на пренебрежимо малую величину. Оба эти выражения не зависят от времени. Однако в определенном смысле можно сказать, что энтропия замкнутой системы стремится возрасти со временем или оставаться постоянной.

Нам необходимо теперь определение обобщенной энтропии, справедливое для любого произвольного распределения полной энергии по двум частям системы; пусть часть 1 имеет энергию U_1 , а 2 — энергию $U - U_1$. Полное число состояний, соответствующих именно такому распределению энергии, равно

$$g_1(U_1) g_2(U - U_1).$$

Можно определить энтропию как логарифм от этой величины, но такая энтропия не соответствовала бы равновесной конфигурации системы (если только U_1 случайно не отвечает наиболее вероятному распределению энергии). Но, как и в (49), мы сохраним термин энтропия только в применении к наиболее вероятной конфигурации. Таким образом, мы приходим к следующему

*) Мы не доказали, что энтропия обычно порядка числа частиц, и, более того, это не всегда верно, но число 14 всегда пренебрежимо мало по сравнению с энтропией макроскопического тела.

**) Мы пока пренебрегаем возможностью химических или ядерных реакций между частицами. Реакции мы рассмотрим в гл. 21.

определению *обобщенной энтропии* $\sigma_{об}$ при произвольном распределении энергии системы:

$$\sigma_{об}(U_1, U - U_1) = \ln g_1(U_1) g_2(U - U_1). \quad (50)$$

В случае макроскопической системы никогда самопроизвольно не возникает большое различие между величиной энтропии и величиной обобщенной энтропии. Мы это показали для модельной системы, обсуждая формулу (14), когда понятие «никогда» использовалось в смысле «ни одного раза за все время существования Вселенной, т. е. за 10^{18} с». Практически такой результат означает, что мы можем обнаружить значительное различие между энтропией и обобщенной энтропией макроскопической системы только в том случае, если в начальный момент времени «приготовим» систему специальным образом, например, выстроим все спины параллельно друг другу или соберем все молекулы воздуха в комнате в очень малый объем в одном из углов. Подобные исключительные ситуации никогда не происходят в системе, не подверженной в течение некоторого времени какому-либо возмущению, но все же их обсуждение представляется интересным.

Обобщенная энтропия максимальна, когда система находится в равновесной конфигурации. Это максимальное значение очень близко к величине точной энтропии (см. (48)), и мы считаем обе величины равными. Для других конфигураций значение $\sigma_{об}$ может быть значительно меньше $\sigma(U)$.

Обычно говорят, что *энтропия замкнутой системы стремится остаться постоянной или возрасти*. Более подробная формулировка гласит: Если две системы (одна из которых представляет собой большой резервуар) в какой-то момент времени находятся в конфигурации, отличной от наиболее вероятной, то наиболее вероятным следствием этого будет такое изменение конфигурации, что в последующие моменты времени обобщенная энтропия будет монотонно возрастать. Приведенное выше утверждение представляет собой одну из формулировок *второго закона термодинамики* *).

Это утверждение следует интерпретировать с определенной аккуратностью, так как из него можно получить как правильные, так и бессмысленные выводы. Наше основное предположение о равновероятности всех допустимых состояний подразумевает, что со временем замкнутая система **) пройдет через все допу-

*) Первый закон термодинамики выражает закон сохранения энергии. О нем идет речь в гл. 7, в конце которой суммируется обсуждение законов термодинамики.

**) Здесь подразумевается, что замкнутая система состоит из тела и резервуара, между которыми имеется тепловой контакт. Резервуар всегда содержит макроскопическое число частиц.

стимые состояния и, следовательно, через все распределения энергии U между телом и резервуаром. Обобщенная энтропия системы меняется со временем из-за редких флуктуаций при обмене энергией через поверхность теплового контакта. Что можно сказать о возникновении заметных флуктуаций величины $\sigma_{об}$?

Мы знаем, что для двух спиновых систем, находящихся в тепловом контакте, функция $\ln g_1 g_2$ очень резко изменяется при перераспределении энергии между резервуаром и системой. Вероятность наступления заметной флуктуации величины $\sigma_{об}$ за время существования Вселенной пренебрежимо мала. Если исключить ненаблюдаемые флуктуации, то величина $\sigma_{об}$ остается постоянной и практически равной величине энтропии.

Нам не запрещено, однако, придать вначале системе такую специальную конфигурацию, которая очень сильно отличается от наиболее вероятной. Например, в случае модельной спиновой системы в магнитном поле мы можем выстроить все спины тела

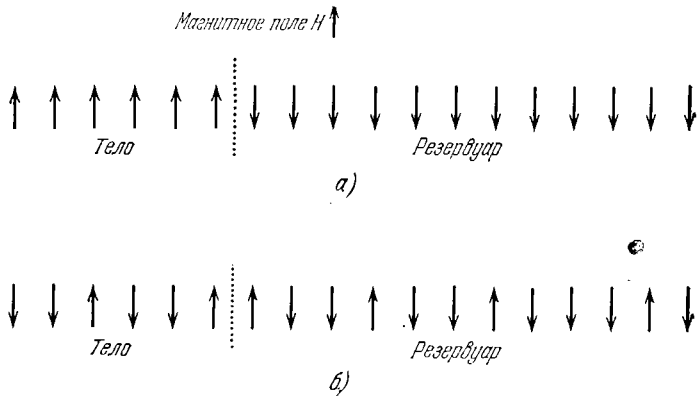


Рис. 4.8. Две отдельные спиновые системы с разными ориентациями спинов. *а* — первоначально система «приготовлена» в этом специальном состоянии; спиновый избыток $2m = n(\uparrow) - n(\downarrow)$ равен -6 ; для конфигурации с $m_1 = 3$ и $m_2 = -6$ имеется только одно состояние, и, следовательно, обобщенная энтропия равна нулю. *б* — система находится в одном из многих состояний, принадлежащих наиболее вероятной конфигурации для спинового избытка -6 , как и на рис. *а*; для наиболее вероятной конфигурации $m_1 = -1$ и $m_2 = -2$.

в одном направлении, а все спины резервуара — в другом (рис. 4.8, *а*). С течением времени взаимодействие между двумя наборами спинов приведет к перераспределению их направлений (рис. 4.8, *б*). Состояние, изображенное на рис. 4.8, *б*, принадлежит к наиболее вероятной конфигурации при том же спиновом избытке, что и на рис. 4.8, *а*. Здесь «наиболее вероятная конфигурация» относится к распределению спинового избытка между телом и резервуаром.

В качестве другого примера рассмотрим газ в комнате. В одной половине комнаты температуру газа можно первоначально понизить (охлаждением) так, что среднее значение энергии на молекулу будет малым, тогда как в другой половине комнаты среднее значение энергии на молекулу газа может первоначально в 10 раз превышать ее. Если позволить теперь газу в обеих половинах взаимодействовать (полагая равным число молекул в каждой из них), то конфигурация системы в комнате очень быстро станет наиболее вероятной, и молекулы в обеих частях помещения приобретут среднюю энергию, в $\frac{1}{2}(1 + 10)$ раз большую начальной средней энергии молекул в первой его половине.

В обоих примерах значение обобщенной энтропии возрастает на большую величину после устранения первоначальных ограничений, когда объединенной системе предоставляется возможность реализовать все допустимые состояния. В результате спустя некоторый промежуток времени система оказывается в наиболее вероятной конфигурации или очень близко от нее. Возрастание обобщенной энтропии (рис. 4.9) в этом процессе реально означает стремление энтропии к росту. В этих примерах обобщенная энтропия с чрезвычайно большой вероятностью будет

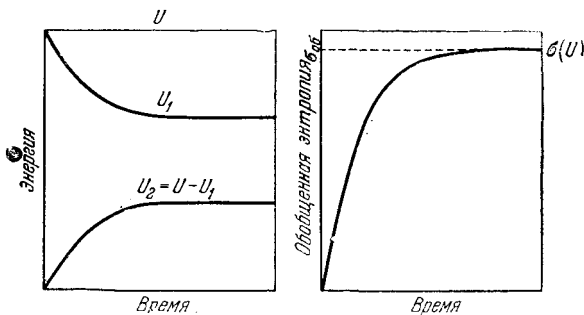


Рис. 4.9. Энергия и обобщенная энтропия системы, состоящей из двух частей 1 и 2.

В начальный момент $U_2=0$ и $U_1=U$. Между обеими частями системы происходит обмен энергией и вскоре она оказывается в наиболее вероятной конфигурации (или близко от нее) по отношению к обмену энергией. По мере достижения системой конфигурации с наибольшей вероятностью обобщенная энтропия увеличивается. В конце концов обобщенная энтропия достигает энтропии наиболее вероятной конфигурации $\sigma(U)$.

возрастать со временем после снятия начальных ограничений. Ничего другого наблюдаться не будет, и, в частности, мы никогда не обнаружим, что система утратит наиболее вероятную конфигурацию и окажется позже в исходной конфигурации.

Считается, что уравнения движения физики обратимы во времени и не различают прошлое и будущее. Эта обратимость не противоречит результатам каждодневных наблюдений, которые говорят о том, что, если мы обнаружили или «приготовили» за-

мкнутую систему в конфигурации с относительно низким значением обобщенной энтропии, то система будет развиваться во времени таким образом, что обобщенная энтропия будет возрастать и стремиться к своему максимальному значению, соответствующему наиболее вероятной конфигурации. Обратимость означает здесь, что если мы подождем достаточно долго, то данная система неизбежно появится в любой из допустимых конфигураций, сколь бы невероятной она ни была. Но реально последнее утверждение неверно, так как «достаточно долго» — это столь долго, что означает никогда. На практике, при повседневных наблюдениях, мы хорошо чувствуем, что то или иное событие возможно только в том случае, если оно наступает за время человеческой жизни ($\sim 2 \cdot 10^9$ с) или за суммарное время жизни всех живущих сейчас людей ($\sim 8 \cdot 10^{18}$ с), или за все время существования Вселенной ($\sim 10^{18}$ с). О событии же, которое происходит только один раз, например, за 10^{160} с, можно сказать, что оно невозможно. Так, когда мы выпускаем атомы гелия из баллона в середине комнаты, то они начинают диффундировать и образуют конфигурации с более высоким значением обобщенной энтропии. Законы механики позволяют атомам обратить свое движение и собраться вновь в баллоне с одновременным уменьшением величины обобщенной энтропии. Однако в практическом плане это событие невозможно, ибо за время существования Вселенной такого никому не доведется наблюдать. Стремление обобщенной энтропии к возрастанию имеет реальный смысл только для систем, которые первоначально «приготовлены» в неравновесной конфигурации. Сняв исходные ограничения, мы позволяем затем системе двигаться к наиболее вероятной конфигурации.

Энтропия остается постоянной в замкнутой системе, т. е. в системе с постоянной энергией и неизменным числом частиц. Солнце, к примеру, не является замкнутой системой: оно остывает, теряя энергию за счет излучения. Поэтому энтропия Солнца уменьшается. По данным, имеющимся в распоряжении геофизиков, сейчас нельзя с определенностью сказать, уменьшается или увеличивается полная энтропия Земли. Земля получает, производит и излучает энтропию.

Пятьдесят лет назад считалось общепринятым, что энтропия Вселенной возрастает, и это вполне может оказаться справедливым. Здесь мы сталкиваемся с одним из аспектов космологической проблемы. В модели «Большого взрыва» («Big Bang»), т. е. модели расширяющейся Вселенной, предполагается, что в наше время энтропия возрастает. Если в последующем Вселенная начнет сжиматься, то энтропия, вероятно, будет уменьшаться.

Мы определенно знаем, что в экспериментах лабораторного масштаба обобщенная энтропия возрастает. Нам известно, что

энтропия возрастает, когда две системы с различными температурами приводятся в тепловой контакт. На рис. 4.10 показаны процессы, которые ведут к росту энтропии; упоминавшиеся здесь проблемы будут еще обсуждаться в последующих главах.

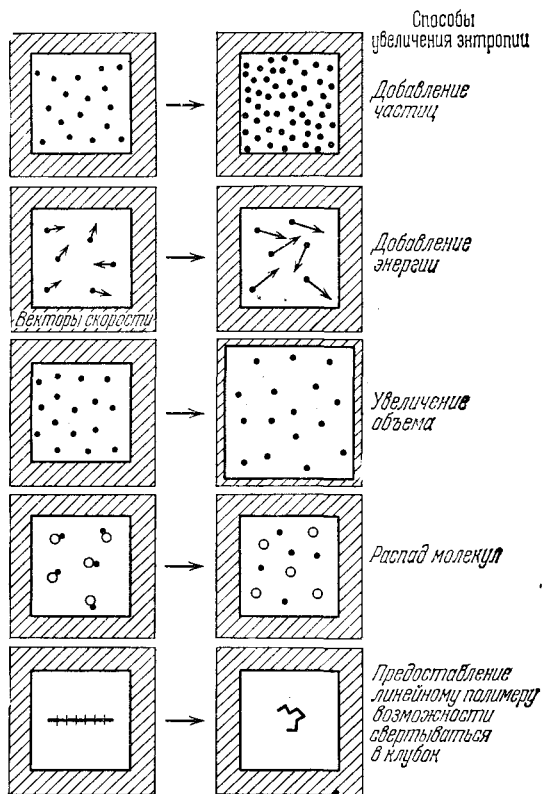


Рис. 4.10. Факторы, способствующие возрастанию энтропии системы.

Задача 4.4. Смысл понятия «никогда». Известно высказывание [11]: «Шесть обезьян, беспорядочно стучащих по клавишам пишущей машинки в течение миллионов и миллионов лет, могли бы со временем написать все книги, хранящиеся в Британском Музее». Такое утверждение неверно и вводит в заблуждение, так как оно приводит к неправильному представлению о чрезвычайно больших числах. В самом деле, могли ли бы все обезьяны в мире напечатать хотя бы одну какую-нибудь книгу за время существования Вселенной *)?

*) Математико-литературоведческое исследование этого вопроса можно найти в книге «Вавилонская библиотека» аргентинского писателя Дж. Боргеса (J. Borges, The Library of Babel, 1962, 79—88).

Предположим, что 10^{10} обезьян работали на пишущих машинках в течение всего времени существования Вселенной, т. е. 10^{18} с. Такое количество обезьян примерно в три раза превышает число живущих на Земле людей*). Допустим, что обезьяна может сделать за 1 с до 10 ударов по клавишам машинки. Пишущая машинка имеет 44 клавиша (мы будем пользоваться строчными буквами взамен заглавных). Смогут ли обезьяны напечатать шекспировского «Гамлета», если принять, что эта книга содержит 10^5 знаков?

а. Показать, что при напечатании наугад 10^5 знаков вероятность получить правильную последовательность (последовательность букв в «Гамлете») равна

$$\left(\frac{1}{44}\right)^{100000} = 10^{-164345},$$

где мы учли, что $\lg 44 = 1,64345$.

б. Показать, что при таких «машинистках» вероятность появления «Гамлета» за все время существования Вселенной равна приблизительно $10^{-164318}$. Следовательно, вероятность случайно напечатать «Гамлета» практически равна нулю, так что утверждение, приведенное в начале задачи, абсурдно: литературная деятельность всех обезьян никогда не приведет к созданию хотя бы одной книги, не говоря уже о целой библиотеке.

в. Как изменится результат б, если мы не будем фиксировать название книги, а остановимся на любой? По-видимому, всего имеется около $30 \cdot 10^6$ различных названий всевозможных книг: самая большая американская библиотека, Библиотека Конгресса, содержит около $15 \cdot 10^6$ книг и рукописей**). Отметим, что вся продукция обезьян эквивалентна 10^{24} небольших томов по 10^5 знаков в каждом, но легко убедиться, что ни один из них не воспроизводит какой-либо из существующих книг***).

Краткий обзор основных положений об энтропии и температуре

а. Степень вырождения двух систем, находящихся в тепловом контакте, записывается в виде

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1).$$

б. Максимальная величина произведения в этой сумме определяет наиболее вероятную конфигурацию:

$$(g_1 g_2)_{\text{макс}} \equiv g_1(N_1, \hat{U}_1) g_2(N_2, U - \hat{U}_1);$$

для этой конфигурации

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}.$$

*) На каждого ныне живущего приходится примерно 30 человек, живших ранее. Если считать среднюю продолжительность жизни равной $2 \cdot 10^9$ с, а число прожитых жизней $1 \cdot 10^{11}$, то суммарное число человеко-секунд получается равным $2 \cdot 10^{20}$, что значительно меньше числа «обезьяно-секунд» (10^{28}), входящего в нашу задачу.

***) Библиотека им. В. И. Ленина имеет примерно $25 \cdot 10^6$ книг. (Прим. перев.)

****) В рассуждении автора упущено то, что за миллионы лет эволюции обезьяна может превратиться в человека и поэтому сможет написать книгу, и не одну! (Прим. ред.)

в. Средние значения физических свойств большой системы можно вычислить путем усреднения по наиболее вероятной конфигурации. В частности, для энтропии мы с высокой точностью имеем

$$\begin{aligned}\sigma(N, U) &\equiv \ln g(N, U) \approx \ln (g_1 g_2)_{\text{макс}} = \\ &= \ln g_1(N_1, \hat{U}_1) + \ln g_2(N_2, \hat{U}_2) = \sigma_1 + \sigma_2.\end{aligned}$$

Наиболее вероятная конфигурация называется равновесной.

г. Для систем, находящихся в тепловом контакте, имеем

$$\frac{1}{\tau_1} \equiv \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \equiv \frac{1}{\tau_2}.$$

д. Обобщенная энтропия системы в какой-либо конфигурации определяется как

$$\sigma_{\text{об}} \equiv \ln g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1).$$

Она максимальна для наиболее вероятной конфигурации. Отклонения $\sigma_{\text{об}}$ от $\sigma = \ln (g_1 g_2)_{\text{макс}}$ чрезвычайно малы. Если система первоначально «приготовлена» в конфигурации, сильно отличающейся от наиболее вероятной, то $\sigma_{\text{об}}$ будет возрастать со временем до тех пор, пока не станет равной энтропии σ .

Г л а в а 5

ДВЕ СИСТЕМЫ В ДИФФУЗИОННОМ КОНТАКТЕ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В гл. 4 мы рассмотрели поведение двух систем, находящихся в тепловом контакте, и пришли к естественному определению температуры системы. Из этого определения вытекает следующее важное следствие, а именно, что число допустимых состояний объединенной системы максимально при равенстве температур обеих систем.

Рассмотрим теперь две системы, находящиеся не только в тепловом, но и в диффузионном контакте. *Диффузионный контакт* означает, что атомы или молекулы могут переходить из одной системы в другую посредством диффузии через проницаемую границу или мембрану. При тепловом и диффузионном контакте системы могут обмениваться как частицами, так и энергией, и мы не будем рассматривать системы только в диффузионном контакте, т. е. без теплового контакта *). В результате наших рассуждений мы придем к естественному определению химического потенциала, который представляется столь же важной величиной, как и температура. Мы покажем (в частности в гл. 11), что химический потенциал обычно содержит два вклада — один, связанный с потенциальной энергией частиц, и другой, связанный с их концентрацией.

Мы видели, что две системы, способные обмениваться энергией, находятся в равновесии при равенстве своих температур. А что можно сказать об условии равновесия систем, способных обмениваться частицами? Здесь нужно найти новое условие равновесия, которое потребует введение химического потенциала. Таким путем мы сможем рассмотреть изменение концентрации частиц во внешних электрическом, магнитном и гравитационном полях (см. гл. 11) и обсудить условия равновесия при химических реакциях (см. гл. 21).

При ограничениях на энергию и число частиц вида

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}, \quad N = N_1 + N_2 = \text{const}$$

*) Можно представить себе обмен частицами в отсутствие обмена энергией. Такой обмен можно осуществить, если взять частицу с нулевой энергией из одной системы, перенести ее через поверхность взаимодействия в другую систему и освободить ее там вновь при нулевой энергии.

наиболее вероятной конфигурацией *) объединенной системы является такая, для которой число допустимых состояний максимально. Оно максимально, когда произведение чисел допустимых состояний отдельных систем

$$g_1(N_1, U_1) g_2(N - N_1, U - U_1) \quad (1)$$

имеет максимум по независимым переменным N_1 и U_1 . Этот вывод следует из фундаментального предположения, сделанного в гл. 3.

Условие того, что (1) имеет экстремум, записывается в виде

$$d(g_1 g_2) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial g_1}{\partial U_1} dU_1 \right) g_2 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial g_2}{\partial U_2} dU_2 \right) = 0. \quad (2)$$

Частную производную $\partial g_1 / \partial N_1$ следует понимать как $(\partial g_1 / \partial N_1)_{U_1}$, т. е. как частную производную по числу частиц, взятую при постоянной энергии. Мы указывали на допустимость такого приема в примечании к стр. 67. Так как $N = N_1 + N_2 = \text{const}$ и $U = U_1 + U_2 = \text{const}$, то

$$dN_2 = d(N - N_1) = -dN_1; \quad dU_2 = d(U - U_1) = -dU_1 \quad (2a)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial g_2}{\partial N_1} = -\frac{\partial g_2}{\partial N_2}; \quad \frac{\partial g_2}{\partial U_1} = -\frac{\partial g_2}{\partial U_2}. \quad (3)$$

Разделив обе части (2) на $g_1 g_2$ и используя (2a), получаем

$$\left(\frac{1}{g_1} \frac{\partial g_1}{\partial N_1} - \frac{1}{g_2} \frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right) dN_1 + \left(\frac{1}{g_1} \frac{\partial g_1}{\partial U_1} - \frac{1}{g_2} \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right) dU_1 = 0, \quad (4)$$

что и является условием равновесия двух систем.

Введем, как и в гл. 4, энтропии σ_1 , σ_2 двух систем:

$$\sigma_1(N_1, U_1) = \ln g_1(N_1, U_1); \quad \sigma_2(N_2, U_2) = \ln g_2(N_2, U_2). \quad (5)$$

Перепишем теперь (4) в виде

$$d\sigma = \left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right) \right] dN_1 + \left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right) \right] dU_1 = 0, \quad (6)$$

где $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. При равновесии энтропия максимальна.

Как мы видим (см. (6)), условие теплового и диффузионного равновесия заключается в том, что выражения в квадратных скобках должны обращаться в нуль, т. е.

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}; \quad \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2}; \quad (7)$$

Здесь мы явно указали те переменные, которые поддерживаются

*) Конфигурация обозначает здесь определенное распределение полной энергии U по двум системам и определенное распределение полного числа частиц N по тем же системам.

постоянными при дифференцировании. Если смещения нет, то $dN_1 = 0$, и тогда достаточно результатов, приведенных в гл. 4. Левое уравнение говорит о том, что температуры обеих систем должны быть одинаковы. Но если dN_1 отлично от нуля, то для поддержания равновесия двух систем недостаточно одинаковой их температуры, а должно также выполняться новое условие, задаваемое правым уравнением (7).

Левое условие (см. (7)) знакомо нам из гл. 4, и оно записывается как

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2}, \quad (8)$$

или $\tau_1 = \tau_2$. Второе условие является новым. Чтобы его обсудить, полезно ввести новое обозначение и новое название для величины $(\partial\sigma/\partial N)_V$.

Определение химического потенциала

Химический потенциал *) μ системы определяется следующим образом:

$$\boxed{-\frac{\mu}{\tau} \equiv \frac{1}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial N} \right)_V \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_V.} \quad (9)$$

Химический потенциал называют иногда *электрохимическим потенциалом*. При чтении книг по прикладной физике твердого тела надо быть внимательным, чтобы разобраться, использует ли автор химический потенциал в упомянутом выше смысле или в каком-либо другом (**).

Химический потенциал связан с относительным изменением числа допустимых состояний при изменении числа частиц. Для двух систем при одинаковой температуре τ новое условие равновесия (7) имеет теперь вид

$$-\frac{\mu_1}{\tau} = -\frac{\mu_2}{\tau} \quad (10)$$

или

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (11)$$

Две системы, которые могут обмениваться энергией и частицами, находятся в равновесии, когда равны их температуры и химические потенциалы.

Куда направлен поток частиц, если вначале $\mu_2 > \mu_1$? Рассмотрим две системы при температуре τ ; при переходе δN частиц из

*) Не путать μ , обозначающее химический потенциал, с μ , обозначающим магнитный момент. В дальнейшем мы будем обозначать магнитный момент через μ_0 .

**) Более подробно об этом можно прочесть в книге [13]

системы 2 в систему 1 изменение энтропии равно

$$\delta\sigma = \delta(\sigma_1 + \sigma_2) = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)_{U_1} \delta N - \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{U_2} \delta N = \left(-\frac{\mu_1}{\tau} + \frac{\mu_2}{\tau}\right) \delta N, \quad (12)$$

где мы воспользовались (6). При равновесии $\mu_1 = \mu_2$ и $\delta\sigma = 0$. Если сначала $\mu_2 > \mu_1$, то $\delta\sigma$ будет положительно при переносе δN частиц. Полная энтропия будет возрастать при переходе частиц из системы 2 в систему 1. Мы будем всегда считать температуру положительной ($\tau > 0$), если только специально не оговорено противное.

При приближении объединенной системы к равновесию имеется результирующий поток частиц от системы с высоким значением химического потенциала к системе с низким его значением. Знак минус в определении химического потенциала как раз и говорит о том, что частицы должны перемещаться от больших значений химического потенциала к малым его значениям. В дальнейшем мы увидим, что системы с большой концентрацией частиц имеют больший химический потенциал, чем системы

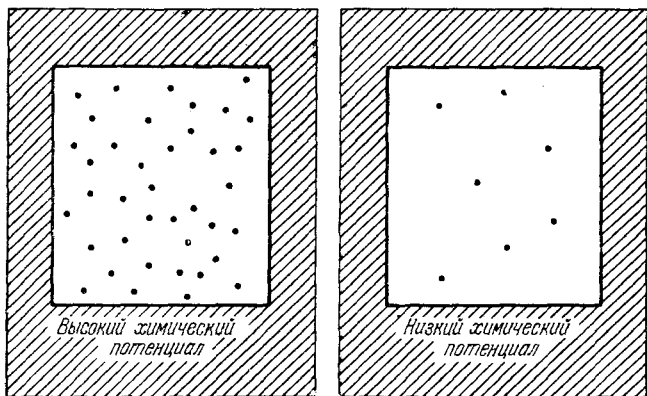


Рис. 5.1. Химические потенциалы систем с разной концентрацией частиц. При одинаковой температуре система с большой концентрацией будет иметь больший химический потенциал, чем система с малой концентрацией частиц.

с низкой их концентрацией (рис. 5.1). Поэтому частицы стремятся диффундировать из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией.

Заметим, что при постоянном U величина μ будет отрицательной, если σ возрастает с увеличением N . Эта ситуация обычна. Температура включена в определение (8) для того, чтобы химический потенциал имел размерность энергии: τ имеет размерность энергии, а σ и N — безразмерные величины.

Аналогичные рассуждения можно провести по отдельности для каждого из химических веществ в смеси разных атомов и молекул, например, H_2 , O_2 и H_2O . В этом случае химический потенциал данной r -й химической компоненты смеси определяется как

$$-\frac{\mu_r}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_r} \right)_{U, N_s}, \quad (13)$$

где производная берется при постоянном числе N_s всех остальных компонент смеси.

Химический потенциал очень важный параметр. Физический смысл его станет яснее ниже, особенно в гл. 11 и 21. Пока же будем рассматривать химический потенциал как величину, определяемую посредством (9): он служит мерой зависимости числа допустимых состояний от числа частиц в системе. Химический потенциал несколько труднее измерить в прямых экспериментах, чем температуру, однако в случае заряженных частиц его можно определить с помощью вольтметра, а в случае нейтральных частиц — путем измерений осмотического давления. Такие эксперименты достаточно часто производятся в физико-химических лабораториях.

Задача 5.1. Химический потенциал. Предположим, что $g = BV^N$, где B — константа и V — объем. Показать, что $\mu = -\tau \ln V$.

Пример. Химический потенциал системы спинов в магнитном поле. Найти химический потенциал нашей модельной спиновой системы.

С помощью соотношения (4.33) для энтропии модельной спиновой системы можем написать

$$\begin{aligned} -\frac{\mu}{\tau} &= \left(\frac{\partial \sigma(N, U)}{\partial N} \right)_U = \left(\frac{\partial \sigma(N, 0)}{\partial N} \right)_U + \frac{U^2}{2\mu_0^2 H^2 N^2} = \\ &= -\frac{\mu(0)}{\tau} + \frac{U^2}{2\mu_0^2 H^2 N^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\mu(0)$ — химический потенциал, вычисленный при нулевой магнитной энергии U . Магнитный момент каждого спина равен μ_0 . Используя (4.35) для $U(\tau)$, выразим химический потенциал как функцию температуры и магнитного поля:

$$-\frac{\mu}{\tau} = -\frac{\mu(0)}{\tau} + \frac{\mu_0^2 H^2}{2\tau^2}, \quad (15)$$

или

$$\mu(\tau, H) = \mu(0) - \frac{\mu_0^2 H^2}{2\tau}. \quad (16)$$

С увеличением напряженности магнитного поля химический потенциал уменьшается.

Допустим, что каждый спин принадлежит атому газа. Пусть в объеме V имеется N атомов. Будет ли зависеть локальная концентрация c атомов от магнитного поля? В гл. 11 мы увидим, что поступательное движение атомов идеального газа вносит в химический потенциал вклад вида $\tau \ln c$ плюс

член, не зависящий от концентрации c . Используя этот результат и добавляя член $\tau \ln c$ к (16), получаем для химического потенциала магнитного газа следующее выражение:

$$\mu(\tau, H) = \tau \ln c - \frac{\mu_0^2 H^2}{2\tau} + \text{const.} \quad (17)$$

Графики зависимости химического потенциала от концентрации и от магнитного поля показаны на рис. 5.2. Поделив обе части последнего соотношения

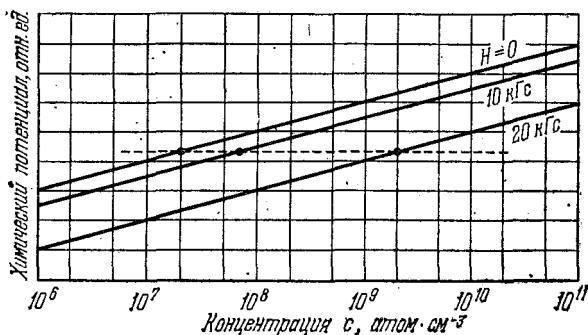


Рис. 5.2. Зависимость химического потенциала газа магнитных частиц от концентрации при некоторых значениях напряженности магнитного поля.

Если при $H=0$ локальная концентрация $c=2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$, то в точке с $H=20 \text{ кГс}$ эта концентрация равна $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$.

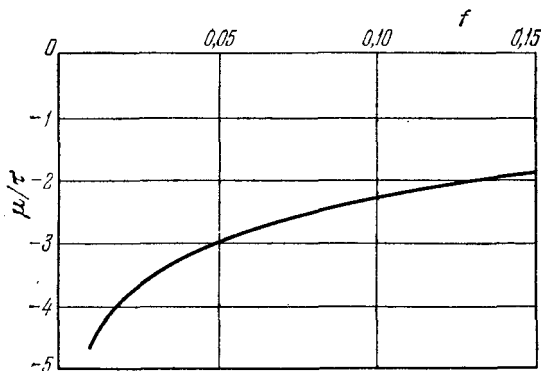


Рис. 5.3. Зависимость химического потенциала μ от доли занятых узлов $f = N/N_0$ для решеточного газа в приближении $f \ll 1$, когда $\mu \approx \tau \ln f$.

на τ и возводя e в степени, равные правой и левой частям равенства (17), находим

$$\exp(\mu/\tau) \propto c \exp\left(-\mu_0^2 H^2 / 2\tau^2\right). \quad (18)$$

Поместим систему в неоднородное магнитное поле, и пусть атомы свободно диффундируют. В равновесии химический потенциал и температура

должны быть постоянны во всем объеме. Следовательно, левая сторона (18) должна быть константой. Отсюда следует, что зависимость локальной концентрации c от магнитного поля должна иметь вид

$$c \propto \exp\left(\mu_0^2 H^2 / 2\tau^2\right). \quad (19)$$

Недоумение на первый взгляд вызывает не то, что частицы стремятся сконцентрироваться в областях с большой напряженностью, так как это легко объяснить на основе энергетических соображений; в самом деле, при таком распределении частиц энергия системы уменьшается. Непонятно, почему вообще частицы остаются там, где поле мало. Причина этого заключается в том, что энтропия больше тогда, когда частицы не сконцентрированы в одном месте, а распределены по пространству. (Те же соображения применимы и к размешанным в кофе сливкам. Почему сливки, обладающие меньшей плотностью, чем кофе, не всплывают вверх?) Мы предположили, что локальную концентрацию можно определить с достаточной точностью. Как мы увидим в дальнейшем, для этого необходимо, чтобы корень квадратный из числа частиц в элементе объема был велик по сравнению с единицей, а H было существенно постоянным в том же элементе объема. Из (19) следует, что магнитные частицы стремятся скапливаться в областях с большой напряженностью магнитного поля, покидая области, где напряженность поля мала.

Задача 5.2. Химический потенциал решеточного газа. Идеальный решеточный газ обсуждался в задаче 2.2 и, кроме того, о нем пойдет речь в Приложении II. Использовать результат (II.4) для энтропии и показать, что в пределе $N \ll N_0$ химический потенциал имеет вид

$$\mu \approx \tau \ln f, \quad (20)$$

где $f = N/N_0$ — доля узлов решетки, занятых атомами. В этом приближении химический потенциал представлен графиком на рис. 5.3. Отметим, что в этой задаче химический потенциал отрицателен. В обобщенном виде этот результат дается (6.82).

Задача 5.3. Магнитное сгущение. Оценить величину магнитного момента, необходимого для того, чтобы проявилось влияние магнитного поля на концентрацию частиц (см. рис. 5.2). Температура равна 300 К. Выразить магнитный момент в единицах магнетона Бора, т. е. в единицах $0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг-Гс⁻¹. (Результат соответствует очень мелким ферромагнитным частицам в суспензии, которые используются при изучении доменной структуры ферромагнитных материалов.)

ФАКТОР ГИББСА И ФАКТОР БОЛЬЦМАНА

Системы и резервуары

Рассмотрим очень большое тело с постоянной энергией U_0 и постоянным числом частиц N_0 . Будем считать, что оно состоит из двух частей (рис. 6.1). Часть, представляющая для нас наибольший интерес, называется *системой*. Другая, значительно большая часть, называется *резервуаром*.

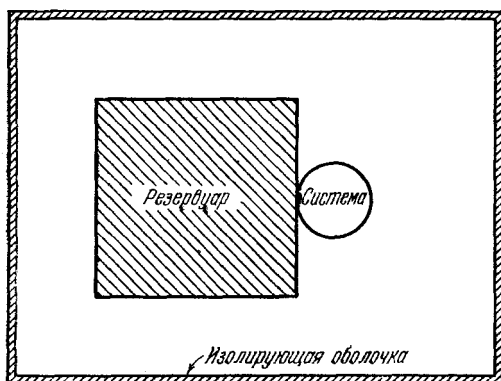


Рис. 6.1. Система, находящаяся в тепловом и диффузионном контакте с большим резервуаром энергии и частиц.

Весь комплекс изолирован от внешнего мира, так что полная энергия и полное число частиц остаются постоянными. Температура системы равна температуре резервуара, химический потенциал системы — химическому потенциалу резервуара.

Система и резервуар находятся в тепловом и диффузионном контакте друг с другом. Они могут обмениваться частицами и энергией. Контакт означает, что температура системы равна температуре резервуара и химический потенциал системы — химическому потенциалу резервуара. Если число частиц в системе равно N , то в резервуаре оно равно $N_0 - N$. Если система обладает энергией ϵ , то резервуар обладает энергией $U_0 - \epsilon$.

Наша цель состоит в том, чтобы определить статистические свойства системы, и для выполнения этой программы мы, как и в гл. 3, будем рассматривать члены ансамбля, состоящего из идентичных экземпляров *система + резервуар*, где каждый экземпляр приходится на одно допустимое квантовое состояние.

Наиболее интересен такой вопрос: какова вероятность того, что при данном наблюдении система будет обнаружена в l -м состоянии с энергией ϵ_l и будет содержать N частиц?

Вероятность $P(N, \epsilon_l)$ того, что система содержит N частиц и находится в определенном l -м состоянии с энергией ϵ_l , пропорциональна числу допустимых состояний резервуара. Действительно, когда мы фиксируем состояние системы, число допустимых состояний всего комплекса в точности равно числу допустимых состояний резервуара, т. е.

$$g(\text{полное}) = g(\text{резервуара}). \quad (1)$$

В этих состояниях резервуар содержит $N_0 - N$ частиц и имеет энергию $U_0 - \epsilon_l$.

Отсюда следует, что вероятность $P(N, \epsilon_l)$ пропорциональна числу допустимых состояний резервуара, т. е.

$$P(N, \epsilon_l) \propto g(N_0 - N, U_0 - \epsilon_l), \quad (2)$$

где g относится теперь уже только к резервуару. Мы специально выделили в (2) зависимость g (резервуара) от числа частиц в резервуаре и от его энергии. На первый взгляд кажется, что состояние системы зависит от строения и содержимого резервуара, но в дальнейшем мы увидим, что оно зависит только от его температуры и химического потенциала.

Так как мы не определили коэффициент пропорциональности в (2), то выразим результат в виде отношения двух вероятностей: вероятности того, что система находится в состоянии 1, и вероятности того, что система находится в состоянии 2:

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)}. \quad (3)$$

Эти случаи показаны на рис. 6.2.

Величины g очень велики. Во избежание неудобств, связанных с работой с большими числами, мы, как и раньше, будем пользоваться $\ln g$, т. е. энтропией резервуара. По определению

$$g(N_0, U_0) \equiv \exp[\sigma(N_0, U_0)], \quad (4)$$

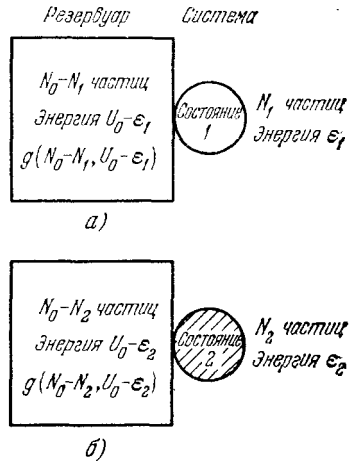


Рис. 6.2. Резервуар в тепловом и диффузионном контакте с системой.

а — система находится в квантовом состоянии 1, и число допустимых состояний резервуара $g(N_0 - N_1, U_0 - \epsilon_1)$. б — система находится в квантовом состоянии 2, и число допустимых состояний резервуара равно $g(N_0 - N_2, U_0 - \epsilon_2)$. Если, как в данном случае, мы точно фиксируем состояние системы, то полное число состояний, допустимых для совокупности система + резервуар, как раз равно числу допустимых состояний резервуара.

и отношение вероятностей (см. (3)) можно записать в виде

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp[\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)]}{\exp[\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)]}, \quad (5)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} &= \exp[\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)] = \\ &= \exp(\Delta\sigma), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta\sigma$ — разность энтропий

$$\Delta\sigma \equiv \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2). \quad (7)$$

Предполагается, что резервуар очень велик по сравнению с системой, и поэтому мы можем с хорошей точностью ограничиться членами первого порядка в степенном разложении $\Delta\sigma$. Ряд Тейлора для $f(x+a)$ вблизи $f(x)$ имеет вид

$$f(x+a) = f(x) + a \frac{df}{dx} + \frac{1}{2!} a^2 \frac{d^2f}{dx^2} + \frac{1}{3!} a^3 \frac{d^3f}{dx^3} + \dots \quad (8)$$

Таким образом, для резервуара имеем

$$\begin{aligned} \sigma(N_0 - N, U_0 - \varepsilon) &= \sigma(N_0, U_0) - N \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - \varepsilon \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \\ &+ \text{члены более высокого порядка.} \end{aligned} \quad (9)$$

В соответствии с определением (7) получим для $\Delta\sigma$ с точностью до членов первого порядка по $N_1 - N_2$ и $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= [(N_0 - N_1) - (N_0 - N_2)] \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} + \\ &+ [(U_0 - \varepsilon_1) - (U_0 - \varepsilon_2)] \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} = \\ &= -(N_1 - N_2) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{N_0}. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя определения температуры и химического потенциала

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U} \right)_N; \quad -\frac{\mu}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N} \right)_U, \quad (11)$$

запишем разность энтропий (10) в виде

$$\Delta\sigma = \frac{(N_1 - N_2)\mu}{\tau} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\tau}, \quad (12)$$

где $\Delta\sigma$ относится к резервуару, но $N_1, N_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ — к системе.

Фактор Гиббса

Один из наиболее полезных результатов статистической механики получается путем объединения (6) и (12):

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = \frac{\exp[(N_1\mu - \epsilon_1)/\tau]}{\exp[(N_2\mu - \epsilon_2)/\tau]} \quad (13)$$

Это отношение вероятностей есть отношение двух экспоненциальных членов, каждый из которых имеет вид

$$\exp[(N\mu - \epsilon)/\tau].$$

Выражение такого вида называется *фактором Гиббса* *). Этот фактор пропорционален вероятности того, что система находится в состоянии l с энергией ϵ_l и содержит N частиц. Отметим некоторые важные свойства нового понятия, имеющие исключительное значение в статистической физике.

Фактор Больцмана. Если число частиц в системе фиксировано, то $N_1 = N_2$ и фактор Гиббса упрощается:

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{\exp[-\epsilon_1/\tau]}{\exp[-\epsilon_2/\tau]} \quad (14)$$

Это есть отношение вероятности того, что система находится в состоянии с энергией ϵ_1 , к вероятности того, что система находится в состоянии с энергией ϵ_2 , причем число частиц всегда остается постоянным и равным N . Выражение вида $\exp(-\epsilon/\tau)$ называется *фактором Больцмана* **). В практических применениях отношение (14) почти столь же полезно, как и (13).

Вырождение. Вероятности, входящие в (13), относятся к отдельным квантовым состояниям. Можно представить (13) в другой форме, применимой к вырожденным энергетическим уровням: если система имеет ρ_a состояний с энергией ϵ_a и ρ_b состояний с энергией ϵ_b , то отношение вероятности найти систему с энергией ϵ_a к вероятности найти систему с энергией ϵ_b равно

$$\frac{W(N_a, \epsilon_a)}{W(N_b, \epsilon_b)} = \frac{\rho_a \exp[(N_a\mu - \epsilon_a)/\tau]}{\rho_b \exp[(N_b\mu - \epsilon_b)/\tau]} \quad (15)$$

Мы заменили обозначение вероятности P на W , чтобы подчеркнуть изменение смысла этого отношения.

Квантовая статистика. Входящая в выражение для фактора Гиббса энергия ϵ_l является энергией l -го квантового состояния системы из N частиц. Все вопросы, связанные с тем, какой

*) Результат (13) был впервые получен Дж. Гиббсом, и он назвал его *большим каноническим распределением*.

**) Это выражение Гиббс назвал *каноническим распределением*.

«статистике» подчиняются частицы — Бозе — Эйнштейна или Ферми — Дирака, не имеют отношения к выражению (13), так как такие вопросы касаются лишь исходного определения допустимых квантовых состояний многочастичной системы. Мы рассмотрим эти вопросы в следующих главах, начав с обсуждения распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна в гл. 9.

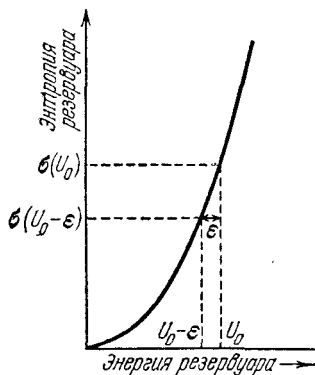


Рис. 6.3. График зависимости изменения энтропии резервуара от его энергии.

Зависимость σ от U_0 дает изменение энтропии в случае передачи резервуаром системе энергии ϵ . При большом резервуаре относительное влияние на него такой передачи энергии мало; с увеличением размера резервуара его энтропия имеет тенденцию к возрастанию.

Энтропия, которую мы разлагали в (16) и (17), — это энтропия резервуара, и, следовательно, производная $\partial\tau/\partial U_0$ также относится к резервуару. Обратная величина равна $\partial U_0/\partial\tau$, и она неограниченно возрастает при неограниченном росте размеров резервуара. Поэтому $\partial\tau/\partial U_0 \rightarrow 0$ с ростом размеров резервуара, и величина (19) также стремится к нулю.

Мы видим, таким образом, что для достаточно большого резервуара член с ϵ в разложении (16) становится доминирующим (рис. 6.3). Это и оправдывает пренебрежение членами высших порядков в (9) и (10).

Большая сумма

Фактор Гиббса, просуммированный по всем состояниям системы и по всем числам частиц, оказывается исключительно полезным для описания тепловых свойств системы. Прежде всего заметим, что такая сумма является нормировочным множителем, который превращает относительные вероятности в абсолютные:

$$\mathcal{L}(\mu, \tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_I \exp \{ [N\mu - \epsilon_I(N)]/\tau \}. \quad (20)$$

Пример. Точность разложения $\Delta\sigma$. Для $N=0$ разложение в ряд (9) для энтропии резервуара можно записать в виде

$$\sigma(N_0, U_0 - \epsilon) = \sigma(N_0, U_0) - \epsilon \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial U_0^2} \right)_{N_0} + \dots, \quad (16)$$

где мы теперь сохранили члены порядка ϵ^2 . Этот результат можно представить следующим образом:

$$\sigma(N_0, U_0 - \epsilon) = \sigma(N_0, U_0) - \frac{\epsilon}{\tau} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial U_0} \left(\frac{1}{\tau} \right) + \dots \quad (17)$$

Заметим, что

$$\left[\frac{\partial}{\partial U_0} \left(\frac{1}{\tau} \right) \right]_{N_0} = - \frac{1}{\tau^2} \left(\frac{\partial\tau}{\partial U_0} \right)_{N_0}. \quad (18)$$

Отношение третьего члена ко второму в правой части (17) равно

$$\frac{\epsilon}{2\tau} \left(\frac{\partial\tau}{\partial U_0} \right)_{N_0}. \quad (19)$$

Эта величина называется *большой суммой* *), и суммирования должны производиться по всем состояниям системы и по всем числам частиц. Мы записали ϵ_l как $\epsilon_l(N)$, чтобы подчеркнуть зависимость состояния от числа частиц N . Здесь следует, однако, соблюдать осторожность: если два состояния вырождены по энергии, то они оба независимо вносят одинаковые слагаемые $\exp\{[N\mu - \epsilon_l(N)]/\tau\}$, которые нужно включить в большую сумму.

Абсолютная вероятность того, что мы найдем систему в состоянии с N_1, ϵ_1 , определяется фактором Гиббса, деленным на большую сумму:

$$P(N_1, \epsilon_1) = \frac{\exp\{[N_1\mu - \epsilon_1(N_1)]/\tau\}}{\mathcal{Z}}. \quad (21)$$

Это относится к системе с температурой τ и химическим потенциалом μ . Для проверки соотношения (21) заметим сначала, что отношение любых двух P согласуется с нашим основным результатом (13):

$$\frac{P(N_1, \epsilon_1)}{P(N_2, \epsilon_2)} = \frac{\exp[(N_1\mu - \epsilon_1)/\tau]}{\exp[(N_2\mu - \epsilon_2)/\tau]}. \quad (22)$$

Таким образом, (21) дает правильные относительные вероятности для состояний с N_1, ϵ_1 и N_2, ϵ_2 . Отметим, кроме того, что сумма вероятностей по всем состояниям системы равна единице

$$\sum_N \sum_l P(N, \epsilon_l) = \frac{\sum_N \sum_l \exp[(N\mu - \epsilon_l)/\tau]}{\mathcal{Z}} = \frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}} = 1 \quad (23)$$

в соответствии с определением \mathcal{Z} . Поэтому (21) дает правильную величину абсолютной вероятности.

Как мы видели в гл. 3, средние величины по системам в ансамбле определяются легко. Для обозначения среднего значения физической величины A , взятого по ансамблю систем, введем символ $\langle A \rangle$. Будем называть в дальнейшем $\langle A \rangle$ *тепловым средним* или *средним по ансамблю* величины A . Если $A(N, l)$ — значение A для системы из N частиц, находящейся в l -м квантовом состоянии, то среднее по ансамблю от A равно

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_l A(N, l) P(N, \epsilon_l) = \frac{\sum_N \sum_l A(N, l) \exp[(N\mu - \epsilon_l)/\tau]}{\mathcal{Z}}. \quad (24)$$

*) Используется также название *большая статистическая сумма*. Возможно, лучше всего было бы назвать ее суммой Гиббса. (По-русски чаще применяется термин «большая статистическая сумма». — *Прим. перев.*)

Мы будем пользоваться этим результатом для вычисления $\langle A \rangle$. Рассмотрим теперь несколько важных применений полученного выражения.

Число частиц. Число частиц в системе может меняться из-за того, что система находится в диффузионном контакте с резервуаром. Среднее по ансамблю число частиц в системе в соответствии с (24) равно

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N \sum_l N \exp [(N\mu - \varepsilon_l)/\tau]}{\mathcal{Z}}. \quad (25)$$

Для получения числителя каждый фактор Гиббса в большой сумме следует умножить на N .

Выражение (25) для $\langle N \rangle$ можно записать в форме, более удобной для вычисления. Заметим, что согласно определению \mathcal{Z}

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \sum_N \sum_l N \exp [(N\mu - \varepsilon_l)/\tau], \quad (26)$$

и, следовательно, мы получаем общее соотношение

$$\langle N \rangle = \tau \frac{\partial \mathcal{Z} / \partial \mu}{\mathcal{Z}} = \tau \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}. \quad (27)$$

Таким образом, тепловое среднее числа частиц легко находится с помощью большой суммы прямым использованием последнего равенства. Если это не будет приводить к недоразумениям, то в дальнейшем мы будем писать N , имея в виду тепловое среднее $\langle N \rangle$.

В химии часто пользуются сокращенным обозначением

$$\lambda \equiv \exp (\mu/\tau); \quad (28)$$

λ называется *абсолютной активностью* *). Большая сумма записывается тогда в виде

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_l \lambda^N \exp (-\varepsilon_l/\tau), \quad (29)$$

а для среднего по ансамблю от числа частиц имеем

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \mathcal{Z} = N. \quad (30)$$

Если вместо $\langle N \rangle$ писать N , то это соотношение очень полезно, так как во многих реальных задачах λ определяется приравнованием $\langle N \rangle$ заданному числу частиц (см., к примеру, гл. 11).

*) В гл. 11 мы покажем, что для идеального газа λ прямо пропорциональна концентрации. Она также пропорциональна $1/\tau^{3/2}$. Таким образом, λ велика, когда велика концентрация и мала температура. Отметим, что для состояния с нулевой энергией фактор Гиббса равен $P(N, 0) = \lambda^N / \mathcal{Z}$.

Энергия. Тепловое среднее энергии системы равно

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_N \sum_l \varepsilon_l \exp [\beta (N\mu - \varepsilon_l)]}{\mathcal{Z}}, \quad (31)$$

где мы временно ввели обозначение $\beta \equiv 1/\tau$. В дальнейшем вместо $\langle \varepsilon \rangle$ мы будем писать U ($U \equiv \langle \varepsilon \rangle$). Заметим, что

$$\langle N\mu - \varepsilon \rangle = \langle N \rangle \mu - U = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}. \quad (32)$$

Объединяя (27) и (31), получаем

$$U = \left(\mu \tau \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \mathcal{Z}. \quad (33)$$

Более простое выражение, которое широко используется при вычислениях, будет выведено ниже (см. (36)).

Статистическая сумма

Выражение (33) для средней энергии не очень удобно. Если число частиц в системе постоянно, то предпочтительнее рассматривать функцию

$$Z(N, \tau) = \sum_l \exp(-\varepsilon_l/\tau), \quad (34)$$

которая называется просто *статистической суммой*. Суммирование проводится по всем состояниям l , для которых число частиц в системе постоянно и равно N . Отношение двух следующих друг за другом членов в сумме согласуется с (14), где вводился фактор Больцмана.

Точно так же, как большая сумма является коэффициентом пропорциональности между $P(N, \varepsilon_l)$ и фактором Гиббса, статистическая сумма представляет собой коэффициент пропорциональности между вероятностью $P(\varepsilon_l)$ и фактором Больцмана $\exp(-\varepsilon_l/\tau)$:

$$P(\varepsilon_l) = \frac{\exp(-\varepsilon_l/\tau)}{Z}. \quad (35)$$

При фиксированном числе частиц средняя энергия равна

$$U \equiv \langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_l \varepsilon_l \exp(-\varepsilon_l/\tau)}{Z} = \frac{\tau^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z, \quad (36)$$

где Z — статистическая сумма. Усреднение в (36) произведено по ансамблю систем, которые могут обмениваться с резервуаром

энергией, но не частицами. Для усреднения по ансамблю с тепловым контактом мы будем использовать то же обозначение $\langle \dots \rangle$, что и для усреднения по ансамблю с тепловым и с диффузионным контактом.

Пример. Энергия, теплоемкость и энтропия системы с двумя состояниями. Рассмотрим систему из N независимых частиц. Каждая частица может находиться в двух состояниях — одном с энергией 0 и другом с энергией ϵ . Требуется найти зависимость энергии и теплоемкости от температуры.

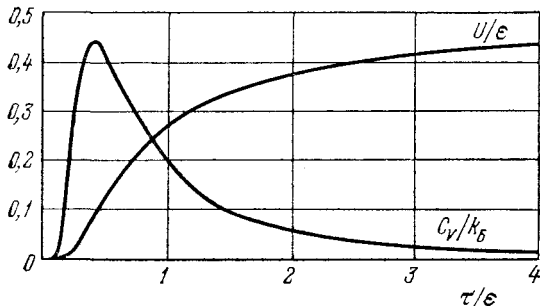


Рис. 6.4. Энергия и теплоемкость системы, имеющей два состояния, в зависимости от температуры τ , выраженной в единицах энергетического расщепления ϵ .

Энергия отложена в единицах ϵ , а теплоемкость — в единицах k_B .

Рассмотрим одну частицу в тепловом контакте с резервуаром при температуре τ . Для двух состояний частицы статистическая сумма равна

$$Z = 1 + \exp(-\epsilon/\tau). \quad (37)$$

Для средней энергии одной частицы имеем

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{0 \cdot 1 + \epsilon \exp(-\epsilon/\tau)}{Z} = \epsilon \frac{\exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \exp(-\epsilon/\tau)}, \quad (38)$$

что можно также независимо найти с помощью (36).

Средняя тепловая энергия системы из N независимых частиц ровно в N раз больше $\langle \epsilon \rangle$ для одной частицы, т. е.

$$U = N \langle \epsilon \rangle = N\epsilon \frac{\exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \exp(-\epsilon/\tau)} = \frac{N\epsilon}{\exp(\epsilon/\tau) + 1}. \quad (39)$$

График этой функции показан на рис. 6.4.

Теплоемкость системы при постоянном объеме C_V определяется следующим образом:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V}. \quad (40)$$

Из (39) и (40) имеем

$$C_V = Nk_B \epsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{1}{\exp(\epsilon/\tau) + 1} = Nk_B \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right)^2 \frac{\exp(\epsilon/\tau)}{(\exp(\epsilon/\tau) + 1)^2}. \quad (41)$$

Из практических соображений мы использовали общепринятое определение C_V как $(\partial U / \partial T)_V$, где $T = \tau / k_B$, k_B — постоянная Больцмана. Более строго,

но менее удобно было бы определить C_V как $(\partial U / \partial \tau)_V$. Вопрос о точном определении общепринятой абсолютной температуры T мы отложим до гл. 8.

Данные относительно U и C_V показаны на рис. 6.4. Отметим максимумы на графике зависимости теплоемкости от температуры. Такие максимумы называют *аномалиями Шоттки*, и они часто помогают определять энергетические уровни в твердых телах.

В высокотемпературном пределе, когда температура велика по сравнению с расстоянием между уровнями ($\tau \gg \epsilon$), теплоемкость при постоянном объеме имеет вид

$$C_V \approx \frac{1}{4} N k_B (\epsilon / \tau)^2. \quad (42)$$

Заметим, что в области высоких температур $C_V \propto \tau^{-2}$. В низкотемпературном пределе, когда температура мала по сравнению с расстоянием между уровнями ($\tau \ll \epsilon$), имеем

$$C_V \approx N k_B (\epsilon / \tau)^2 \exp(-\epsilon / \tau). \quad (43)$$

Присутствие экспоненциального множителя $\exp(-\epsilon / \tau)$ приводит к быстрому уменьшению C_V с падением температуры, так как $\exp(-1/x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$.

Энтропию *) находим из определения

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N; \quad \sigma(U) = \int_0^U \frac{dU}{\tau}. \quad (44)$$

Для вычисления интеграла мы сначала с помощью (39) выразим $1/\tau$ через U :

$$\frac{\epsilon}{\tau} = \ln \left(\frac{N\epsilon}{U} - 1 \right) = \ln(N\epsilon - U) - \ln U. \quad (45)$$

Выполняя интегрирование в (44), находим

$$\int_0^U \frac{dU}{\tau} = \frac{1}{\epsilon} [-(N\epsilon - U) \ln(N\epsilon - U) + (N\epsilon - U) - U \ln U + U]_0^U, \quad (46)$$

или

$$\sigma(U) = \frac{1}{\epsilon} [N\epsilon \ln N\epsilon - U \ln U - (N\epsilon - U) \ln(N\epsilon - U)]. \quad (47)$$

На рис. 6.5 приведен график этой функции для специального случая $N = 1$ и $\epsilon = 1$:

$$\sigma(U) = [-U \ln U - (1 - U) \ln(1 - U)]. \quad (48)$$

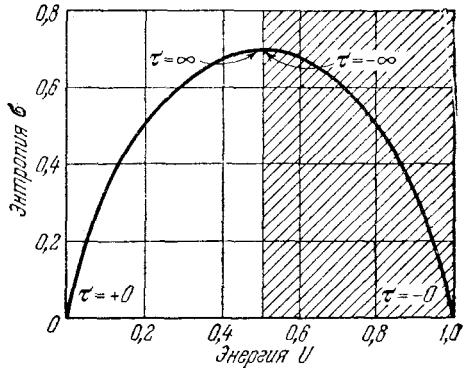


Рис. 6.5. Энтропия как функция энергии для системы, имеющей два состояния. В этом примере состояния разделены по энергиям на $\epsilon = 1$. В левой части рисунка производная $\partial \sigma / \partial U$ положительна, и значит, величина τ положительна. В правой части $\partial \sigma / \partial U$ отрицательна и τ отрицательна.

*) Чаще всего мы рассматриваем энтропию как свойство резервуара. Когда говорится об энтропии системы, то часто имеется в виду система, используемая в качестве резервуара и состоящая из большого числа частиц. Если система состоит из одной или нескольких частиц, то мы представляем себе набор из множества одинаковых систем, находящихся во взаимном контакте и используемых как резервуар.

Мы стремимся выразить энтропию как функцию температуры τ , а не U , поскольку функцию $\sigma(\tau)$ легко определить экспериментально. Образуя дифференциал

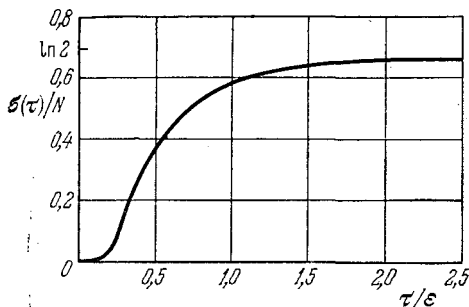


Рис. 6.6. Зависимость энтропии системы с двумя состояниями от τ/ε .

Рассматриваются только положительные температуры. Отметим, что $\sigma(\tau) \rightarrow N \ln 2$ при $\tau \rightarrow \infty$.

Вычислим теперь $\sigma(\tau)$ для системы с двумя состояниями. Интегрируя (50) по частям, получаем

$$\sigma(\tau) = \left[\frac{U}{\tau} \right]_0^{\tau} + \int_0^{\tau} d\tau \frac{U}{\tau^2}. \quad (52)$$

Интеграл в правой части с учетом (39) и после введения обозначений $x \equiv \varepsilon/\tau$ и $dx = -(\varepsilon/\tau^2)d\tau$ записывается как

$$\begin{aligned} N \int_0^{\tau} d\tau \frac{\varepsilon}{\tau^2} \frac{1}{\exp(\varepsilon/\tau) + 1} &= -N \int_{\infty}^{\varepsilon/\tau} dx \frac{1}{\exp(x) + 1} = \\ &= N [\ln(1 + \exp(-x))]_{\infty}^{\varepsilon/\tau} = N \ln(1 + \exp(-\varepsilon/\tau)). \end{aligned} \quad (53)$$

Таким образом,

$$\sigma(\tau) = N \left[\frac{\varepsilon/\tau}{\exp(\varepsilon/\tau) + 1} + \ln(1 + \exp(-\varepsilon/\tau)) \right], \quad (54)$$

где учтено, что $U/\tau \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$. График функции $\sigma(\tau)$ изображен на рис. 6.6. При $\tau \rightarrow \infty$ получаем, что $\sigma \rightarrow N \ln 2 = \ln 2^N$. В этом пределе все 2^N состояний допустимы.

В гл. 18 мы изложим другой более удобный способ определения энтропии сразу как функции τ , отходя от статистической суммы (см. (18.13) и (18.18)). Мы покажем, что $\sigma = -\partial F/\partial \tau$, где свободная энергия $F = -\tau \ln Z$ (см. (7.53)).

Пример. Большая сумма для двух независимых систем. Если \mathcal{L}_i — большая сумма для i -й системы, а \mathcal{L}_j — большая сумма для независимой j -й системы, где i -я и j -я системы находятся в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром при температуре τ , обладающим химическим потенциалом μ , то

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j \quad (55)$$

является большой суммой объединенной i -й и j -й систем.

Доказательство. Вероятность того, что i -я система содержит N_i частиц и находится в состоянии $\epsilon_i(N_i)$, а j -я система содержит N_j частиц и находится в состоянии $\epsilon_m(N_j)$, равна произведению отдельных вероятностей, т. е.

$$P(N_i, N_j, \epsilon_i, \epsilon_m) = P(N_i, \epsilon_i) P(N_j, \epsilon_m) = \\ = \frac{\exp \left[(N_i \mu - \epsilon_i) / \tau \right]}{\mathcal{Z}_i} \frac{\exp \left[(N_j \mu - \epsilon_m) / \tau \right]}{\mathcal{Z}_j} = \\ = \frac{\exp \left\{ [(N_i + N_j) \mu - (\epsilon_i + \epsilon_m)] / \tau \right\}}{\mathcal{Z}_i \mathcal{Z}_j}. \quad (56)$$

Таким образом, $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_i \mathcal{Z}_j$ есть большая сумма для фактора Гиббса объединенной системы.

Отрицательная температура *)

Для функции (48), график которой изображен на рис. 6.5, имеется область, где $(\partial \sigma / \partial U)_N$ отрицательна. Если принять формальное определение τ , то в этой области величина τ должна быть отрицательной [14, 15]. Область отрицательных температур показана на рис. 6.7. Используя фактор Больцмана, мы получаем следующее отношение заселенностей двух состояний:

$$\frac{P(\text{верх})}{P(\text{низ})} = \exp(-\epsilon / \tau). \quad (57)$$

Отрицательное значение τ означает, что заселенность верхнего состояния больше заселенности нижнего. В таком случае говорят об инверсной заселенности (рис. 6.8).

Понятие отрицательной температуры имеет физический смысл для систем, которые удовлетворяют следующим условиям. Должен существовать конечный верхний предел в спектре энергетических состояний, так как в противном случае система при отрицательной температуре имела бы бесконечную энергию. Свободно движущаяся частица или гармонический осциллятор не могут иметь отрицательную температуру, ибо их энергии не имеют верхнего предела. Таким образом, отрицательную температуру можно приписать лишь некоторым степеням свободы частицы: направление ядерного спина в магнитном поле является степенью свободы, которую чаще всего рассматривают в экспериментах при отрицательных температурах. Кроме того, система должна находиться во внутреннем тепловом равновесии. Это значит, что состояния должны быть заполнены в соответствии с фактором Больцмана, рассматриваемым при соответствующей отрицательной температуре. Наконец, состояния, находящиеся при отрицательной температуре, должны быть изолированы и недоступны для тех состояний тела, которые находятся при положительной температуре.

*) Этот раздел можно пропустить и вернуться к нему при вторичном чтении текста.

В дальнейшем мы увидим, что обычные поступательные и колебательные степени свободы тела имеют энтропию, которая неограниченно растет с ростом энергии в отличие от системы с двумя состояниями, для которой справедлив график, изображенный на рис. 6.5. Если σ неограниченно растет, то величина τ всегда положительна.

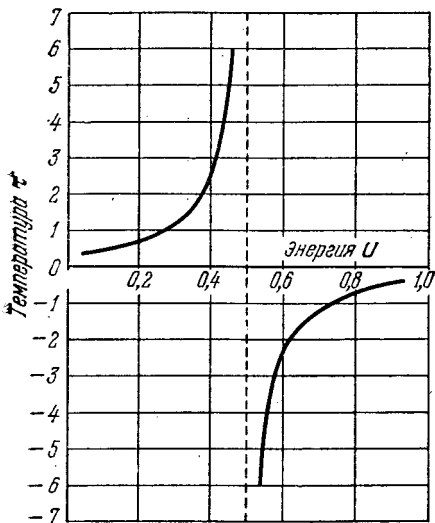


Рис. 6.7. Зависимость температуры от энергии для системы с двумя состояниями (см. рис. 6.5).

Здесь

$$\tau = \left(\frac{1}{\partial \sigma / \partial U} \right)_N = \frac{1}{\ln [(1-U)/U]}.$$

Отметим, что энергия имеет максимум не при $\tau = +\infty$, а при $\tau = -0$.

при -300 К приводится в тепловой контакт с аналогичной системой при 300 К, то окончательная равновесная температура будет равна не 0 , а $\pm \infty$ К.

Системы ядерных и электронных спинов можно привести в состояние с отрицательной температурой при помощи соответствующих радиочастотных методов в опытах по ядерному магнитному резонансу. Если эксперимент по спиновому резонансу выполняется с системой, находящейся при отрицательной температуре, то вместо резонансного поглощения будет наблюдаться резонансное испускание [16]. Системы с отрицательной температурой полезны в качестве радиочастотных усилителей в радиоастрономии, где требуется усиливать очень слабые сигналы.

Обмен энергией между системой с отрицательной температурой и системой, которая может иметь только положительную температуру (вследствие неограниченности спектра), всегда приведет к равновесной конфигурации, в которой обе системы будут иметь положительную температуру.

Отрицательные температуры соответствуют более высоким энергиям, чем положительные. Когда система с отрицательной температурой приводится в контакт с системой с положительной температурой, энергия переходит от первой системы ко второй. Иными словами, отрицательные температуры как бы «горячее» положительных.

Температурная шкала от холодного к горячему имеет вид: $+0, \dots, +300, \dots, +\infty, -\infty, \dots, -300, \dots, -0$ К.

Заметим, что если система

Серия поучительных экспериментов по калориметрии систем с отрицательными температурами была выполнена Абрагамом и Проктором [17]. Работая с кристаллами LiF, они обнаружили, что система ядерных спинов Li имеет одну температуру, а система ядерных спинов F — другую. В сильном статическом магнитном поле эти две тепловые системы существенно изолированы, но в слабом магнитном поле Земли энергетические уровни

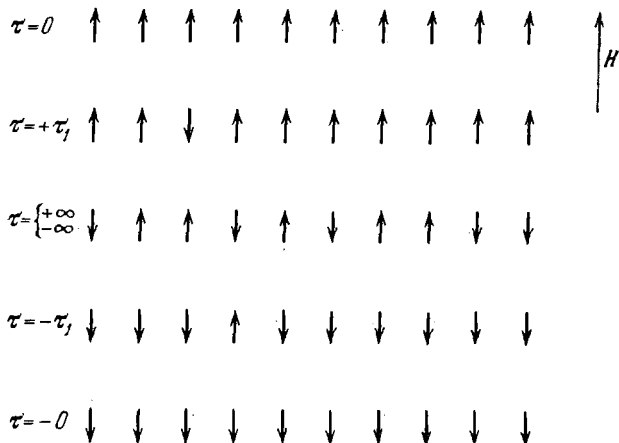


Рис. 6.8. Возможные спиновые конфигурации для различных положительных и отрицательных температур.

Магнитное поле направлено вверх. Отрицательные спиновые температуры не могут сохраняться сколь угодно долго вследствие слабой связи спинов с решеткой. Решетка может иметь только положительные температуры, так как ее энергетический спектр неограничен сверху. Направленные вниз спины, как например, при $\tau = -\tau_j$, будут переворачиваться один за другим, отдавая энергию решетке и приближаясь к равновесию с ней при общей положительной температуре. Ядерная спиновая система при отрицательных температурах может релаксировать очень медленно — в течение минут или часов; этого времени достаточно для проведения экспериментов при отрицательных температурах.

перекрываются и обе системы быстро достигают совместного равновесного состояния (перемешиваются). Можно определить температуру систем до и после того, как им дали перемешаться. Абрагам и Проктор нашли, что если первоначально системы имели положительные температуры, то после приведения их в тепловой контакт (после перемешивания) у них устанавливается общая положительная температура. Если первоначально температуры обеих систем были отрицательны, то после теплового контакта они приобретают общую отрицательную температуру. Если же одна система имела положительную температуру, а другая отрицательную, то после перемешивания устанавливается промежуточная температура, которая выше начальной положительной и ниже начальной отрицательной.

Задача 6.1. Флуктуации концентрации. В системе, находящейся в диффузионном контакте с резервуаром, число частиц не постоянно. Как мы видели (см. (27)),

$$\langle N \rangle = \frac{\tau}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}. \quad (58)$$

а. Показать, что

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\tau^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2}. \quad (59)$$

Среднеквадратичное отклонение $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ числа частиц N от $\langle N \rangle$ определяется соотношением

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - 2 \langle N \rangle \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2, \quad (60)$$

или с учетом (58) и (59) — выражением

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \tau^2 \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \right]. \quad (61)$$

б. Показать, что последнее соотношение можно переписать в виде

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \tau \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (62)$$

В гл. 11 мы применим этот результат к идеальному газу и получим, что $\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle}$ определяет среднюю квадратичную относительную флуктуацию числа частиц идеального газа, находящегося в диффузионном

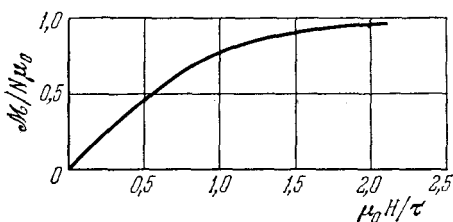


Рис. 6.9. Зависимость полного магнитного момента от $\mu_0 H/\tau$.

Отметим, что при малых значениях H/τ момент линейно зависит от H/τ , но при больших его значениях момент стремится к насыщению.

модельной системы магнитных моментов в магнитном поле. Мы рассматривали этот вопрос в гл. 4 в приближении малой относительной намагниченности. Точный результат для полного магнитного момента имеет вид

$$\mathcal{M} = N\mu_0 \text{th} (\mu_0 H/\tau);$$

соответствующий график приведен на рис. 6.9. Восприимчивость можно определить как $\chi = d\mathcal{M}/dH$.

Замечание. Можно рассматривать систему, состоящую из единственного момента, находящегося в энергетических состояниях $\pm \mu_0 H$. Этот единственный спин находится в тепловом контакте с резервуаром при температуре τ . Относительная намагниченность одного такого момента оказывается равной $\text{th} (\mu_0 H/\tau)$. Последняя величина является также относительной намагниченностью всего набора N магнитных моментов, так как в нашей модели они не взаимодействуют друг с другом.

Задача 6.3. *Флуктуации энергии и энергия как функция температуры.* Привести доказательство того, что средняя тепловая энергия любой системы $U \equiv \langle \epsilon \rangle$ возрастает с увеличением температуры, отличное от изложенного в гл. 4. Здесь удобно рассмотреть систему, находящуюся в тепловом, но не в диффузионном контакте с резервуаром.

а. Показать, что

$$\langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle = \tau^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V. \quad (63)$$

Указание. Использовать статистическую сумму Z для нахождения связи $\partial U / \partial \tau$ со среднеквадратичной флуктуацией.

б. Закончить доказательство задачи.

Замечание. Оказывается удобным рассматривать температуру τ системы как величину, которая не флуктуирует при тепловом контакте системы с резервуаром. Это согласуется с нашим определением

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N, \quad (64)$$

где $(\partial \sigma / \partial U)_N$ вычисляется для наиболее вероятной, или равновесной, конфигурации системы. Таким образом, энергия системы может флуктуировать, а температура нет. Однако некоторые авторы не пользуются таким строгим определением температуры. Например, в книге Ландау и Лифшица приводится следующий результат [18]:

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{C_V}, \quad (65)$$

но его можно рассматривать всего лишь как иную форму соотношения (63). Так как $\Delta U = C_V \Delta T$, то (65) принимает вид

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = k_B T^2 C_V, \quad (66)$$

что совпадает с нашим результатом (63).

Задача 6.4. *Большая сумма для двухуровневой системы.*

а. Рассмотреть систему, которая может быть либо «пустой» при нулевой энергии, либо может содержать одну частицу в любом из двух состояний — одном с нулевой энергией, другом с энергией ϵ . Показать, что большая сумма для этой системы имеет вид

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda + \lambda \exp(-\epsilon/\tau).$$

Наше предположение исключает возможность того, что одна частица может одновременно оказаться в каждом из этих состояний.

б. Показать, что тепловое среднее числа частиц в системе равно

$$\langle N \rangle = \frac{\lambda + \lambda \exp(-\epsilon/\tau)}{\mathcal{Z}}. \quad (67)$$

в. Показать, что тепловое среднее числа частиц в состоянии с энергией ϵ равно

$$\langle N(\epsilon) \rangle = \frac{\lambda \exp(-\epsilon/\tau)}{\mathcal{Z}}. \quad (68)$$

г. Найти выражение для средней тепловой энергии системы.

д. Предполагая, что каждое состояние может быть одновременно занято одной частицей, показать справедливость соотношения

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda + \lambda \exp(-\epsilon/\tau) + \lambda^2 \exp(-\epsilon/\tau) = (1 + \lambda)(1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau)). \quad (69)$$

Заметим, что поскольку \mathcal{Z} можно представить в виде такого произведения, оба состояния действительно независимы друг от друга.

Задача 6.5. Гармонический осциллятор. В квантовой механике одномерный гармонический осциллятор имеет бесконечный набор равноотстоящих друг от друга энергетических состояний, причем

$$\varepsilon_s = \hbar\omega. \quad (70)$$

где s — положительное целое число или нуль, ω — классическая частота осциллятора. Мы выбрали нулевую энергию для состояния $s = 0$, но для некоторых целей удобнее писать $\varepsilon_s = (s + 1/2)\hbar\omega$, где $1/2\hbar\omega$ называют нулевой энергией.

а. Найти статистическую сумму и показать, что она равна

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)}. \quad (71)$$

б. Показать, что средняя энергия по ансамблю равна

$$U = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}. \quad (72)$$

Рис. 6.10. Зависимость теплоемкости от температуры для гармонического осциллятора с частотой ω .

По оси абсцисс отложена температура в единицах $\tau/\hbar\omega$, что аналогично T/θ_E , где θ_E — температура Эйнштейна. В высокотемпературном пределе $C_V \rightarrow k_B$. Эта величина называется классическим значением теплоемкости. При низких температурах C_V экспоненциально уменьшается.

Показать, что $U \rightarrow \tau$ при $\tau \gg \hbar\omega$. Для учета нулевой энергии осциллятора достаточно добавить $1/2\hbar\omega$ к (72). Показать, что после такого добавления

энергия осциллятора при высоких температурах равна τ с большей точностью.

в. Показать, что теплоемкость одного осциллятора равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{\exp(\varepsilon/\tau)}{(\exp(\varepsilon/\tau) - 1)^2}. \quad (73)$$

График этой функции показан на рис. 6.10. Отметим, что нулевая энергия не вносит вклада в теплоемкость.

г. Колебательная частота молекулы водорода H_2 равна $\nu = 4395 \text{ см}^{-1}$ (см. таблицу). При колебании оба ядра движутся, сближаясь и расходясь,

Т а б л и ц а

Колебательные частоты двухатомных молекул

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\omega, 10^{14} \text{с}^{-1}$	$\theta_E, \text{К}$	Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\omega, 10^{14} \text{с}^{-1}$	$\theta_E, \text{К}$
H_2	4395	8,279	6300	HF	4139	7,797	5930
He_2	1811	3,411	2600	HCl	2990	5,632	4280
O_2	1580	2,976	2260	HBr	2650	4,992	3800
F_2	892	1,680	1280	CO	2170	4,088	3110
Cl_2	565	1,064	810	CN	2069	3,897	2960
Br_2	323	0,608	460				

вдоль соединяющей их прямой. Определить энергию молекулы водорода в эргах на моль при температуре $\tau = k_B \theta_E$, причем $k_B \theta_E = \hbar \omega$.

Замечание. При «частоте», заданной в см^{-1} или в волновых числах, она считается равной $1/\lambda$, где λ — длина волны. Для перехода к радианам в секунду нужно умножить соответствующую величину на $2\pi c$, где c — скорость света.

Вопрос об энтропии гармонического осциллятора обсуждается в гл. 15, а затем вновь в гл. 18.

Задача 6.6. Эффект Оверхаузера. Предположим, что с помощью соответствующего механического или электрического внешнего устройства можно увеличивать энергию теплового резервуара на $\alpha \epsilon$ каждый раз, когда резервуар передает системе квант энергии ϵ . Здесь α — некоторый положительный или отрицательный численный множитель. Показать, что эффективный фактор Больцмана для такой аномальной системы имеет вид

$$P(\epsilon) \propto \exp[-(1 - \alpha)\epsilon/\tau]. \quad (74)$$

Данное соотношение служит основой для объяснения эффекта Оверхаузера при ядерной поляризации в магнитном поле, достигающей значений, превышающих тепловую равновесную поляризацию [19—21, 22*].

Задача 6.7. Состояния с положительной и отрицательной ионизацией. Рассмотреть решетку из z репленных водородных атомов. Предположим, что каждый атом может существовать в четырех состояниях:

Состояние	Число электронов	Энергия
Основное	1	$-1/2\Delta$
Положительный ион	0	$-1/2\delta$
Отрицательный ион	2	$1/2\delta$
Возбужденное	1	$1/2\Delta$

Найти простое условие того, что среднее число электронов на атом равно единице.

Пример. Контакт двух различных решеточных газов. Рассмотреть две решетки 1 и 2, каждая из которых содержит N_0 независимых узлов. Когда атом находится в узле решетки 1, его энергия равна ϵ_1 , когда он находится в узле решетки 2, его энергия равна ϵ_2 . Атомы в обеих решетках одинаковы. В первую очередь найдем отношение доли f_1 занятых узлов в решетке 1 к доле f_2 занятых узлов в решетке 2. Обе решетки находятся в тепловом и диффузионном контакте (рис. 6.11).

Большая сумма для одного узла в решетке 1 равна

$$\mathcal{Z}_1 = 1 + \lambda \exp(-\epsilon_1/\tau) \quad (75)$$

и, следовательно,

$$f_1 = \frac{\lambda \exp(-\epsilon_1/\tau)}{1 + \lambda \exp(-\epsilon_1/\tau)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon_1/\tau) + 1}. \quad (76)$$

Аналогично для решетки 2

$$\mathcal{Z}_2 = 1 + \lambda \exp(-\epsilon_2/\tau); \quad f_2 = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon_2/\tau) - 1}. \quad (77)$$

Оба значения λ здесь одинаковы, так как решетки находятся в диффузионном контакте. Таким образом,

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\exp(\epsilon_2/\lambda) + \lambda}{\exp(\epsilon_1/\lambda) + \lambda}. \quad (78)$$

Поскольку общее число атомов равно N , можно найти λ из соотношения

$$N = (f_1 + f_2) N_0. \quad (79)$$

Предположим теперь, что в обеих решетках занятых узлов очень мало, т. е. $f_1, f_2 \ll 1$. В этом пределе

$$f_1 \approx \lambda \exp(-\varepsilon_1/\tau); \quad f_2 \approx \lambda \exp(-\varepsilon_2/\tau) \quad (80)$$

и

$$N \approx \lambda (\exp(-\varepsilon_1/\tau) + \exp(-\varepsilon_2/\tau)) N_0; \quad (81)$$

отсюда можно определить λ .

Интересно разрешить (80) относительно λ и найти химический потенциал $\mu \equiv \tau \ln \lambda$. Имеем

$$\mu_1 \approx \tau \ln f_1 + \varepsilon_1; \quad \mu_2 \approx \tau \ln f_2 + \varepsilon_2, \quad (82)$$

причем μ_1 и μ_2 , конечно, одинаковы, когда решетки находятся в контакте. Такой вид химического потенциала характерен для задач, где относительное

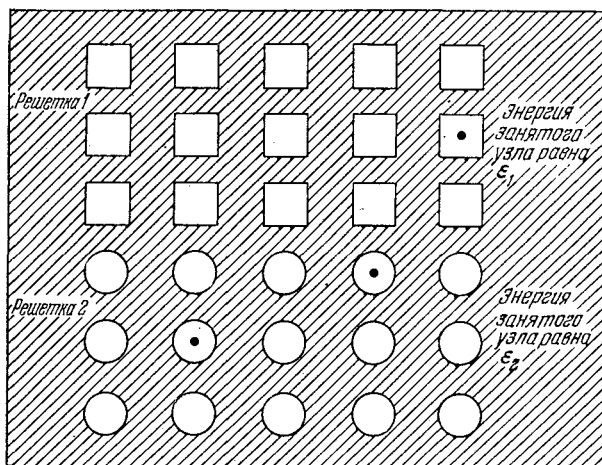


Рис. 6.11. Две решетки, находящиеся в тепловом и диффузионном контакте. Каждая решетка содержит N_0 узлов. В каждом узле может находиться один атом. Общее число атомов равно N , и они распределены между обеими решетками таким образом, что химические потенциалы решеток 1 и 2 одинаковы; одинаковы и температуры решеток.

число занятых узлов мало: в этом случае мы приходим к члену вида $\tau \ln$ (относительное число занятых узлов), который всегда отрицателен. Имеется также вклад от потенциальной энергии: при положительной энергии химический потенциал увеличивается, а при отрицательной энергии (которая соответствует связанному состоянию атома в узле) он уменьшается.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ГЛАВ 1—6 (ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ)

Вывод фактора Гиббса наиболее важен в этой книге. Если после зрелого размышления и обдумывания предыдущего материала содержание излагаемого далее покажется непонятным, то читатель нуждается в помощи.

Рассмотреть модельную систему из N независимых спинов в магнитном поле.

1. Если об энергии *ничего* не известно, то вероятность найти систему в *каком-либо состоянии* равна
- $$1/2^N, \quad (83)$$

вероятность найти систему в состоянии с квантовым числом m равна

$$g(N, m)/2^N. \quad (84)$$

2. Если известно, что энергия системы $U(m) = -2m\mu_0 H$, то вероятность найти систему в *каком-либо состоянии* равна
- $$1/g(N, m). \quad (85)$$

3. Если система находится в тепловом контакте с резервуаром при температуре τ , то вероятность найти систему в состоянии с квантовым числом m равна

$$\frac{g(N, m) \exp [2m\mu_0 H/\tau]}{\sum_m g(N, m) \exp [2m\mu_0 H/\tau]}. \quad (86)$$

Вывести, исходя из определений σ , μ и τ , выражение для фактора Гиббса

$$P(N, \epsilon_l) = \frac{\exp [(N\mu - \epsilon_l)/\tau]}{\mathcal{Z}}.$$

Г л а в а 7

ДАВЛЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ТОЖДЕСТВО

«Мы в состоянии отличить в рамках механических понятий тепловое воздействие одной системы на другую от того, что мы называем механическим действием в узком смысле... так, чтобы разграничить случаи теплового действия и случаям механического действия».

Дж. Гиббс

«Законы термодинамики легко можно получить из принципов статистической механики, неполным выражением которых они являются».

Дж. Гиббс

Давление и энтропия

Выведем важное соотношение между давлением, приложенным к системе, и изменением энтропии с изменением объема. Рассматриваемая нами система может быть любой жидкостью или газом. Случай твердого тела сложнее, так как состояние упругого напряжения твердого тела не определяется полностью заданием одного только объема. Докажем сначала, что давление связано с производной энергии по объему соотношением

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, N},$$

где производная берется при постоянной энтропии. Затем покажем, что из этого выражения следует

$$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, N}.$$

Последнее уравнение напоминает уравнения, определяющие $1/\tau$ и $-\mu/\tau$, но оно *не является определением давления p* . Мы не свободны в определении p , так как давление (или сила) — механическая величина и подчиняется второму закону Ньютона или закону сохранения энергии. Поэтому положение p в теории совершенно отлично от положения μ или τ .

Рассмотрим ансамбль одинаковых замкнутых систем, каждая из которых обладает энергией U , объемом V и постоянным чис-

лом частиц N . Изменим объем каждой системы от V до $V + \Delta V$, где ΔV одинаково для каждой системы, причем будем осуществлять это изменение настолько медленно, что каждая система останется в своем начальном квантовом состоянии. Такое медленное изменение является ярким примером обратимого процесса при постоянной энтропии.

Процесс будет обратимым^{*}), если он производится квазистатически (см. ниже) и не сопровождается диссипативными эффектами, например турбулентностью, трением или изменением электрического сопротивления.

Примерами необратимых процессов служат турбулентное перемешивание вязкой жидкости, прохождение электрического заряда через сопротивление, свободное расширение газа в вакуум, смешивание двух различных газов. Такой процесс как расширение является квазистатическим, если он осуществляется настолько медленно, что в каждый момент тело можно считать находящимся в равновесной конфигурации, которая соответствует внешним условиям в этот момент. Иными словами, процесс идет так медленно, что система остается все время в состоянии, сколь угодно близком к равновесию, и на каждом шаге процесса она успевает приобрести новую равновесную конфигурацию.

Рассмотрим процесс, при котором система в l -м состоянии с объемом V остается в том же состоянии^{**}) при квазистатическом увеличении объема до $V + \Delta V$. Энергия l -го состояния изменяется при этом от $\epsilon_l(V)$ до $\epsilon_l(V + \Delta V)$. При таком специальном процессе системы в ансамбле остаются в своих исходных состояниях. Это особый случай квазистатического процесса при постоянной энтропии — энтропия постоянна, так как число состояний в ансамбле не меняется. Если все системы в ансамбле обладают одинаковой конечной энергией (рис. 7.1), то ансамбль, точно представляющий систему с объемом V , будет так же точно представлять ее при объеме $V + \Delta V$.

Разложим энергию системы в l -м состоянии в ряд

$$\epsilon_l(V + \Delta V) = \epsilon_l(V) + \frac{\partial \epsilon_l(V)}{\partial V} \Delta V + \dots \quad (1)$$

с точностью до членов первого порядка по ΔV . В рамках элементарной механики (рис. 7.2) давление p_l на систему в состоянии

^{*}) Другая формулировка определения обратимости гласит: обратимым называется процесс, который осуществляется таким образом, что при изменении направления процесса на обратное как система, так и ее ближайшее окружение могут быть возвращены в их начальные конфигурации без какого-либо изменения в остальной части Вселенной.

^{**}) Так, свободная частица (см. рис. 7.1) в состоянии с $n_x = 1$, $n_y = 2$, $n_z = 3$ останется в том же состоянии в течение всего времени изменения объема.

с энергией ϵ_l , занимающую объем V , равно

$$p_l = - \frac{\partial \epsilon_l}{\partial V}. \quad (2)$$

Если нас интересует сила F_l , действующая на поршень, то

$$F_l = - \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x}, \quad (3)$$

где x — перемещение поршня. Частная производная берется при постоянном числе частиц. Соотношение (2) выражает закон сохранения энергии, так как $-p_l dV$ — это работа, производимая

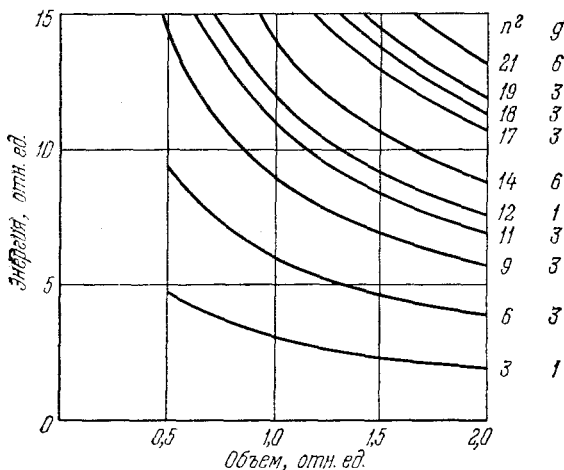


Рис. 7.1. Зависимость энергии от объема.

На рисунке приведены графики зависимости от объема энергетических уровней свободной частицы, заключенной в кубе. Как и на рис. 1.2, для кривых указаны величины $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, а также степени вырождения. Здесь имеется в виду изотропное изменение объема: куб остается кубом.

над системой при изменении объема на dV , а $d\epsilon_l$ — изменение энергии системы.

Теперь мы можем переписать (1) в виде

$$\epsilon_l(V + \Delta V) \approx \epsilon_l(V) - p_l \Delta V; \quad (4)$$

таким образом, увеличение объема на ΔV уменьшает энергию l -го состояния на величину произведения давления на изменение объема. Усредняя ϵ_l и p_l в (4) по всем системам в ансамбле, получаем с точностью до членов первого порядка по ΔV .

$$U(V + \Delta V) \approx U(V) - p \Delta V = U(V) + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, N} \Delta V. \quad (5)$$

Отсюда находим окончательно

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, N}. \quad (6)$$

Флуктуации давления в макроскопической системе очень незначительны (см. ниже гл. 11). Их можно заметить только в результате очень тонких экспериментов обычно в малых системах.

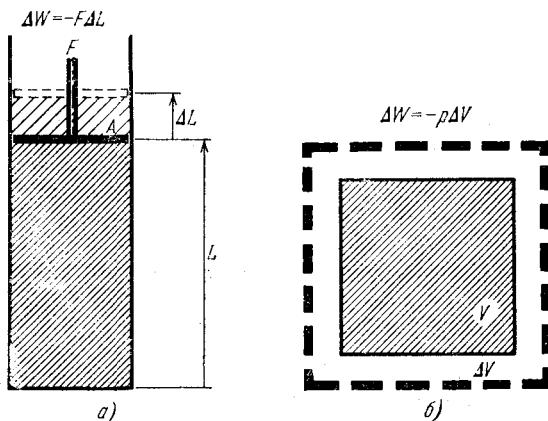


Рис. 7.2. К вопросу о работе, совершаемой при изменении объема.

a—при перемещении поршня на расстояние ΔL навстречу внешней силе $|F|$ газ совершает над внешним миром работу $|F| \Delta L$. Работа, совершаемая над газом, равна работе, совершаемой газом и взятой со знаком минус, т. е.

$$\Delta W = -|F| \Delta L.$$

Изменение объема равно $\Delta V = A \Delta L$, где A —площадь поршня. Таким образом,

$$\Delta W = -(|F|/A) \Delta V = -p \Delta V,$$

где $p = |F|/A$ —давление. *б*—при увеличении объема на ΔV в случае однородного гидростатического давления p работа, совершаемая над газом, равна $\Delta W = -p \Delta V$, как и в случае *a*.

При постоянном числе частиц энтропия зависит от энергии и объема, т. е.

$$\sigma = \sigma(U, V), \quad (7)$$

а дифференциал *) энтропии имеет вид

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U dV. \quad (8)$$

В процессе, происходящем при постоянной энтропии, $d\sigma = 0$; разделив (8) на dV , получаем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\sigma = 0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U. \quad (9)$$

*) Это разложение является обобщением разложения функции $f(x)$ в ряд на случай функции двух переменных $f(x, y)$.

Используя соотношение (6) и определение τ , имеем

$$0 = \frac{(-p)}{\tau} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U, \quad (10)$$

откуда

$$\boxed{\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{N, U}} \quad (11)$$

Последнее выражение связывает давление с зависимостью энтропии от объема. Полученный результат вытекает из закона сохранения энергии.

Задача 7.1. Равновесие при механическом контакте. По определению две системы находятся в механическом контакте, если при изменении их объемов V_1, V_2 выполняется ограничение $V_1 + V_2 = V$, где V — константа. Показать, что при равновесии для двух систем, находящихся в тепловом и механическом контакте, $p_1 = p_2$.

Термодинамическое тождество

Рассмотрим дифференциал энтропии

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} dN + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, N} dV. \quad (12)$$

Используя определения μ и τ , а также выражение (11) для p , перепишем последнее соотношение в виде

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU - \frac{\mu}{\tau} dN + \frac{p}{\tau} dV. \quad (13)$$

Умножая обе части этого равенства на τ , получаем *термодинамическое тождество* *)

$$\boxed{\tau d\sigma = dU - \mu dN + p dV,} \quad (14)$$

или в привычных переменных

$$T dS = dU - \mu dN + p dV. \quad (15)$$

Это соотношение справедливо только для обратимых изменений, так как (11) выполняется только для обратимых процессов.

При записи термодинамического тождества мы использовали в качестве переменных давление и объем; так, $-pdV$ есть работа, производимая над системой. Существует много других внешних воздействий, способных совершать работу над системой, например, сжатие кристалла. Оно выражается с помощью шести

*) Соотношение (14) часто называют вторым законом термодинамики, но при нашем подходе это название лучше оставить для закона возрастания энтропии (см. гл. 4).

независимых компонент напряжения [23]. Самое общее выражение для работы, совершаемой над упругим кристаллом, содержит 21 член вместо одного-единственного $-pdV$ для случая жидкости или газа.

Особо важное значение имеют для физики твердого тела и для физики низких температур процессы, в которых работа над системой совершается внешними электрическим или магнитным полями. Мы рассмотрим такие процессы в гл. 22 и 23. Пока же проще работу, совершаемую над системой, представлять в виде $-pdV$. Перейдем, однако, к более общей форме соотношения (14).

Обозначим через X_v обобщенную силу, определяемую как

$$-\frac{X_v}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_v} \right)_{U, \mu, N}, \quad (16)$$

где x_v — одна из обобщенных координат. Тогда термодинамическое тождество запишется в виде

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN - \sum_v X_v dx_v. \quad (17)$$

Для давления и объема обобщенная сила *) и обобщенная координата имеют вид

$$X \equiv -p; \quad x \equiv V. \quad (18)$$

Для растянутого линейного полимера (т.е. для полимерной цепи, см. Приложение I)

$$X = f; \quad dx = dl, \quad (19)$$

где f — сила, приложенная к одному концу цепи, а l — удлинение цепи. В случае обратимого процесса имеем

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN - f dl. \quad (20)$$

Пример. Соотношение Максвелла. Термодинамическое тождество можно переписать в виде

$$dU = \tau d\sigma + \mu dN - p dV, \quad (21a)$$

что эквивалентно соотношению

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{N, V} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\sigma, V} dN + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, N} dV. \quad (21b)$$

*) Знак минус при давлении появляется вследствие существующей договоренности на этот счет, в частности, когда речь идет о газе. Давление всегда считается положительным, когда ограничивающие стенки *сжимают* тело или среду. В случае силы договоренность иная: положительная сила *тянет* тело, т.е. направлена через границу тела наружу. Поэтому внешняя сила, приложенная к единичной поверхности границы газа, противоположна по знаку давлению газа.

Сравнивая его с (21а), получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N, V} = \tau; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma, V} = \mu; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma, N} = -p. \quad (22)$$

Так как $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \sigma} = \frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}$, то отсюда легко получить соотношение

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_{\sigma, N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{V, N}. \quad (23)$$

Это равенство относится к группе соотношений, известных как соотношения Максвелла. Другие соотношения Максвелла приводятся в гл. 18 и 19.

Тепло

Что такое тепло и что такое работа? Рассмотрим систему, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром. Мы можем произвести в системе такие изменения, что работа, совершенная над системой внешними силами, не будет равна возрастанию энергии системы. При постоянном числе частиц разность между изменением энергии dU и внешней работой DW , произведенной над системой, есть количество тепла DQ , переданное системе при бесконечно малом изменении

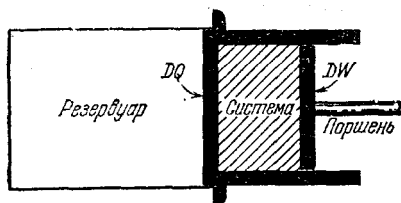


Рис. 7.3. Передача энергии системе.

Энергия, передаваемая системе в результате теплового контакта с резервуаром, называется *теплом*; энергия, передаваемая посредством перемещения поршня, называется *работой*.

закон. (Сводка законов термодинамики приводится в конце настоящей главы.)

Тепло сообщается системе в результате передачи энергии посредством теплового контакта между системой и резервуаром (рис. 7.3). Иными словами, *теплом называется энергия, переданная системе посредством теплового контакта с резервуаром. Энергия, переданная системе другими способами, называется работой*. Если система не находится в тепловом контакте с резервуаром, то никакого тепла она не получает. Энергия изолированной системы меняется только при совершении внешней работы, например, при перемещении поршня.

Символы DQ и DW имеют следующий смысл:

$$DQ \equiv \text{количество получаемого системой тепла}; \quad (26)$$

$$DW \equiv \text{величина работы, произведенной над системой}. \quad (27)$$

Мы используем букву D для обозначения бесконечно малого изменения тогда, когда речь не идет об изменении какой-либо хорошо определенной физической характеристики системы. Изменения энергии U , энтропии σ или объема V касаются хорошо определенных физических характеристик системы, и мы пишем для соответствующих дифференциалов dU , $d\sigma$ или dV . Но система не обладает такими характеристиками, как количество тепла или количество работы, и поэтому вместо dQ и dW используются обозначения DQ и DW .

Здесь понятие «хорошо определенная» характеристика имеет специфический и очень важный смысл: всякая величина A хорошо определена (и ее можно назвать *функцией состояния*) тогда и только тогда, когда две системы, физически одинаковые по всем своим макроскопическим свойствам, имеют одно и то же значение величины A . Величины W и Q не удовлетворяют этому условию.

До сих пор мы считали число частиц в системе постоянным. Если теперь добавить к системе dN частиц из резервуара с химическим потенциалом μ , то энергия системы увеличится на μdN , так как каждая частица вносит свой химический потенциал μ в эту энергию. Будем называть μdN *химической работой* DW_x , произведенной над системой.

Объединяя (14) и (25), получаем для обратимого процесса

$$dU = \tau d\sigma + \mu dN - p dV = DQ + DW_x + DW. \quad (28)$$

Изменение внутренней энергии системы равно сумме трех вкладов:

$\tau d\sigma$ — вклад, обусловленный передачей энергии посредством теплового контакта с резервуаром;

μdN — вклад, обусловленный переходом частиц из резервуара;

$- p dV$ — вклад, обусловленный работой, произведенной поршнем над системой.

Для обратимых изменений можно составить следующую таблицу:

Тепло, переданное системе,

$$DQ = \tau d\sigma,$$

Химическая работа, произведенная над системой,

$$DW_x = \mu dN,$$

Механическая работа, произведенная над системой,

$$DW = - p dV.$$

Вопрос о работе, совершаемой электрическим и магнитным полями, рассматривается в гл. 22 и 23 (см. (22.10), (22.15), (23.1) и (23.2)).

В качестве примера получения тепла и совершения работы мы рассмотрим расширение газа при постоянной температуре

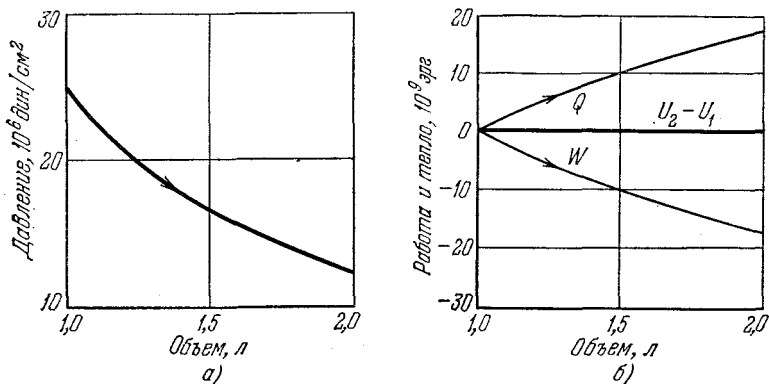


Рис. 7.4. Тепловое расширение идеального газа.

a — зависимость давления от объема при изотермическом расширении 1 моля ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) идеального газа с температурой 300 К; *б* — тепло, передаваемое системе, и работа, совершаемая над ней, при изотермическом обратимом расширении 1 моля идеального газа с температурой 300 К. Изменение внутренней энергии идеального газа равно нулю. Для получения числовых значений использованы соотношения, приведенные в гл. 11 и 12:

$$Q = \tau \Delta s = Nk_{\text{Б}}T \ln(V_2/V_1); \quad W = - \int p dV = - Nk_{\text{Б}}T \ln(V_2/V_1); \quad U_2 - U_1 = Q + W = 0.$$

(рис. 7.4). В этом процессе тепло передается системе от резервуара, а работа совершается системой над поршнем. Кривые на рис. 7.4 построены по результатам, полученным в гл. 11 и 12.

Необратимые процессы

Какие из полученных выше результатов останутся справедливыми, если изменения в системе будут совершаться не посредством обратимых процессов, а путем необратимых процессов? Допустим, например, что газ расширяется в вакуум (рис. 7.5). Такой процесс необратим, в отличие от обратимого расширения, при котором газ совершает работу над поршнем. Количественно оба процесса анализируются в гл. 12.

Можно в самом общем случае доказать, что производимая над системой работа всегда больше в случае необратимого процесса, чем в случае обратимого, т. е.

$$W(\text{необр.}) > W(\text{обр.}). \quad (30)$$

Это неравенство возникает по одной из двух причин:

а. Необратимость процесса обусловлена диссипативными процессами, и для преодоления диссипации требуется добавочная работа.

б. Процесс необратим из-за того, что он осуществляется в устройстве, которое не позволяет системе совершить работу. Проиллюстрируем эти положения на примере.

Рассмотрим обратимое расширение газа при постоянной температуре от объема V_1 до объема V_2 . Производимая над системой работа равна

$$W (\text{обр.}) = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (31)$$

и эта величина отрицательна, так как V_2 больше V_1 . Расширение газа в вакуум необратимо. Производимая при этом работа равна нулю, так как устройство, изображенное на рис. 7.5, не дает возможности системе совершить работу (отсутствует поршень), т. е.

$$W (\text{необр.}) = 0. \quad (32)$$

Уравнения (31) и (32) удовлетворяют неравенству (30).

При постоянном числе частиц как для обратимого процесса, так и для необратимого мы всегда имеем в соответствии с законом сохранения энергии

$$dU = DQ + DW. \quad (33)$$

Для газа или жидкости неравенство (30) можно записать в виде

$$DW (\text{необр.}) > - p dV, \quad (34)$$

и поэтому из (33) следует

$$DQ (\text{необр.}) < \tau d\sigma, \quad (35)$$

так как левые и правые части (34) и (35) должны в сумме давать dU — разность между энергиями начальной и конечной конфигураций системы.

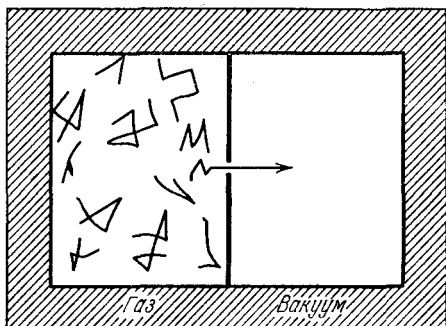


Рис. 7.5. Расширение газа в вакуум. Этот процесс необратим: молекулы, уже попавшие в вакуум, не вернуться к своей первоначальной конфигурации в исходный сосуд с газом. Такое расширение не является квазистатическим, так как сразу после открывания отверстия молекулы оказываются не в равновесной конфигурации в новой большой системе, а в существенно неравновесной конфигурации, когда почти все молекулы еще находятся в левой стороне новой объединенной системы.

Из (35) получаем

$$\begin{array}{l} \tau d\sigma > DQ \text{ для необратимого процесса,} \\ \tau d\sigma = DQ \text{ для обратимого процесса.} \end{array} \quad (36)$$

Тепло и работа при фиксированном числе частиц

Различие между теплом и работой полезно рассмотреть и с другой точки зрения. Рассмотрим систему с постоянным числом частиц, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром при температуре τ . Равновесное значение энергии системы равно

$$U = \sum_l \epsilon_l P_l, \quad (37)$$

где P_l — вероятность того, что система находится в l -м состоянии. Значение P_l определяется фактором Больцмана.

При бесконечно малом изменении какого-либо внешнего параметра, характеризующего систему (например, объема), выполняется соотношение

$$dU = \underbrace{\sum_l \epsilon_l dP_l}_{\tau d\sigma} + \underbrace{\sum_l P_l d\epsilon_l}_{-p dV}. \quad (38)$$

Один вклад в dU обусловлен изменением вероятностей P_l , другой — изменением энергии ϵ_l . Первый вклад — тепло, второй — работа. Член $\sum P_l d\epsilon_l$ согласуется с нашим результатом (5) для механической работы, производимой над системой. Следовательно, член $\sum \epsilon_l dP_l$ должен отождествляться с $\tau d\sigma$ в (28).

Пример. Определение энтропии по Больцману. Взяв логарифм от фактора Больцмана

$$P_l = \frac{\exp(-\epsilon_l/\tau)}{Z}, \quad (39)$$

получим

$$\ln P_l = -\frac{\epsilon_l}{\tau} - \ln Z, \quad (40)$$

$$\epsilon_l = -\tau(\ln P_l + \ln Z) \quad (41)$$

Соотношение между ϵ_l и P_l справедливо только, если система находится в равновесии. Если мы хотим использовать соотношение (41) для описания изменений в системе, то они должны быть обратимыми.

Из (38) и (41) находим

$$\tau d\sigma = \sum_l \epsilon_l dP_l = -\tau \sum_l (\ln P_l) dP_l - \tau \ln Z \sum_l dP_l. \quad (42)$$

Но вероятности нормированы к единице, т. е. $\sum P_l \equiv 1$ и поэтому $\sum dP_l = 0$. Заметим далее, что

$$d \sum_l (P_l \ln P_l) = \sum_l (\ln P_l) dP_l + \sum_l dP_l = \sum_l (\ln P_l) dP_l \quad (43)$$

и поэтому (42) можно переписать в виде

$$\tau d\sigma = \sum_l \epsilon_l dP_l = \tau d \left(- \sum_l P_l \ln P_l \right). \quad (44)$$

Изменение энтропии (42) можно теперь записать следующим образом:

$$d\sigma = d \left(- \sum_l P_l \ln P_l \right); \quad (45)$$

сделав еще один шаг, получаем для энтропии

$$\sigma = - \sum_l P_l \ln P_l. \quad (46)$$

Если известно, что система находится в невырожденном основном состоянии, то $P_0 = 1$, а все остальные значения P равны нулю. Поэтому $\sigma = -1 \ln 1 = 0$. Отсюда следует, что при переходе от (45) к (46) не появляется никакой добавочной константы.

Это соотношение называется *определением энтропии по Больцману* *). Мы получили его на основе положений, вытекающих из определения энтропии $\sigma = \ln g$ в гл. 4. Определение в форме (46) часто оказывается очень полезным.

Соотношение (46) можно применить к замкнутой системе (U постоянно, N постоянно). В случае замкнутой системы, обладающей g допустимыми состояниями, для каждого из них справедливо

$$P_l = 1/g. \quad (47)$$

Таким образом,

$$- P_l \ln P_l = - \frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} = - \frac{1}{g} (\ln 1 - \ln g) = \frac{1}{g} \ln g. \quad (48)$$

так как $\ln 1 = 0$. Поскольку имеется g членов, равных по величине, то (46) принимает вид

$$\sigma = g \frac{1}{g} \ln g = \ln g \quad (49)$$

что совпадает с нашим первоначальным определением.

Для системы, находящейся и в тепловом, и в диффузионном контакте с резервуаром, нетрудно получить

$$\sigma = - \sum_N \sum_l P(N, l) \ln P(N, l). \quad (50)$$

если с соответствующими изменениями повторить вывод (46).

Задача 7.2. Энтропия при постоянных τ и N . Рассмотрим систему с постоянным числом частиц, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром с температурой τ .

*) Иногда используется название энтропии Гиббса.

а. С помощью (46) и (6.36) показать, что

$$\sigma = \frac{U}{\tau} + \ln Z = \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \ln Z). \quad (51)$$

Последнее выражение представляет собой очень полезную форму записи энтропии, так как в нее входит только τ , а U отсутствует.

Разрешив соотношение (51) для энтропии относительно статистической суммы, получим

$$Z = \exp [-(U - \tau\sigma)/\tau] = \exp (-F/\tau), \quad (52)$$

где введено обозначение

$$F \equiv U - \tau\sigma. \quad (53)$$

Эта величина называется *свободной энергией* системы; она будет обсуждаться в гл. 18.

б. Пользуясь термодинамическим тождеством, показать, что

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tau} + \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{\tau}. \quad (53a)$$

Из определения свободной энергии $F \equiv U - \tau\sigma$ следует, что

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau}, \quad (53b)$$

и, значит, свободная энергия играет роль эффективной энергии при изотермическом изменении объема. Этот результат существенно отличается от (6), где производная бралась при постоянной энтропии. Два слагаемых в правой части (53a) представляют вклады энергии и энтропии в давление. Вклад энергии $-(\partial U/\partial V)_{\tau}$ преобладает в кристаллах, а вклад энтропии $\tau(\partial\sigma/\partial V)_{\tau}$ — в газах и в эластичных полимерах (резине). Наличие энтропийного вклада подтверждает важность энтропии — наивное представление о том, что $\partial U/\partial V$ несет всю информацию о давлении, отнюдь не соответствует действительности в случае процесса при постоянной температуре.

Задача 7.3*). *Экстремальное свойство энтропии.* Мы знаем, что энтропия замкнутой системы максимальна, когда величины P_i для всех допустимых состояний одинаковы.

а. Для системы, находящейся в тепловом контакте с резервуаром, найти такой вид P_i , при котором энтропия, определенная по Больцману, была бы экстремальна. Экстремум удовлетворяет ограничениям

$$\sum P_i = 1; \quad \sum \varepsilon_i P_i = U.$$

Ответ записывается следующим образом:

$$P_i = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_m \exp(-\beta \varepsilon_m)}.$$

б. Используя результат для P_i , найти σ и показать, что $\beta = (\partial\sigma/\partial U)_N$, так что величину β можно считать совпадающей с $1/\tau$.

) Эта задача требует знания математического метода множителей Лагранжа (см., например, [24]).

Получение термодинамических соотношений

На протяжении всей книги мы будем использовать соотношения между частными производными термодинамических величин. Получение таких соотношений напоминает приятную игру, и многие из них полезны при нахождении интересующих нас величин из величин, легко поддающихся измерению. Допустим, что нам известен объем как функция давления и температуры:

$$V = V(p, \tau). \quad (54)$$

Тогда

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\tau} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p d\tau. \quad (55)$$

Рассмотрим изменения, происходящие при постоянном объеме. В этом случае $dV = 0$, и (55) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\tau} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_V \quad (56)$$

или в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\tau} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V. \quad (57)$$

Разделив (56) на (57), находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V = \frac{1}{(\partial \tau / \partial p)_V} \quad (58)$$

Допустим, что нас интересует $(\partial V / \partial p)_{\sigma}$. Из выражения (55) получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\tau} + \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_{\sigma}. \quad (59)$$

Мы отложим до гл. 19 вывод соотношения между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме.

Задача 7.4. Зависимость энтропии от температуры. Используя соотношение

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_N dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_U dN \quad (60)$$

и неравенство (4.28), показать, что

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_N > 0 \quad \text{для положительных } \tau; \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_N < 0 \quad \text{для отрицательных } \tau. \quad (62)$$

Задача 7.5. Экспериментальное определение энтропии. Как определить энтропию твердого тела при комнатной температуре? Какие величины следовало бы измерять экспериментально? Какие приборы понадобились бы для этого? Как нужно определять энергию твердого тела при комнатной температуре, считая, что $U = 0$ при абсолютном нуле температур?

Задача 7.6. *Эластичность полимеров* [25, 26, 27*]. Термодинамическое тождество для одномерной системы имеет вид (см. (20))

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN - f dl \quad (63)$$

где f — внешняя сила, приложенная к цепи, а dl — растяжение цепи. Образуя по аналогии с (11) производную, найдем

$$-\frac{f}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_{U, N}. \quad (64)$$

Рассмотрим полимерную цепь из N звеньев с длиной ρ каждое, причем каждое звено с равной вероятностью может быть направлено вправо или влево. Число расположений, которые приводят к результирующей (по прямой) длине $l = 2|m|\rho$, найденное при помощи производящей функции (I.3), равно

$$g(N, m) = \frac{2N!}{(1/2 N + m)!(1/2 N - m)!}; \quad (65)$$

это выражение совпадает с (2.12), но только при положительном m .

а. Показать, что для $|m| \ll N$

$$\sigma(l) = \ln g(N, 0) - l^2/2N\rho^2. \quad (66)$$

б. Показать, что при длине цепи l сила равна

$$f = \frac{l\tau}{N\rho^2}. \quad (67)$$

Заметим, что эта сила пропорциональна температуре. Сила возникает из-за того, что полимер стремится свернуться: энтропия беспорядочного клубка больше, чем растянутой конфигурации. Нагревание резиновой полоски (например, пламенем спички) приводит к ее сокращению; нагревание стальной проволоки заставляет ее удлиняться.

Сводка законов термодинамики

Термодинамика часто изучается как дедуктивный предмет без использования статистического определения энтропии, приведенного в гл. 4 (см. (4.18)). При таком ее изучении вводится ряд постулатов, которые называются законами классической термодинамики.

Нулевой закон. Если две системы находятся в тепловом равновесии с третьей системой, то они должны быть в тепловом равновесии друг с другом.

Первый закон. Энергия сохраняется; тепло — это особая форма энергии.

Второй закон. Если в некоторый момент времени замкнутая система находится в какой-либо макроскопической конфигурации, отличной от равновесной, то наиболее вероятным следствием этого будет монотонное возрастание энтропии системы в последующие моменты времени.

Существует много форм второго закона [23, 28]. Мы сформулировали его в форме, наиболее близкой современному подходу.

Одна из важных формулировок второго закона — постулат Кельвина, подчеркивающий ограниченность возможности превращения тепла в работу: невозможно построить такую циклически работающую машину, единственным результатом действия которой было бы извлечение тепла из резервуара и совершение равного ему количества механической работы.

Третий закон. Энтропия системы обладает таким свойством, что $\sigma \rightarrow \sigma_0$ при $\tau \rightarrow 0$, где σ_0 — постоянная, не зависящая от характера внешних воздействий на систему.

Эти законы играют следующую роль в статистической термодинамике.

а. Нулевой закон служит основой определения температуры.

б. Первый закон утверждает сохранение энергии.

в. Второй закон остается неким правдоподобным постулатом, но таким, который соответствует действительности и подтверждается всеми нашими повседневными наблюдениями.

г. Третий закон не имеет существенного значения. Он указывает на характер вырождения основного состояния.

Статистическая формулировка термодинамики покоится на следующих предположениях.

а. Все допустимые состояния замкнутой системы реализуются с равной вероятностью.

б. Средние физических величин по ансамблю равны равновесным значениям этих величин.

в. Для достаточно большой системы среднее значение какой-либо величины можно заменить ее значением в системе с наиболее вероятной конфигурацией. Это предположение удобно, но несущественно: для небольших систем мы всегда можем вычислить сами средние. Резервуар всегда считается макроскопическим.

г. Закон возрастания энтропии (второй закон).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

В этой главе мы обсудим определение общепринятой шкалы абсолютной температуры, которую называют шкалой Кельвина [29, 30]. Температура, определенная по этой шкале, измеряется в градусах Кельвина или в кельвинах, которые согласно ГОСТу обозначаются через K . Выясним связь температуры T по шкале Кельвина с фундаментальной температурой τ , определенной в гл. 4 как

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, N}.$$

Цикл Карно и термодинамическая температура

На первый взгляд излагаемое ниже определение шкалы Кельвина может показаться читателю довольно странным, так как для этой цели привлекается мысленный эксперимент. В действительности же для определения температуры никогда не прибегают к такому способу, но используют методы, эквивалентные ему в термодинамическом смысле.

Рассмотрим некоторое фиксированное количество жидкости или газа, принимающее участие в замкнутом цикле обратимых операций (рис. 8.1). Такой цикл называют *циклом Карно* и используют для определения термодинамической температурной шкалы Кельвина. Характерная черта цикла Карно, которая делает его удобным для этой цели, заключается в том, что изменения энергии происходят только при двух температурах. По аналогии с соотношением $DQ = \tau d\sigma$ предположим, что при обратимом процессе для температуры Кельвина T справедливо соотношение $DQ = k_B T d\sigma$, где k_B — константа, которую предстоит определить, и σ — энтропия. Мы определяем общепринятую энтропию S как $S = k_B \sigma$ и, следовательно, $DQ = T dS$.

Перечислим этапы цикла Карно:

- 1 → 2 Изотермическое расширение при температуре T_h . Из резервуара в систему переходит тепло Q_h , и энтропия при этом изменяется на $\int_1^2 dS = Q_h/T_h$, причем Q_h положительно.

- 2 → 3 Расширение при постоянной энтропии.
 3 → 4 Изотермическое сжатие при температуре T_c . Тепло переходит из системы в резервуар. Изменение энтропии системы равно $\int_3^4 dS = Q_c/T_c$, причем Q_c отрицательно.
 4 → 1 Сжатие при постоянной энтропии к первоначальному состоянию 1.

Этим завершается один оборот цикла Карно.

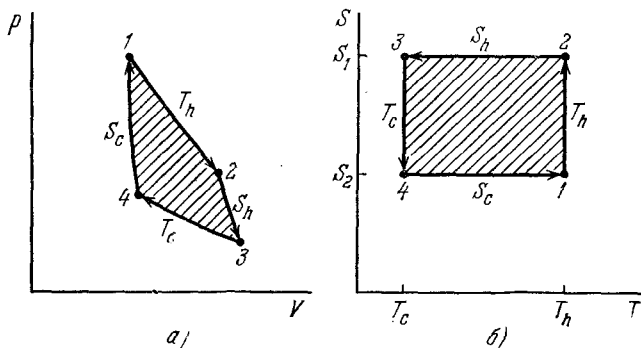


Рис. 8.1. Цикл Карно, изображенный посредством зависимости давления от объема (а) и зависимости энтропии от температуры (б).

Цикл Карно, определенный вертикальными и горизонтальными участками, применим к любому рабочему веществу. Отметим, что на участке 3-4 энтропия уменьшается. Не существует закона, который запрещал бы уменьшение энтропии незамкнутой системы. Чтобы добиться уменьшения энтропии на участке 3-4, мы должны совершить работу над системой. Направление прохождения цикла определяет, имеем ли мы дело с тепловой машиной или с холодильником. Указанное направление обхода соответствует *тепловой машине*: поглощается какое-то количество тепла при температуре T_h , и в конечном счете совершается некоторая механическая работа. Меньшее количество тепла отдается при более низкой температуре T_c . При обращении направления цикла мы имеем дело с *холодильником*: система извлекает тепло из резервуара с низкой температурой и передает большее количество тепла резервуару с высокой температурой. Чтобы обеспечить избыточное тепло, отдаваемое при температуре T_h , необходимо совершить над холодильником механическую работу.

Суммарное изменение энтропии при однократном прохождении системой всего цикла равно нулю, так как система возвращается к своей исходной конфигурации 1. Температура, давление и объем также принимают свои исходные значения. Итак,

$$\oint dS = \int_1^2 dS + \int_3^4 dS = 0. \quad (1)$$

Отметим, что на участках с постоянной энтропией 2 → 3 или 4 → 1 никакого изменения энтропии не происходит. Если цикл осуществляется обратимо, то (1) эквивалентно соотношению

$$Q_h/T_h + Q_c/T_c = 0, \quad (2)$$

так как

$$Q_h = T_h(S_2 - S_1) = T_h(S_h - S_c); \quad Q_c = T_c(S_4 - S_3) = T_c(S_c - S_h), \quad (3)$$

где Q_h — положительная величина, а Q_c — отрицательная. Энтропии S_h и S_c определяются с помощью рис. 8.1.

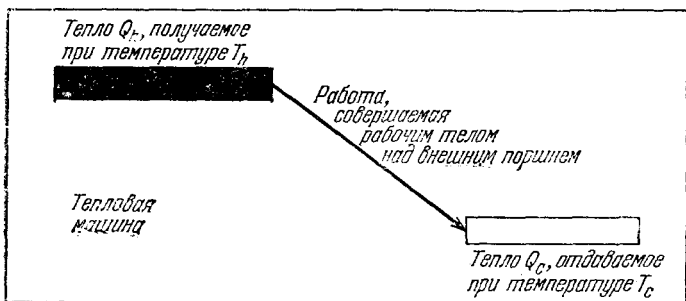


Рис. 8.2. Прохождение цикла Карно при работе системы в качестве тепловой машины.

Сгорание топлива в тепловой машине ведет к передаче тепла рабочему веществу, которое расширяется при высокой температуре T_h . Затем рабочее вещество совершает работу, расширяясь при постоянной энтропии, и при этом охлаждается. При более низкой температуре T_c тепло Q_c отдается резервуару.

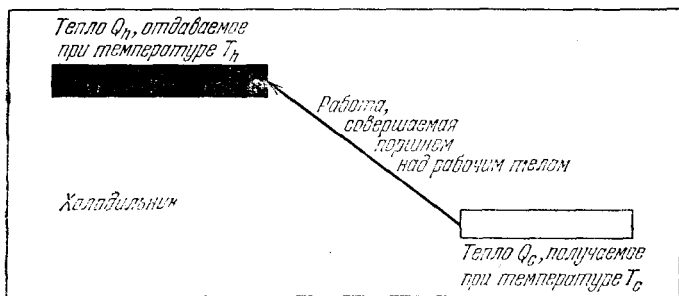


Рис. 8.3. Прохождение цикла Карно при работе системы в качестве холодильника.

В холодильнике рабочее вещество забирает тепло Q_c из резервуара при температуре T_c . Внешнее устройство совершает механическую работу над рабочим веществом, и в процессе изотермического расширения при более высокой температуре T_h освобождается тепло Q_h .

Работа системы по циклу Карно в режиме тепловой машины и в режиме холодильника отражена на рис. 8.2 и 8.3. Единственное различие заключается в направлении прохождения цикла

$$\frac{T_h}{T_c} = \frac{|Q_h|}{|Q_c|} \quad (4)$$

Это соотношение используется для определения *термодинамической температурной шкалы*, не зависящей от свойств того или иного рабочего вещества, участвующего в цикле Карно. Количество тепла Q_h , Q_c доступны прямому экспериментальному измерению. Цикл Карно проходит в четыре этапа (два с $\Delta T = 0$ и два с $\Delta S = 0$), и так как его определение не зависит от того, имеем ли мы дело с газом или жидкостью, то цикл Карно дает отличную возможность найти отношение любых двух термодинамических температур. Для получения абсолютной температуры T_c нужно лишь связать значение T_h с какой-либо легко устанавливаемой фиксированной температурой.

Задача 8.1. К. п. д. цикла Карно. Известно, что интеграл $\oint p dV$, где обход совершается по часовой стрелке, равен работе, совершаемой тепловой машиной.

а. Показать, что работа, совершаемая тепловой машиной, которая работает по циклу Карно, равна

$$|W| = \oint p dV = Q_h (1 - T_c/T_h). \quad (5)$$

Доля тепла, отобранного от резервуара, которую можно превратить в работу, называется *коэффициентом полезного действия* (к. п. д.). Для тепловой машины Карно к. п. д. равен

$$\frac{|W|}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \quad (5)$$

Можно показать ^{*}), что к. п. д. машины Карно является максимальным для циклического процесса, при котором тепло превращается во внешнюю работу, если предположить, что мы отбираем тепло Q_c от системы при температуре T_c .

б. Показать, что для холодильника Карно отношение тепла, извлекаемого из окружения, к работе, совершаемой холодильником, равно

$$\frac{Q_c}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}. \quad (7)$$

Отношение Q_c/W определяет эффективность работы машины в качестве холодильника.

в. Заметим, что для холодильника Карно коэффициент (7) может быть больше единицы. Почему это не нарушает закона сохранения энергии?

^{*}) Рассмотрим на плоскости $T-S$ график цикла любой другой тепловой машины. Такой график можно представить в виде набора прямоугольных циклов Карно (см. рис. 8.1, б). Каждый прямоугольник, который «получает» тепло при температуре меньше T_h или отдает его при температуре больше T_c , имеет к. п. д. меньше, чем (6). Максимальный к. п. д. будет лишь в цикле, проходящем только при температурах T_h и T_c , т. е. в цикле Карно.

Шкала Кельвина

Абсолютная термодинамическая шкала температуры, или шкала Кельвина, использует с 1954 г. в качестве основной фиксированной точки тройную точку воды *) (рис. 8.4), приписывая ей температуру, в точности равную 273,16 К. Все температуры в данной книге, обозначаемые просто «град», или К, измеряются в градусах Кельвина.

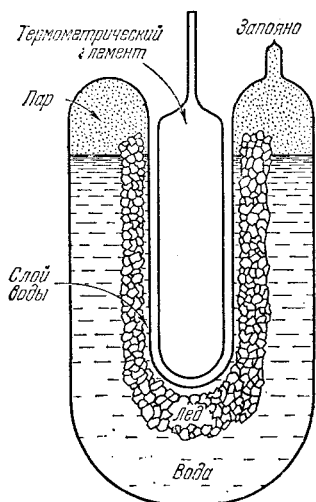


Рис. 8.4. Схема установки для определения тройной точки воды [10].

Специальный элемент для поддержания такой температуры термометра, при которой в равновесии существуют лед, вода и водяной пар. Эта температура равна 273,16 К.

Международная практическая шкала температур отлична от термодинамической шкалы. При ее введении преследовалась цель создания такой шкалы, которая с достаточной точностью удовлетворяла бы практическим запросам научных и промышленных лабораторий. Она основывается на шести фиксированных и воспроизводимых равновесных температурах при давлении в одну стандартную атмосферу:

0 °C	точка замерзания воды (лед и насыщенная воздухом вода)
100 °C	жидкая вода и ее пар
—182,970 °C	точка кипения кислорода
444,600 °C	точка кипения серы
960,8 °C	точка замерзания серебра
1063,0 °C	точка замерзания золота.

Связь между T и t

Как установить связь между известным значением температуры Кельвина T и соответствующим значением температуры t ?

*) Тройная точка воды определяет единственную температуру и единственное давление, при которых сосуществуют вода, лед и водяные пары (см. ниже, гл. 20).

Температура Кельвина может быть определена с помощью машины Карно, один из резервуаров которой имеет температуру T , а другой — температуру тройной точки воды. Фундаментальная температура воды τ определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N, V}, \quad (8)$$

где для замкнутой системы $\sigma = \ln g$.

Вспомним прежде всего, что эти две шкалы прямо пропорциональны друг другу, так как в гл. 7 было показано, что в обратимом процессе для τ выполняется соотношение $DQ = \tau d\sigma$, а T по предположению удовлетворяет равенству $DQ = k_B T d\sigma$, где k_B — константа, подлежащая определению. Итак,

$$\tau = k_B T. \quad (9)$$

Константа k_B называется *постоянной Больцмана*.

Предполагаемая форма связи между DQ и T эквивалентна определению T в терминах цикла Карно. При помощи цикла Карно можно определить T без точного определения $d\sigma$.

Экспериментальное определение связи между T и τ можно осуществить с помощью любой системы, позволяющей измерить τ при известной температуре T . К таким системам относятся, в частности, следующие:

а. Идеальный газ из N атомов, для которого (см. гл. 11)

$$pV = N\tau, \quad (10)$$

где p , V и N можно измерить. Для реального (неидеального) газа в идеальный закон (10) необходимо ввести малые поправки, которые можно определить в независимых экспериментах.

б. Для системы, находящейся в тепловом контакте с резервуаром, отношение вероятностей заселенности двух состояний 1 и 2 равно

$$\frac{P_1}{P_2} = \exp [-(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\tau]. \quad (11)$$

Для парамагнитных систем P_1 и P_2 можно определить путем измерения магнитного момента системы, а $\epsilon_1 - \epsilon_2$ можно измерить методами радиоспектроскопии. Тогда из (11) легко найти τ . Возможны различные видоизменения указанного метода.

Метод а используется на практике для определения постоянной Больцмана. Современное экспериментальное значение ее равно *) [31]

$$k_B = 1,38054 (\pm 6) \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1} = 1,38054 (\pm 6) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (12)$$

) По последним данным, $k_B = 1,380662(44) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ (см. [32, 33]).

Общепринятая энтропия определяется так, что при квазистатическом процессе с постоянным N

$$DQ = T dS. \quad (13)$$

Но по определению T

$$DQ = \tau d\sigma = k_B T d\sigma, \quad (14)$$

откуда

$$S = k_B \sigma. \quad (15)$$

Это соотношение связывает общепринятую энтропию S с фундаментальной энтропией σ .

Краткий обзор различных методов измерения температуры

Методы, используемые в лаборатории для практического измерения температуры и калибровки приборов, обсуждаются в соответствующих справочных пособиях. Ниже мы приводим некоторые применяемые чаще всего методы. Под точностью здесь понимается та точность, с которой можно приписать абсолютную температуру результату измерения, выполненного с помощью термометра, прокалиброванного по некоему исходному стандарту.

Метод измерения температур	Рабочий температурный интервал, К	Точность, К
Магнитная восприимчивость цериево-магниевого нитрата [34]	0,002—1	
Газ постоянного объема	He ³ 0,2—3,3	±0,002
	He ⁴ 0,8—5,4	±0,002
Газовый манометр	He ³ 0,3—3,2	±0,01
	He ⁴ 1—4,2	±0,01
Графитовое сопротивление	0,1—10	±0,01
Германиевое сопротивление	0,3—20	±0,0001
	(можно использовать до температуры 77 К)	
Термопары		
Медь — константан	20 — выше 300	±0,002 при 300 К, убывает до ±0,1 при 77 К
Сплавы золота	от 4 и выше	
Платиновое сопротивление	10—300	Изменяется с температурой обычно ±0,01 при 300 К
GaAs диоды с $p-n$ -переходами	10—300	±1
Оптический пирометр	от 1000 и выше	

ФЕРМИОНЫ И БОЗОНЫ. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

«В атоме не может быть двух или более эквивалентных электронов, у которых все квантовые числа совпадают. Если электрон находится в состоянии с определенными значениями всех квантовых чисел, то это состояние занято».

В. Паули, 1925 *)

Фермионы и принцип Паули

Исходная формулировка *принципа запрета Паули* наиболее проста, хотя и не является самой общей. На современном языке это утверждение означает, что на любой орбитали может находиться не более одного электрона. Но что такое орбиталь?

Понятие *орбиталь* очень полезно как здесь, так и в атомной и молекулярной теориях. Оно означает состояние, описываемое решением уравнения Шредингера или волнового уравнения, для *системы, состоящей только из одной частицы*. Фактически в наших приложениях мы будем иметь дело с орбиталями свободных частиц, заключенных в некоторый объем, выбираемый обычно для простоты в виде куба. Как мы увидим в гл. 10, эти решения для куба имеют очень простой вид. Указанное понятие **) позволит нам различать точные квантовые состояния, описываемые решением уравнения Шредингера для системы N электронов, и приближенные квантовые состояния, которые мы сконструируем, распределяя N электронов по различным орбиталям, каждая из которых соответствует решению одночастичного уравнения Шредингера. Обычно имеется бесконечное число орбиталей, доступных для заселения, и N электронов заселяют N из них.

Орбитальная модель есть точное решение задачи только в том случае, если нет взаимодействия между частицами. Существует более общая формулировка принципа Паули, которая

*) Это свободный перевод первоначальной формулировки принципа запрета, предложенного Паули в его знаменитой работе [35].

**) Понятие орбитали в том смысле, в каком оно здесь используется, не имеет отношения к понятию орбитального момента количества движения атома.

дает возможность обсуждать ограничения, налагаемые им на допустимый вид точной N -частичной волновой функции. Однако здесь мы воспользуемся упрощенной формулировкой, которая требует, чтобы заселенность любой орбитали была равна 0 или 1.

Принцип Паули лежит в основе оболочечной модели атомов и, тем самым, в основе закономерностей периодической системы элементов. В качестве примера применения принципа Паули рассмотрим атом лития, имеющего в основном состоянии три электрона, размещенных по орбиталям следующим образом: один электрон на орбитали $1s\uparrow$, один электрон на орбитали $1s\downarrow$ и один электрон на орбитали $2s\uparrow$ или $2s\downarrow$. Здесь число 1 или 2 — главное квантовое число орбитали, а буквой s принято обозначать состояние с нулевым орбитальным моментом количества движения. Стрелки \uparrow или \downarrow указывают направление электронного спина на данной орбитали. Полная энергия атома лития (см. рис. 1.1) была бы меньше, если электрон с орбитали $2s$ переместить на любую из орбиталей $1s$, но это привело бы к наличию двух электронов на одной орбитали, что запрещено принципом Паули.

Принцип Паули никак не связан с тем, что два электрона отталкиваются друг от друга вследствие электростатического взаимодействия с силой e^2/r . Правило запрета представляет собой физический принцип, который должен учитываться, наряду со взаимодействием между частицами, при всяком корректном описании поведения системы многих частиц. Правило запрета было бы справедливым, даже если бы заряд электрона равнялся нулю. Так, он справедлив для нейтронов в ядре.

Известно, что правило запрета выполняется для всякой частицы, элементарной или сложной, у которой спин или собственный орбитальный момент количества движения кратен половине \hbar . Нейтроны и нейтрино так же, как электроны, позитроны и протоны, имеют спин $1/2\hbar$ и подчиняются принципу запрета. Примером сложной частицы, которая подчиняется принципу Паули, служит атом He^3 , имеющий два электрона, два протона и один нейтрон, с суммарным спином $1/2\hbar$. Но этот принцип неприменим к частицам со спином, равным нулю или кратным \hbar . Частицы, подчиняющиеся принципу Паули, называются *фермионами*.

Имеется два класса известных в физике частиц — фермионы и бозоны *). Сведения о них приведены ниже.

*) Связь между «статистикой» и спином частицы (независимо от того, относится ли она к фермионам или к бозонам) есть следствие требования релятивистской инвариантности. К сожалению, для доказательства этого необходимо знание квантовой теории поля. Впервые доказательство было дано В. Паули [36] (см. также [37]).

Тип частицы	Спин в единицах \hbar	Примеры	Заселенность орбитали	Фракция распределения
Фермион	$1/2, 3/2, \dots$	Электрон, протон, нейтрон, атом He^3	0, 1	Ферми — Дирака $f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] + 1}$
Бозон	0, 1, 2, ...	Фотон, дейтрон, атом He^4	0, 1, 2, 3 ...	Бозе — Эйнштейна $n(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] - 1}$

Число бозонов, которые могут занимать одну и ту же орбиталь, не ограничивается — их мы рассмотрим позже. Атом He^4 представляет собой бозон — он имеет два электрона, два протона и два нейтрона. Суммарный его спин равен нулю.

Принцип Паули касается заселенности орбитали одинаковыми фермионами: нейтроны отличны от протонов, и поэтому один нейтрон и один протон могут занимать в ядре одну и ту же орбиталь, а два нейтрона не могут. Электроны отличаются от позитронов, хотя и те и другие являются фермионами. Поэтому один электрон и один позитрон могут находиться на одной и той же орбитали. Многие опыты с позитронами (положительно заряженными электронами) в металлах определенно свидетельствуют о том, что позитрон в металле может находиться на той же орбитали, на которой находится электрон проводимости *).

Функция распределения Ферми — Дирака

Рассмотрим систему с одной-единственной орбиталью **), которая может быть занята электроном. Система находится в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром (рис. 9.1 и 9.2). Реальная система может состоять из большого числа электронов, но очень полезно сконцентрировать внимание на одной орбитали и назвать ее системой. Все остальные орбитали реальной

*) О позитронах в металле см. [38]. Орбитали электронов проводимости в металлах обычно называют состояниями Блоха.

**) Подчеркнем еще раз, что орбиталь является состоянием в одночастичной задаче, а не состоянием всей системы N взаимодействующих частиц, поскольку орбиталь описывается решением уравнения Шредингера для одной частицы. Если взаимодействие между частицами существенно, то построение N -частичного состояния путем наложения N орбиталей (по одной для каждой частицы) не будет хорошим приближением. Но для многих задач такое приближение оказывается превосходным. Более общая формулировка принципа Паули, которая применима к точной многочастичной волновой функции, обсуждается в книгах по квантовой механике; мы упомянем о ней в гл. 10.

системы, занятые всеми N или $N - 1$ электронами, можно считать резервуаром. Наша задача состоит в том, чтобы найти тепловое среднее заселенности выбранной таким образом орбитали.

Электроны являются фермионами, и поэтому орбиталь может либо быть вообще не заселенной, либо на ней может находиться один электрон. Другие возможности исключаются принципом

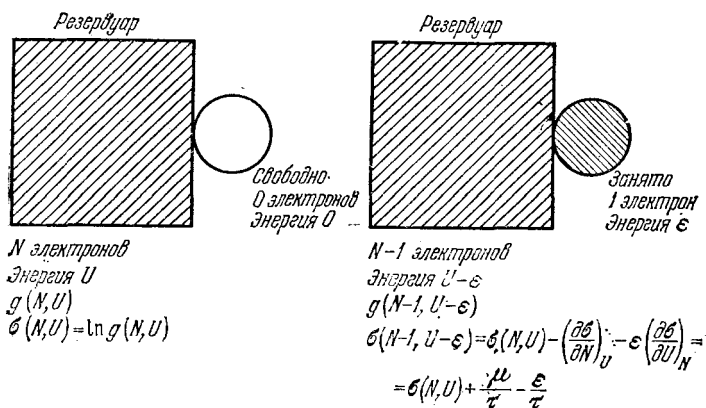


Рис. 9.1. К определению системы.

В качестве системы рассматривается одна-единственная орбиталь, которая может быть занята не более чем одним электроном. Система находится в слабом тепловом и диффузионном контакте с резервуаром при температуре T . Энергия занятой орбитали ε может быть кинетической энергией свободного электрона с определенной ориентацией спина, находящегося в фиксированном объеме. Другие допустимые квантовые состояния можно рассматривать как состояния резервуара. Резервуар содержит N частиц, если система не занята, и $N - 1$ частиц, если система занята одним электроном.

Паули. Если орбиталь не заселена, то будем полагать энергию системы равной нулю; если она заселена одним электроном, то будем ее считать равной ε .

Большая сумма находится просто: из определения большой суммы (6.20) получаем

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda \exp(-\varepsilon/T). \quad (1)$$

Первое слагаемое здесь соответствует конфигурации с заселенностью 0 и энергией $\varepsilon = 0$; член $\lambda \exp(-\varepsilon/T)$ появляется, когда орбиталь занята одной частицей, т. е. $n = 1$, и энергия равна ε .

Тепловое среднее заселенности орбитали равно отношению члена в большой сумме с $n = 1$ к сумме слагаемых с $n = 0$ и $n = 1$:

$$\langle n(\varepsilon) \rangle = \frac{\lambda \exp(-\varepsilon/T)}{1 + \lambda \exp(-\varepsilon/T)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/T) + 1}. \quad (2)$$

Для средней заселенности фермионами введем общепринятое обозначение $f(\epsilon)$, определяемое как

$$f(\epsilon) \equiv \langle n(\epsilon) \rangle. \quad (3)$$

Напомним, что $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$, где μ — химический потенциал. Теперь можно переписать (2) в общепринятой форме

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] + 1}. \quad (4)$$

Эта формула известна как *функция распределения Ферми — Дирака**). Соотношение (4) дает среднее число фермионов на

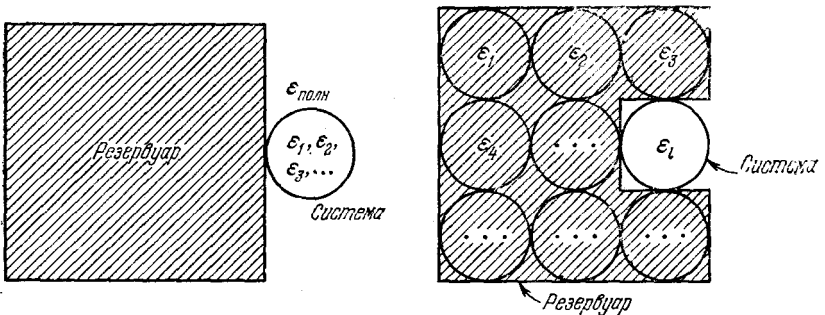


Рис. 9.2. К рассмотрению системы невзаимодействующих частиц.

а. Каждый энергетический уровень соответствует орбитали и описывается решением одночастичного уравнения Шредингера. Полная энергия системы равна

$$e_{\text{полн}} = \sum_i n_i \epsilon_i.$$

где n_i — число частиц на i -й орбитали с энергией ϵ_i . Для фермионов $n_i = 0$ или 1. б. При более простом, чем в а, но столь же строгом рассмотрении одна-единственная орбиталь считается системой. При таком подходе системой может служить i -я орбиталь с энергией ϵ_i . Все другие орбитали рассматриваются как резервуар. Полная энергия такой системы, состоящей из одной-единственной орбитали, равна $e = n_i \epsilon_i$, где n_i — число частиц на i -й орбитали. Это возможно потому, что, по предположению, частицы взаимодействуют друг с другом очень слабо. Если мы связываем с i -й орбиталью фермионную систему, то существуют две возможности: либо система имеет 0 частиц и нулевую энергию, либо система имеет 1 частицу и обладает энергией ϵ_i . Таким образом, большая сумма состоит всего лишь из двух слагаемых:

$$Z = 1 + \lambda \exp(-\epsilon_i/\tau).$$

Первое слагаемое соответствует заселенности $n_i = 0$, а второе — $n_i = 1$.

одной орбитали с энергией ϵ . Значение f всегда находится между нулем и единицей. Для конкретных значений параметров μ

*) Она была получена независимо Э. Ферми [39] и П. Дираком [40]. Оба автора опирались на статью Паули за предшествующий год, в которой было сформулировано правило запрета. Работа Дирака посвящена новой квантовой механике и содержит обобщение принципа Паули для этой теории.

и τ функция распределения Ферми — Дирака представлена графически на рис. 9.3.

В физике твердого тела химический потенциал μ часто называют *уровнем Ферми*, обычно он зависит от температуры. Значение μ при нулевой температуре часто обозначают через ϵ_F :

$$\mu(\tau = 0) \equiv \mu(0) \equiv \epsilon_F. \quad (5)$$

Величину ϵ_F называют *энергией Ферми*.

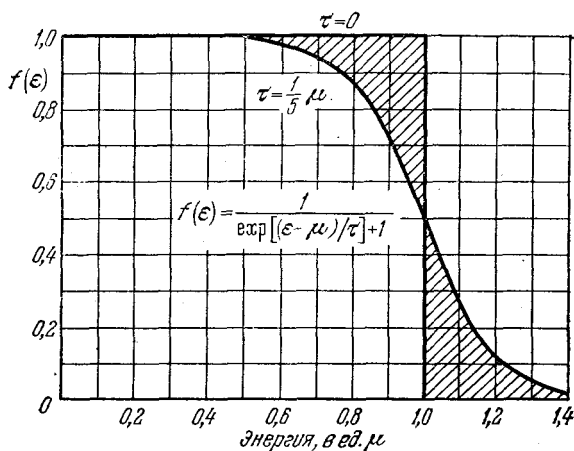


Рис. 9.3. Зависимость функции распределения Ферми — Дирака $f(\epsilon)$ от ϵ/μ для нулевой температуры и для температуры $\tau = 1/5\mu$.

Величина $f(\epsilon)$ указывает долю орбиталей с данной энергией, которые оказываются занятыми, когда система находится в тепловом равновесии. При нагревании системы от абсолютного нуля электроны переходят из заштрихованного участка с $\epsilon/\mu < 1$ в заштрихованный участок с $\epsilon/\mu > 1$. Для металлов μ может соответствовать температура 50 000 К.

Рассмотрим систему из многих независимых орбиталей (рис. 9.4). При температуре $\tau = 0$ все орбитали с энергиями, меньшими энергии Ферми, заняты и имеют по одному электрону на каждой орбитали, а все орбитали с более высокими энергиями не заполнены. Как мы увидим в гл. 14 и Приложении III, при отличной от нуля температуре значение химического потенциала μ отличается от энергии Ферми.

При любой температуре орбиталь с энергией, равной химическому потенциалу ($\epsilon = \mu$), заполнена ровно наполовину (в смысле среднего по ансамблю):

$$f(\epsilon = \mu) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] + 1} = \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Орбитали с меньшей энергией заполнены больше чем наполовину, а орбитали с большей энергией заполнены менее чем наполовину.

В гл. 14 мы обсудим физические следствия распределения Ферми — Дирака. Сейчас же мы продолжим обсуждение статистической механики невзаимодействующих бозонов, а затем в гл. 11 установим в соответствующем приближении закон идеального газа как для бозонов, так и для фермионов.

Задача 9.1. Производная функции Ферми — Дирака.

а. Показать, что $-\partial f/\partial \epsilon$, вычисленная для уровня Ферми $\epsilon = \mu$, равна $(4k_B T)^{-1}$. Иными словами, чем ниже температура, тем круче график функции Ферми — Дирака.

б. Тщательно построить график зависимости $-\partial f/\partial \epsilon$ от μ/k_B для случая $\mu/k_B = 5 \cdot 10^4$ К и $T = 5 \cdot 10^2$ К или $\tau = 0,01\mu$. Этот график указывает на наличие ограниченной области энергии, в которой сосуществуют заполненные и свободные состояния для значений μ , характерных для металла.

Задача 9.2. Симметрия заполненных и свободных орбиталей. Пусть $\epsilon = \mu + \delta$. Показать, что

$$f(\delta) = 1 - f(-\delta). \quad (7)$$

Иными словами, вероятность того, что орбиталь, лежащая на δ выше уровня Ферми, заполнена, равна вероятности того, что орбиталь, лежащая на δ ниже уровня Ферми, свободна. Свободную орбиталь иногда называют дыркой.

Задача 9.3. Функция распределения в случае сильного электрон-электронного отталкивания. Рассмотрим систему, имеющую две орбитали с одинаковыми энергиями. Когда обе орбитали свободны, энергия системы равна нулю. Когда одна из них занята одним электроном, энергия равна ϵ . Допустим, что при обеих занятых орбиталях энергия системы значительно больше, скажем, бесконечно велика.

а. Показать, что большая сумма равна

$$\mathcal{Z} = 1 + 2\lambda \exp(-\epsilon/\tau). \quad (8)$$

б. Показать, что среднее по ансамблю число электронов на уровне с данной энергией равно

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\frac{1}{2} \exp[(\epsilon - \mu)/\tau] + 1}. \quad (9)$$

Такое положение возникает при ионизации примесных атомов в полупроводниках [8].

Задача 9.4. Функция распределения для статистики с парной заселенностью. Представим себе новую механику, в которой допустимые заселенности орбиталей равны 0, 1 и 2. Допустим, что значения энергии, связанные с этими заселенностями, равны 0, ϵ и 2ϵ соответственно.

а. Ввести выражение для средней по ансамблю заселенности $\langle n \rangle$, когда система, состоящая из такой орбитали, находится в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром с температурой τ и химическим потенциалом μ .

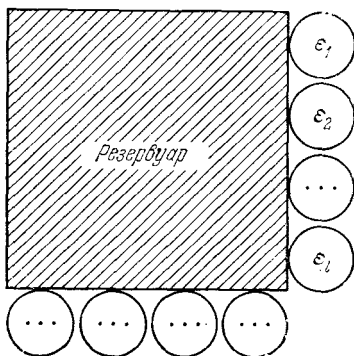


Рис. 9.4. Наглядное представление системы, состоящей из независимых орбиталей, которые не взаимодействуют друг с другом, но взаимодействуют с общим резервуаром.

б. В рамках обычной квантовой механики вывести выражение для средней по ансамблю заселенности двукратно вырожденного энергетического уровня (две орбитали имеют одинаковую энергию ϵ). Если обе орбитали заняты, то полная энергия равна 2ϵ . Найденная величина заселенности отличается от решений задачи 9.4а и задачи 9.3.

Бозоны

Как мы видели, орбиталь может быть занята не более чем одним фермионом данного вида. Напомним, что фермион есть частица с полуцелым значением спина, измеренным в единицах \hbar . Займемся теперь бозонами. *Бозоном* называется частица с целым значением спина, и в отличие от фермионов орбиталь может быть занята любым числом бозонов. Таким образом, свойства бозонов существенно отличаются от свойств фермионов.

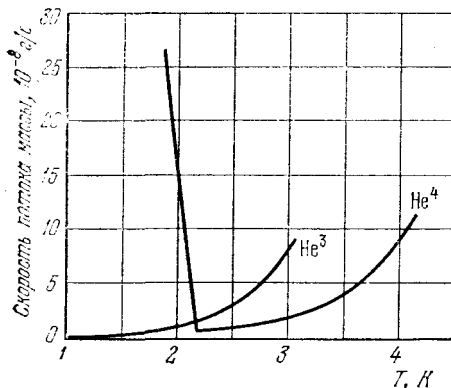


Рис. 9.5. Сравнение графиков зависимостей скоростей истечения жидкого He^3 и жидкого He^4 через маленькое отверстие под действием силы тяжести.

Обратить внимание на внезапное возникновение высокой текучести, или сверхтекучести, He^4 . Отсутствие сверхтекучести в He^3 было проверено до температуры 0,1 К, что указывает на важность различия между бозонами и фермионами [41] (см. примечание.)

He^4 (рис. 9.5). Но никакая сверхтекучесть*) никогда не наблюдалась в жидком He^3 . В опытах П. Л. Капицы было обнаружено, что вязкость He^4 при температуре ниже 2,17 К составляет менее 10^{-7} от вязкости этой жидкости выше 2,17 К.

Другим примером бозонов являются фотоны (кванты электромагнитного поля) и фононы (кванты упругих колебаний в твердых телах). Их тепловые свойства совершенно отличны от свойств фермионов. Эти два класса бозонов представляют особый интерес для рассмотрения.

) В последнее время, по-видимому, при $T \approx 0,002$ К обнаружена сверхтекучесть He^3 , обусловленная спариванием двух атомов He^3 . Такая пара может уже рассматриваться как бозон [42]. (Прим. ред.)

Бозоном называется частица с целым значением спина, и в отличие от фермионов орбиталь может быть занята любым числом бозонов. Таким образом, свойства бозонов существенно отличаются от свойств фермионов. Поэтому и система бозонов может иметь физические свойства, совершенно отличные от свойств системы фермионов. Так, атомы He^4 — бозоны; атомы He^3 — фермионы. Замечательное свойство низкотемпературной ($T < 2,17$ К) фазы жидкого гелия — сверхтекучесть — можно объяснить свойствами бозонного газа. Ниже этой температуры происходит резкое уменьшение вязкости и увеличение теплопроводности жидкого

В данной главе и в гл. 17 мы рассмотрим бозоны, число которых постоянно в системе с резервуаром. В качестве примера укажем на замкнутый сосуд, содержащий атомы He⁴. В гл. 15 и 16 мы рассмотрим фотоны и фононы, число которых может меняться даже в замкнутом сосуде или в изолированном образце. Например, число фотонов в замкнутой полости возрастает при увеличении ее температуры.

Функция распределения Бозе — Эйнштейна

Рассмотрим функцию распределения для системы невзаимодействующих бозонов. Пусть система находится в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром. При рассмотрении бозонов мы будем обозначать энергию одной орбитали, занятой одной частицей, через ϵ . Если на орбитали n частиц, то энергия равна $n\epsilon$ (рис. 9.6).

Будем рассматривать одну орбиталь в качестве системы. Всеми остальными орбиталями можно пренебречь или рассматривать их как часть резервуара. Поскольку мы имеем дело с бозонами, то на эту орбиталь можно поместить любое число частиц. Большая сумма для нее равна

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \exp(-n\epsilon/\tau) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (\lambda \exp(-\epsilon/\tau))^n. \end{aligned} \quad (10)$$

Верхний предел для n должен был бы равняться полному числу частиц в системе вместе

с резервуаром, и так как мы вправе считать резервуар очень большим, то с высокой точностью суммирование по n можно проводить от нуля до бесконечности. Проводя суммирование и вводя обозначение $x \equiv \lambda \exp(-\epsilon/\tau)$, получаем при условии $\lambda \exp(-\epsilon/\tau) < 1$

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\lambda \exp(-\epsilon/\tau)}. \quad (11)$$

Для всех приложений величина $\lambda \exp(-\epsilon/\tau)$ удовлетворяет этому условию, так как иначе число бозонов в системе нельзя было

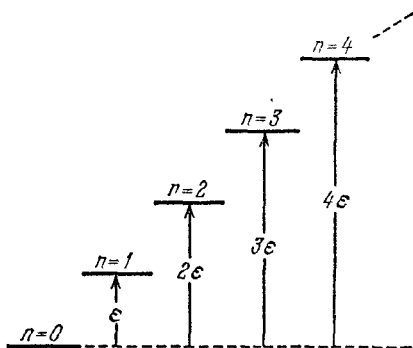
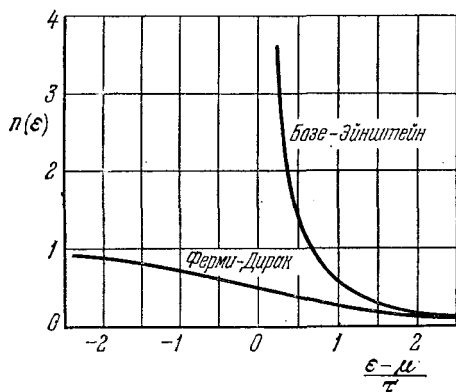


Рис. 9.6. Схема энергетических уровней невзаимодействующих бозонов. ϵ — энергия орбитали, занятой одной частицей, $n\epsilon$ — энергия той же орбитали, занятой n частицами. Ту же орбиталь может занимать любое число бозонов. Наинизший уровень, соответствующий этой орбитали, вносит в большую сумму вклад, равный единице; следующий уровень дает вклад $\lambda \exp(-\epsilon/\tau)$, затем $\lambda^2 \exp(-2\epsilon/\tau)$, $\lambda^3 \exp(-3\epsilon/\tau)$ и т. д. Большая сумма равна $\mathcal{Z} = 1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau) + \lambda^2 \exp(-2\epsilon/\tau) + \dots$

бы считать неограниченным (из-за расходимости геометрической прогрессии (11)).

Среднее по ансамблю *) число частиц на орбитали равно по определению среднего значения и с учетом (11)



$$\begin{aligned} \langle n(\varepsilon) \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \\ &= \frac{x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \\ &= \frac{x \frac{d}{dx} (1-x)^{-1}}{(1-x)^{-1}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Рис. 9.7. Сравнение функций распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

Классический режим наступает при $(\varepsilon - \mu)/\tau \gg 1$, когда оба распределения примерно совпадают. В дальнейшем мы увидим, что в случае вырождения при низких температурах химический потенциал для распределения Ферми — Дирака положителен. Он становится отрицательным при высоких температурах. Химический потенциал для распределения Бозе — Эйнштейна всегда отрицателен, если нулевая энергия выбрана совпадающей с энергией самой низкой орбитали.

Выполняя дифференцирование, получаем

$$\begin{aligned} \langle n(\varepsilon) \rangle &= \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1} - 1} = \\ &= \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) - 1}, \end{aligned} \quad (13)$$

или, записывая $n(\varepsilon)$ вместо $\langle n(\varepsilon) \rangle$,

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) - 1} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] - 1}. \quad (14)$$

Это соотношение определяет функцию распределения Бозе — Эйнштейна. Математически она отличается от функции распределения Ферми — Дирака только наличием в знаменателе -1 вместо $+1$. Как мы увидим ниже, это различие может иметь важные физические последствия. Обе функции распределения

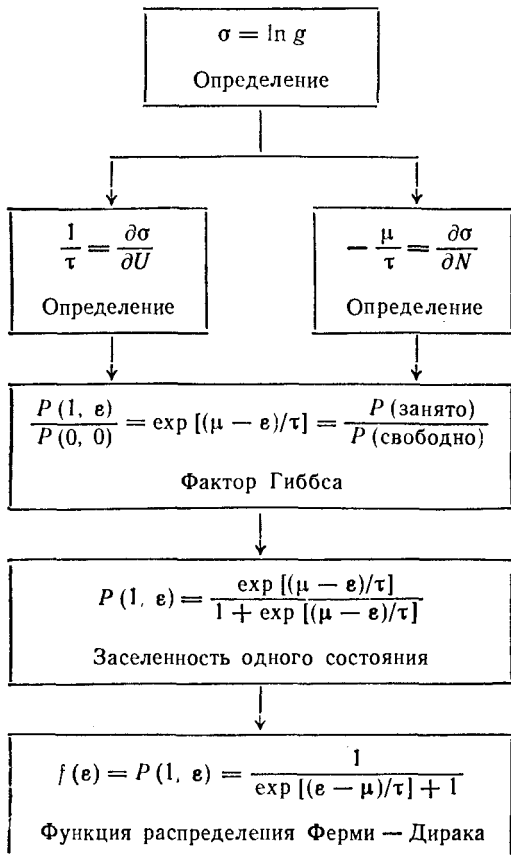
*) Можно воспользоваться (6.30) для вывода выражения для $n(\varepsilon)$ более коротким путем:

$$\langle n(\varepsilon) \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \mathcal{Z} = -x \frac{d}{dx} \ln(1-x) = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) - 1}.$$

сравниваются на рис. 9.7. Вскоре мы перейдем к рассмотрению идеального газа, для которого в предельном случае *) $\epsilon - \mu \gg \tau$ обе функции распределения приблизительно равны.

Величина $n(\epsilon)$ называется *заселенностью* орбитали. Для бозонов $n(\epsilon)$ не совпадает с вероятностью того, что какая-то орбиталь заселена. Для фермионов заселенность и вероятность заселенности совпадают, так как орбиталь либо может быть незаселенной, либо на ней будет находиться одна частица.

Заключение. Вывод функции распределения Ферми—Дирака

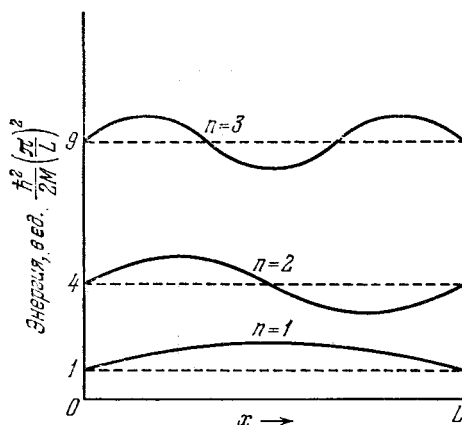


*) Следует иметь в виду, что выбор нулевого отсчета для энергии ϵ всегда произволен. Конкретный его выбор в той или иной задаче влияет на величину химического потенциала μ . Очевидно, что значение разности $\epsilon - \mu$ не зависит от выбора нуля для ϵ .

СВОБОДНЫЕ ЧАСТИЦЫ. ПОДСЧЕТ ЧИСЛА ОРБИТАЛЕЙ

Орбитали свободных частиц в одномерном случае

Рассмотрим квантовую теорию свободной частицы в одномерном пространстве. Движение частицы с массой M ограничено длиной L вследствие наличия бесконечно высоких барьеров (рис. 10.1). Согласно квантовой теории частица описывается волновой функцией $\varphi_n(x)$,



где индекс n указывает «номер» орбитали частицы. Букву φ мы будем использовать для обозначения волновой функции одной частицы, сохраняя ψ для волновой функции системы из N частиц. Еще раз подчеркнем, что мы будем называть φ орбиталью, а ψ — состоянием, и в дальнейшем следует четко различать эти два класса задач — задач для одной частицы и задач для N частиц.

Рис. 10.1. Три первых орбитали свободной частицы с массой M , заключенной в одномерном пространстве на длине L .

Орбиталям приписываются квантовые числа n , которые дают число полуволи в соответствующей волновой функции. Энергия ε_n уровня с квантовым числом n равна $(\hbar^2/2M)(\pi n/L)^2$. Сплошные линии — волновые функции (произвольная шкала); пунктирные — энергетические уровни.

Волновая функция является решением уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n, \quad (1)$$

где \mathcal{H} — гамильтониан, или оператор энергии. Мы предполагаем, что \mathcal{H} не зависит

от времени. Для свободной частицы «классическая энергия» $\mathcal{H} = p^2/2M$, где p — импульс.

В соответствии с основными представлениями квантовой механики импульс p представляется в волновом уравнении (1) оператором $-\hbar d/dx$, где \hbar — постоянная Планка h , деленная на 2π . Таким образом, оператор кинетической энергии имеет вид

$p^2/2M = -(\hbar^2/2M)(d^2/dx^2)$, и уравнение Шредингера для свободной частицы записывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\varphi_n}{dx^2} = \varepsilon_n \varphi_n, \quad (2)$$

где ε_n — энергия частицы на n -й орбитали.

Из-за бесконечного потенциального барьера при $x = 0$ и $x = L$ граничные условия требуют обращения волновой функции в нуль в этих точках:

$$\varphi_n(0) = 0; \quad \varphi_n(L) = 0. \quad (3)$$

Эти граничные условия следуют из того, что $\varphi^*(x)\varphi(x)$ равно вероятности найти частицу на элементе длины dx в окрестности точки x . Вероятность найти частицу за бесконечно высоким потенциальным барьером равна нулю.

Граничные условия автоматически выполняются, если волновая функция пропорциональна синусу, причем на длине L укладывается целое число n полуволн, т. е.

$$\varphi_n \propto \sin(2\pi x/\lambda_n); \quad 1/2\lambda_n \cdot n = L; \quad \lambda_n = 2L/n. \quad (4)$$

Здесь λ_n — длина волны. Из (4) получаем для волновой функции

$$\varphi_n = C \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad (5)$$

где C — константа, определяемая из условия (9), приводимого ниже.

С помощью подстановки в (2) этого выражения для волновой функции легко увидеть, что она служит решением уравнения Шредингера, так как

$$\frac{d\varphi_n}{dx} = C\left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right); \quad \frac{d^2\varphi_n}{dx^2} = -C\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad (6)$$

откуда для энергии n -й орбитали ε_n получаем

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2. \quad (7)$$

Энергия является квадратичной функцией квантового числа n , определяющегося из волновой функции (см. рис. 10.1) как число полуволн, укладывающихся на длине L .

Выберем константу C в выражении (5) для волновой функции φ_n так, чтобы вероятность найти частицу где-либо на интервале от 0 до L равнялась единице. Физический смысл волновой функции заключается в том, что

$$\varphi_n^*(x)\varphi_n(x)dx \quad (8)$$

равно вероятности обнаружить частицу на отрезке dx в окрестности точки x . Потребуем, чтобы вероятность того, что частица

находится где-то на выбранном интервале, равнялась единице, т. е.

$$\int_0^L dx \varphi_n^*(x) \varphi_n(x) = 1. \quad (9)$$

Интеграл от \sin^2 на отрезке L равен $1/2L$, так что $1/2LC^2 = 1$ и нормированная волновая функция частицы в квантовом состоянии n равна

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (10)$$

Пример. Состояния и орбитали. Из (10) вытекает, что в одномерной задаче две орбитали с наименьшими энергиями описываются следующими волновыми функциями:

$$\varphi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right); \quad \varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2; \quad (11)$$

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right); \quad \varepsilon_2 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2. \quad (12)$$

Если частицы имеют нулевой спин, то добавлять спиновый индекс к волновой функции не нужно. Если же частицы имеют спин $1/2$, то для четырех низших орбиталей можно написать

$$\varphi_{1\uparrow}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\sin\frac{\pi x}{L}\right) \alpha, \quad \varphi_{1\downarrow}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\sin\frac{\pi x}{L}\right) \beta \quad (13)$$

$$\varphi_{2\uparrow}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\sin\frac{2\pi x}{L}\right) \alpha, \quad \varphi_{2\downarrow}(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\sin\frac{2\pi x}{L}\right) \beta \quad (14)$$

Здесь множитель α соответствует спину, направленному вверх, а множитель β — спину, направленному вниз.

Эти четыре соотношения описывают орбитали, и они относятся к одной частице. Основное состояние ψ_0 бозонной системы из двух частиц с нулевым спином в отсутствие взаимодействия для случая, когда обе частицы находятся на орбитали с $n = 1$, имеет вид

$$\psi_0(x_a, x_b) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x_a}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x_b}{L}\right); \quad \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (1^2 + 1^2) \quad (15)$$

где x_a, x_b — координаты частиц a и b . Это состояние обладает наименьшей энергией. В нем находятся две частицы, расположенные на наименьшей орбитали. Одна частица с $n = 1$ и другая с $n = 2$ находятся в другом состоянии:

$$\psi_1(x_a, x_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{2}{L} \left[\sin\left(\frac{\pi x_a}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_b}{L}\right) + \sin\left(\frac{\pi x_b}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_a}{L}\right) \right]. \quad (16)$$

Это первое возбужденное состояние системы, и его энергия равна

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (2^2 + 1^2).$$

Выражение (16) построено так, чтобы быть симметричным* по отношению к взаимному обмену x_a и x_b : оно не меняет знака при этом обмене. Такая симметрия волновой функции для бозонов следует из основ квантовой механики.

Орбитали свободных частиц в трехмерном случае

Рассмотрим свободную частицу, заключенную в кубе с объемом L^3 , где L — сторона куба. Волновую функцию орбиты φ_n находят путем обобщения уравнения (2)

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \varphi_n(\mathbf{r}), \quad (17)$$

где \mathbf{n} обозначает тройку положительных целых чисел n_x, n_y, n_z .

Эти числа являются квантовыми числами, наряду со спиновым квантовым числом, которое мы часто будем опускать.

Граничное условие требует, чтобы $\varphi_n = 0$ на всех гранях куба. Волновые функции, служащие решениями волнового уравнения, имеют вид

$$\varphi_n = C \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \quad (18)$$

где, как и ранее, C — константа, подлежащая определению. Числа n_x, n_y, n_z — отличные от нуля целые числа, которые могут считаться положительными.

Отрицательные целые числа не обозначают новых орбиталей, а лишь «дублируют» орбитали, помеченные положительными числами:

$$\sin(-n_x \pi x/L) = -\sin(n_x \pi x/L). \quad (19)$$

Знак минус в правой части равенства эквивалентен изменению знака константы C . В соответствии с (8) только $|C|$ имеет физический смысл, так что орбиталь с $-n_x$ идентична орбитали с n_x .

Подставляя величину φ_n в (17), находим, что энергия электрона на орбитали с \mathbf{n} равна

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2, \quad (20)$$

где

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2. \quad (21)$$

* Согласно квантовой механике фермионные волновые функции должны быть антисимметричными, т. е. должны менять знак при перестановке частиц a и b . Основное состояние двух фермионов записывается в виде

$$\psi_0(x_a, x_b) = \frac{2}{L} \left(\sin\left(\frac{\pi x_a}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x_b}{L}\right) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_a \beta_b - \beta_a \alpha_b). \quad (16a)$$

Для заселенностей орбиталей имеем $n_{1\uparrow} = 1$ и $n_{1\downarrow} = 1$; заселенности всех других орбиталей равны нулю. В пособиях по квантовой механике показывается, что требование антисимметрии эквивалентно принципу Паули, т. е. n_i должно равняться либо нулю, либо единице.

Подсчет числа орбиталей *)

Если не учитывать спин, то число орбиталей со значением квантового числа n , меньшим некоторого фиксированного n_0 , очень близко по величине объему октанта, т. е. $1/8$ части сферы с радиусом n_0 в пространстве n_x, n_y, n_z (рис. 10.2). Октант получается из-за того, что независимым орбиталям соответствуют только положительные целые числа. Связь же с объемом возникает потому, что плотность целых чисел в пространстве, определяемом числами n_x, n_y, n_z , равна единице.

В разрешенном октанте число орбиталей внутри некоторого радиуса n равно

$$\gamma \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n^3 = \frac{1}{6} \gamma \pi n^3. \quad (22)$$

Здесь γ обозначает число независимых ориентаций спина при данном значении n_x, n_y, n_z . Каждая ориентация спина при определенном n соответствует отдельной орбитали. Из квантовой механики мы знаем, что для частицы со спином I число ориентаций спина $\gamma = 2I + 1$. Для электрона $I = 1/2$ и $\gamma = 2$.

В дальнейшем нам потребуется выражение для числа орбиталей в интервале Δn в окрестности n , где n — величина квантового числа $n \equiv n_x, n_y, n_z$. Это число равно $\Delta n \frac{d}{dn}$ от (22):

$$\Delta n \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{6} \gamma \pi n^3 \right) = \frac{1}{2} \gamma \pi n^2 \Delta n. \quad (23)$$

Уравнения (22) и (23) являются приближенными, но они асимптотически справедливы при возрастании объема сферы в n -пространстве. Для малых сфер поправки были рассмотрены

Морзом и Болтом в связи с рассмотрением звуковых волн в помещениях [43, 44]. Можно показать, что результат (23) не зависит от формы рассматриваемого объема при условии, что максимальные его размеры намного больше средней длины волны, соответствующей интересующей нас орбитали.

*) Этот раздел особенно важен для многих случаев использования функций распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.

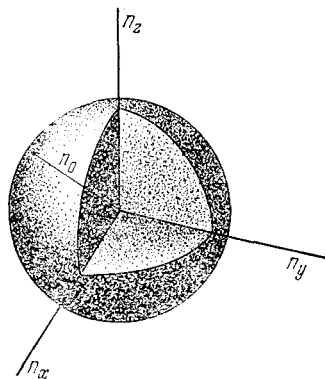


Рис. 10.2. Положительный октант сферы в пространстве, определяемом квантовыми числами орбиталей свободной частицы n_x, n_y, n_z . С каждым единичным объемом $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = 1$ связана одна орбиталь (для каждой спиновой ориентации). Допустимы только положительные значения n_x, n_y, n_z ; отрицательные их значения не дают независимых состояний. Энергия орбитали на поверхности сферы с радиусом n в n -пространстве равна $(\hbar^2/2M)(\pi n_0/L)^2 = \epsilon_0$ (для частицы в ящике со стороной L). Число орбиталей в разрешенном октанте сферического слоя толщиной Δn равно без учета спинового множителя $1/4 \pi n^2 \Delta n$.

Задача 10.1. Фермионный газ в основном состоянии. Рассмотреть основное состояние системы N свободных электронов в объеме V . Показать, что кинетическая энергия системы равна

$$U_0 = \frac{3}{10} N \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}.$$

Задача 10.2. Орбитали частиц внутри прямоугольного параллелепипеда. Рассмотреть частицу, заключенную внутри прямоугольного параллелепипеда со сторонами a, b, c , причем $a = b = \eta c$. Показать, что энергия орбитали определяется выражением

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2MV^{2/3} \eta^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + \eta^2 n_z^2),$$

где M — масса частицы, V — объем, n_x, n_y, n_z — положительные целые числа. Для длинной трубки квадратного сечения $\eta \ll 1$, для квадратного «блина» $\eta \gg 1$.

Глава 11

ОДНОАТОМНЫЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Классический режим

Классический режим для газа определяется теми значениями температуры и плотности, при которых среднее число атомов на любой орбитали значительно меньше единицы. Газ при комнатной температуре и атмосферном давлении находится во вполне классическом режиме. Как мы покажем ниже, в этой области равновесные свойства фермионов и бозонов одинаковы.

Квантовый режим противоположен классическому: в квантовом режиме заселенность орбитали может быть сравнима с единицей или даже превышать ее. В таком режиме свойства фермионного и бозонного газов резко различны, так как для фермионов максимальная заселенность орбиталей равна единице, тогда как для бозонов она не ограничена. Ниже приводятся соответствующие данные для частиц обоих типов.

Режим	Тип частиц	Заселенности орбитали
Классический	Фермион	Все значения $n(\epsilon) \ll 1$ $n(\epsilon) \approx 1$ для N орбиталей $n(\epsilon) \gg 1$ для орбиталей с наименьшей энергией
Квантовый	Бозон	
	Фермион	
	Бозон	

Идеальный газ определяется как система свободных невзаимодействующих атомов, находящихся в классическом режиме. Под свободными мы понимаем частицы, заключенные в ящик, которые могут свободно, без каких-либо ограничений двигаться внутри него. Во многих традиционных приложениях статистической термодинамики предполагается, что рабочим веществом служит идеальный газ. В этой главе мы тщательно обсудим свойства идеального одноатомного газа.

Покажем, что функции распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна приводят в классическом пределе к одинаковому результату для среднего числа частиц на орбитали. Прежде всего следует внести ясность в обозначения: мы использовали

$n(\varepsilon)$ для обозначения средней заселенности орбитали и n для обозначения величины квантового числа n . В дальнейшем мы не сможем делать этого, так как одна и другая величина будут фигурировать в одном и том же уравнении. Поэтому в данной главе мы вместо $n(\varepsilon)$ или $\langle n(\varepsilon) \rangle$ будем для средней заселенности орбитали с энергией ε писать $f(\varepsilon)$:

$$f(\varepsilon_l) \equiv n(\varepsilon_l).$$

Запомним, что теперь ε_l — это энергия орбитали, а не энергия системы N частиц.

Функции распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна можно записать в виде

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] \pm 1}, \quad (1)$$

где знак плюс относится к распределению Ферми — Дирака, а знак минус — к распределению Бозе — Эйнштейна. Чтобы $f(\varepsilon)$ для всех состояний было значительно меньше единицы, при всех ε должно выполняться неравенство

$$\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] \gg 1. \quad (2)$$

Когда оно справедливо, мы имеем дело с классическим пределом и можем пренебречь слагаемым ± 1 в знаменателе выражения (1), и как для фермионов, так и для бозонов получаем

$$f(\varepsilon) \approx \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau] = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau), \quad (3)$$

где $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$. В силу предположения (2) $f(\varepsilon) \ll 1$. Выражение (3) носит специальное название *классической функции распределения*, хотя по смыслу оно является всего лишь пределом распределений Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна при средней заселенности, очень малой по сравнению с единицей. Равенство (3) по существу представляет собой соотношение для частиц, подчиняющихся квантовой механике: ниже мы увидим, что в выражение для активности λ всегда входит квантовая постоянная \hbar , даже в классическом режиме (см. (15)). Казалось бы, что всякая теория, содержащая \hbar , не является классической. Однако, если мы попытаемся развить сугубо классическую статистическую механику, то мы неизбежно столкнемся с огромными трудностями, о которых будет сказано ниже (см. гл. 18), и тем не менее классический предел квантовой статистической механики очень важен и полезен.

Мы можем использовать классическую функцию распределения (3) для изучения тепловых свойств одноатомного идеального газа. Здесь имеются в виду такие термодинамические

характеристики, как энтропия, химический потенциал, теплоемкость, соотношение между давлением, объемом и температурой, а также распределение скоростей атомов. Начав с рассмотрения химического потенциала, мы найдем энергию, затем энтропию и, наконец, давление, а в качестве проверки справедливости статистического подхода исследуем флуктуации в идеальном газе.

Химический потенциал

Химический потенциал находят обычно из требования равенства полного числа атомов наперед заданному значению N . Полное число атомов в газе получают из функции распределения в результате суммирования по всем орбиталям:

$$N = \sum_l f(\epsilon_l), \quad (4)$$

где l — квантовое число орбитали с энергией ϵ_l . Из этого соотношения следует, что полное число частиц равно сумме их средних чисел на каждой орбитали. Преобразуем сумму в интеграл, учитывая, что число орбиталей с квантовым числом n , лежащим между n и $n + dn$, равно $1/2\gamma\pi n^2 dn$ (см. гл. 10). Итак,

$$\sum_n (\dots) \rightarrow 1/2\gamma\pi \int_0^\infty dn n^2 (\dots). \quad (5)$$

Множитель γ обозначает число независимых спиновых ориентаций $2I + 1$, равное числу орбиталей с данным значением $n \equiv n_x, n_y, n_z$. Будем в этой главе для простоты предполагать (если противное не оговорено специально), что $\gamma = 1$, т. е. спин равен нулю. Из таблички, следующей за соотношением (32), видно, какую роль играет полное значение спина.

Полное число частиц можно записать в виде следующего интеграла от произведения:

$$N = \int (\text{число орбит с } n \text{ в интервале } dn) \times (\text{средняя заселенность орбиты с } n),$$

откуда для классического режима получим

$$N = \int_0^\infty (1/2\pi n^2 dn) (\lambda \exp(-\epsilon/\tau)) = 1/2\pi\lambda \int_0^\infty dn n^2 \exp(-\epsilon/\tau). \quad (6)$$

Вновь напоминаем, что n здесь обозначает $|n|$, а не заселенность. Теперь в первую очередь следует вычислить интеграл (6) и найти λ .

Энергия свободного атома с массой M , заключенного в куб с объемом $V = L^3$, связана с n соотношением (см. (10.20))

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2; \quad n^2 = (2M\epsilon) \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2. \quad (7)$$

Таким образом, выражение для N принимает вид

$$N = \frac{1}{2}\pi\lambda \int_0^{\infty} dn n^2 \exp[-(\pi^2\hbar^2/2ML^2\tau)n^2]. \quad (8)$$

После замены

$$\frac{\pi^2\hbar^2}{2ML^2\tau} n^2 \equiv x^2 \quad (9)$$

получаем

$$N = \frac{1}{2}\pi\lambda \left(\frac{2ML^2\tau}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} dx x^2 \exp(-x^2). \quad (10)$$

Согласно соотношению (2.48) этот определенный интеграл равен $1/4\pi^{1/2}$. Учитывая, что $L^3 = V$, находим окончательно

$$N = \frac{V\lambda}{(2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}} = \frac{V\lambda}{V_Q}, \quad (11)$$

где *квантовый объем* V_Q определяется следующим образом:

$$V_Q = (2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}. \quad (12)$$

Зависимость квантового объема от температуры изображена графически на рис. 11.1.

Каков физический смысл квантового объема? Величина $M\tau$ имеет размерность [масса]·[энергия] = [масса·скорость]² = [импульс]². Согласно гипотезе де Бройля квантовая длина волны, соответствующая частице с импульсом p , равна $2\pi\hbar/p$, и, значит, $(2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}$ есть третья степень длины волны. Ниже мы покажем, что τ равно по порядку величины кинетической энергии $p^2/2M$ атома идеального газа. Таким образом,

$$\langle p^2 \rangle \approx 2M\tau$$

и в грубом приближении

$$\frac{\hbar}{(M\tau)^{1/2}} \approx \text{тепловое среднее длины волны}. \quad (13)$$

Куб этой величины с точностью до численного множителя равен объему V_Q , связанному с квантовой длиной волны, соответствующей частице. Квантовый объем играет важную роль в задачах о свободных частицах, а также в химических реакциях. V_Q является фундаментальной величиной в статистической термодинамике.

Концентрация c есть число атомов, деленное на занимаемый ими объем, т. е.

$$c \equiv N/V. \quad (14)$$

Пользуясь соотношением (11), можно представить λ в виде

$$\lambda = \exp(\mu/\tau) = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2} = cV_Q \quad (15)$$

Выражение для абсолютной активности идеального одноатомного газа $\lambda = cV_Q$ компактно по форме, полезно и легко запоминается. Активность равна концентрации, умноженной на квантовый объем. Это справедливо только при $\lambda \ll 1$ или $\exp(\mu/\tau) \ll 1$,

как что в классическом режиме величина химического потенциала должна быть отрицательной и меньшей, чем $-\tau$.

Интегрирование в (6) было проведено с использованием (7), где ϵ было выражено через n^2 . Таким образом, в основе (15) лежит энергетическая шкала, где энергия нижней орбитали ($n = 1$) равна нулю или очень близка к нему. Ниже в (74) выбирается другое начало отсчета.

Классическая функция распределения запишется теперь в виде

$$f(\epsilon) = cV_Q \exp(-\epsilon/\tau). \quad (16)$$

Заселенность будет значительно меньше единицы, если

$$cV_Q \ll 1, \quad (17)$$

т. е. если среднее число атомов в квантовом объеме знач-

ительно меньше единицы. Неравенство (17), а, следовательно, и закон идеального газа нарушаются при высоких концентрациях, низких температурах и малом молекулярном весе.

На рис. 11.1 был приведен график зависимости V_Q от температуры для некоторых значений атомного веса. Для газа при комнатной температуре и атмосферном давлении концентрация равняется по порядку величины $3 \cdot 10^{19}$ атом/см³. Оценим значение квантового объема для гелия

$$V_Q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2} \approx \left[\frac{6 \cdot 10^{-54}}{(6 \cdot 10^{-24})(4 \cdot 10^{-14})} \right] \approx 10^{-25} \text{ см}^3;$$

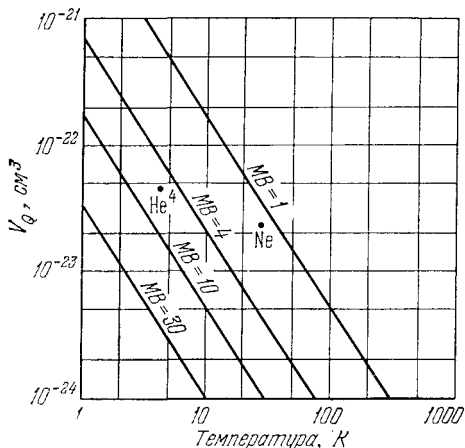


Рис. 11.1. Зависимость квантового объема от температуры для нескольких значений молекулярного веса.

Здесь

$$V_Q = \frac{5,32 \cdot 10^{-21}}{[(MВ)(T)]^{3/2}} \text{ см}^3,$$

где МВ — молекулярный вес, а T — температура в градусах Кельвина. Точки показывают атомные объемы $V_A = V/N$ для жидкого He⁴ и жидкого Ne в их точках кипения при давлении 1 атм. Для неона в точке кипения $V_A \gg V_Q$, но для гелия $V_A \approx V_Q$.

отсюда получаем, что при комнатной температуре и атмосферном давлении $cV_Q \approx 10^{-6}$. Эта величина много меньше единицы, и, следовательно, газ находится в классическом режиме. В классическом режиме, безусловно, находится и окружающая нас атмосфера.

В соответствии с определением λ химический потенциал равен $\mu = \tau \ln \lambda$. Учитывая (15), получаем для химического потенциала одноатомного идеального газа соотношение $\mu/\tau = \ln cV_Q = \ln c + \ln V_Q = \ln(N/V) + 3/2 \ln(2\pi\hbar^2/M\tau)$. (18)

Для гелия этот результат представлен графически на рис. 11.2.

Отметим, что большие значения концентрации означают большие значения химического потенциала: выражение для μ содержит логарифм концентрации. Такая зависимость от концентрации интуитивно кажется вполне естественной. Большой химический потенциал связан с большой концентрацией, и частицы стремятся двигаться из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией.

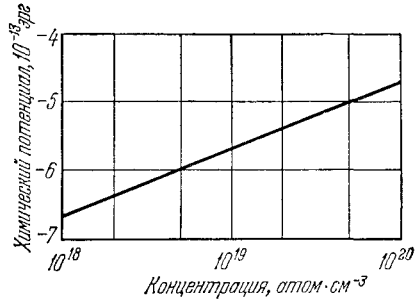


Рис. 11.2. Химический потенциал He⁴ при 300 К в приближении идеального газа.

Энергия

Полная энергия идеального газа равна

$$U = \sum_i \epsilon_i f(\epsilon_i) = \lambda \sum_i \epsilon_i \exp(-\epsilon_i/\tau), \quad (19)$$

но мы вычислим ее другим способом*). Статистическая сумма

*) Прямым расчетом находим для полной энергии выражение

$$U = 1/2 \pi \lambda \int_0^{\infty} dn n^2 \epsilon \exp(-\epsilon/\tau). \quad (19a)$$

Вводя, как и в (9), замену $x^2 \equiv \pi^2 \hbar^2 n^2 / 2ML^2 \tau$, получаем

$$U = 1/2 \pi \lambda \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2 \tau} \right)^{-3/2} \int_0^{\infty} dx x^4 \exp(-x^2), \quad (19b)$$

где согласно (2.49) определенный интеграл равен $3/8 \sqrt{\pi}$. Подставляя теперь $N = V\lambda/V_Q$, находим окончательно $U = 3/2 N\tau$.

для одного атома имеет вид

$$Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/\tau) = 1/2\pi \int_0^\infty dn n^2 \exp[-(\hbar\pi n)^2/2ML^2\tau]. \quad (20)$$

Используя новую переменную,

$$x \equiv \frac{\hbar\pi n}{L} \frac{1}{(2M\tau)^{1/2}},$$

получаем

$$Z = \tau^{3/2} 1/2\pi (2M)^{3/2} (L/\hbar\pi)^3 \int_0^\infty dx x^2 \exp(-x^2) = \text{const} \cdot \tau^{3/2}. \quad (21)$$

Учитывая соотношение (6.36), найдем отсюда выражение для полной энергии в виде

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

или

$$U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln \tau^{3/2} + \text{const}). \quad (22)$$

Отсюда следует, что полная энергия идеального газа в расчете на один атом равна

$$\boxed{U = 3/2\tau.} \quad (23)$$

Этот результат служит иллюстрацией знаменитого утверждения, известного как закон равного распределения энергии: *средняя кинетическая энергия поступательного движения, приходящаяся на каждую поступательную степень свободы атома, равна в классическом пределе $1/2\tau$ или $1/2k_B T$* . Движение атома происходит в трех измерениях: каждое из них называется его *степенью свободы*.

Более общая форма закона равного распределения энергии относится к гармоническому осциллятору в классическом пределе. Выше мы показали (см. (6.72)), что в высокотемпературном пределе $\tau \gg \hbar\omega$ энергия одномерного гармонического осциллятора равна τ . Этот результат поддается интерпретации с помощью классической статистической механики (см. Приложение V). Из всей энергии τ доля $1/2\tau$ является тепловым средним кинетической энергии, а другая доля $1/2\tau$ — тепловым средним потенциальной энергии. Такое значение теплового среднего потенциальной энергии справедливо только для гармонического осциллятора. Действительное его значение зависит от вида функции, описывающей потенциальную энергию. Иная величина получается, например, для ангармонического осциллятора. Многоатомные молекулы обладают вращательными степенями свобо-

ды, и средняя энергия каждой такой степени свободы равна $1/2\tau$ в случае, когда температура велика по сравнению с разностью энергий вращательных энергетических уровней молекул. Вращательная энергия является кинетической (см. задачу 11.9). Линейная молекула имеет две вращательные степени свободы, которые могут возбуждаться, нелинейная молекула обладает тремя вращательными степенями свободы.

Задача 11.1. Энергия газа ультрарелятивистских частиц. Ультрарелятивистские частицы обладают импульсом p , который удовлетворяет неравенству $pc \gg Mc^2$, где M — масса покоя частицы. Соотношение де Бройля $\lambda = h/p$ для квантовой длины волны по-прежнему выполняется. Показать, что средняя энергия на частицу в невырожденном ультрарелятивистском газе равна 3τ , если $\epsilon \approx pc$, тогда как для нерелятивистского случая она равна $3/2\tau$. (Интересное обсуждение различных релятивистских проблем содержится в [45].)

Энтропия

Химический потенциал был определен в гл. 5 посредством производной энтропии по числу частиц N при постоянной энергии U . Для нахождения выражения для энтропии идеального газа выразим сначала химический потенциал в виде функции от N и U , а не от N и τ . Для этого учтем, что $U = 3/2 N\tau$ или $\tau = 2U/3N$. Тогда соотношение (18) для химического потенциала примет вид

$$\mu/\tau = \ln(N/V) + 3/2 \ln(3\pi\hbar^2 N/MU). \quad (24)$$

Последнее соотношение удобно переписать так, чтобы сгруппировать члены, содержащие число частиц N :

$$\mu/\tau = 3/2 \ln(3\pi\hbar^2/MUV^{2/3}) + 5/2 \ln N. \quad (25)$$

По определению химического потенциала имеем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U, V} = -\frac{\mu}{\tau}. \quad (26)$$

Интегрируя (26) при постоянных U и V , получим для энтропии

$$\int d\sigma = \int dN (-\mu/\tau), \quad (27)$$

или

$$\sigma(N, U, V) = \int dN (-\mu/\tau). \quad (28)$$

Подставив (25) в (28) и используя интеграл

$$\int_0^N dN \ln N = N \ln N - N, \quad (29)$$

находим

$$\sigma(N, U, V) = 3/2 N \ln\left(\frac{MUV^{2/3}}{3\pi\hbar^2}\right) - 5/2 N \ln N + 5/2 N. \quad (30)$$

Это и есть искомый результат. Но для многих целей желательно знать зависимость энтропии от температуры.

Используя равенство $U = 3/2 N\tau$, перепишем (30) так, чтобы получить энтропию как функцию температуры, а не энергии, а именно

$$\sigma(N, \tau, V) = N \ln \left[\left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{N} \right) \right] + 5/2 N, \quad (31)$$

или

$$\sigma(N, \tau, V) = N (-\ln cV_Q + 5/2). \quad (32)$$

В классическом режиме $cV_Q \ll 1$ и, следовательно, $-\ln cV_Q$ положительно.

Полученный результат называется *уравнением Сакура — Тетроде* для одноатомного идеального газа [46—49]. Оно имеет большое историческое значение и играет важную роль в химической термодинамике. Хотя приведенное уравнение и содержит \hbar , но тем не менее этот результат был в основном уже известен из опытов по измерению давления пара и из изучения равновесия в химических реакциях задолго до того, как был развит и понят квантовомеханический подход. Его объяснение представляло большие трудности для физиков-теоретиков, и многие попытки, предпринятые в первые годы нынешнего столетия, потерпели провал. В последующих главах мы обсудим применения выражений (30) и (31).

Мы опустили спиновый вклад $N \ln(2I + 1)$ в энтропию идеального газа. Он определяется логарифмом от числа $(2I + 1)^N$ независимых спиновых состояний, которые могут быть образованы N атомами со спином I . Этот вклад называется *спиновой энтропией*. Если неспаренных электронов нет, то символ I относится только к ядерному спину. Ниже приводятся выражения для спиновой энтропии для электронной системы со спином \mathcal{S} и ядерной системы со спином I . Спиновая энтропия может содержать как электронный, так и ядерный вклад.

Электронный спин атома в единицах \hbar	Спин ядра в единицах \hbar	Полное число независимых спиновых состояний	Полная спиновая энтропия
0	I	$(2I + 1)^N$	$N \ln(2I + 1)$
\mathcal{S}	0	$(2\mathcal{S} + 1)^N$	$N \ln(2\mathcal{S} + 1)$
\mathcal{S}	I	$(2\mathcal{S} + 1)^N (2I + 1)^N$	$N \ln(2\mathcal{S} + 1) + N \ln(2I + 1)$

Как следует из (32), энтропия идеального газа прямо пропорциональна числу частиц N , если их концентрация N/V по-

стоянна. Если два одинаковых газа помещены рядом и энтропия каждого равна σ_1 , то полная энтропия равна $2\sigma_1$. Мы видим, что величина энтропии определяется масштабами системы: энтропия линейна по числу частиц.

Экспериментальная проверка уравнения Сакура — Тетроде

Мы видели, что энтропию одноатомного идеального газа можно вычислить с помощью уравнения Сакура — Тетроде (31). Рассчитанное таким образом значение для одного моля одноатомного газа при заданной температуре и давлении можно сравнить с экспериментальным значением энтропии газа. Последнее можно найти суммированием нескольких слагаемых, а именно:

1. Прирост энтропии при нагревании твердого тела от абсолютного нуля до точки плавления.

2. Прирост энтропии при переходе твердого тела в жидкое состояние.

3. Прирост энтропии при нагревании жидкости от точки плавления до точки кипения.

4. Прирост энтропии при переходе жидкости в газ.

5. Прирост энтропии при изменении состояния газа от точки кипения до заданных температуры и давления.

Кроме того, могут еще вводиться небольшие поправки на неидеальность газа. В настоящее время сравнение экспериментальных и теоретических значений проведено для многих газов, и получено очень хорошее согласие между этими величинами. (Классической в этой области считается работа [50].)

Приведем данные такого сравнения для неона, основанные на измерениях Клузиуса [51].

1. Измерялась теплоемкость твердого неона при температурах от 12,3 К до точки плавления 24,55 К при давлении в 1 атм. Теплоемкость твердой фазы ниже 12,3 К оценивалась по закону Дебая (см. гл. 16) путем экстраполяции к абсолютному нулю измерений, полученных при температуре выше 12,3 К. Энтропия твердого тела при точке плавления определялась численным интегрированием $\int dT (C_p/T)$; она равна

$$S_{\text{ТВ}} = 14,29 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

2. Количество тепла, необходимое для расплавления твердого неона при 24,55 К, оказалось равным 355 Дж·моль⁻¹. Изменение энтропии, связанное с плавлением, равно

$$\Delta S_{\text{плав}} = \frac{335 \text{ Дж}/\text{моль}}{24,55 \text{ К}} = 13,64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

3. Теплоемкость жидкости измерялась от точки плавления до точки кипения 27,2 К при давлении в 1 атм. Для прироста энтропии было получено

$$\Delta S_{\text{жидк}} = 3,85 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

4. Тепло, необходимое для испарения жидкости при 27,2 К, оказалось равным 1761 Дж·моль⁻¹. Для изменения энтропии, связанного с испарением, было получено

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{1761 \text{ Дж/моль}}{27,2 \text{ К}} = 64,62 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Итак, экспериментально найденное значение энтропии 1 моля газа при температуре 27,2 К и давлении 1 атм равно

$$S_{\text{газ}} = S_{\text{тв}} + \Delta S_{\text{плав}} + \Delta S_{\text{жидк}} + \Delta S_{\text{исп}} = 96,40 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Вычисленное по уравнению Сакура — Тетроде значение энтропии неона при тех же условиях равно

$$S_{\text{газ}} = 96,45 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Прекрасное согласие с экспериментом убеждает нас в правильности всего теоретического аппарата, который приводит к уравнению Сакура — Тетроде. Выражение (31) вряд ли можно было бы угадать, и подтверждение его опытным путем имеет большое значение. Результаты для неона, аргона и криптона приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Сравнение экспериментальных и теоретических значений энтропии в точке кипения при давлении 1 атм [52]

Газ	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	Энтропия, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
		эксперимент	теория
Ne	27,2	96,40	96,45
Ar	87,29	129,75	129,24
Kr	119,93	144,56	145,06

Задача 11.2. Интегрирование термодинамического тождества для идеального газа. При постоянном числе частиц из термодинамического тождества имеем

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \frac{p dV}{T}.$$

Показать, что для идеального газа энтропия равна

$$S = C_V \ln T + Nk_B \ln V + S_1, \quad (33)$$

где S_1 — константа, не зависящая от T и V . Мы использовали тот факт, что для идеального газа $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Отметим, что (31) и (32) представляют собой более сильный результат, чем (33), так как они дают значение S_1 , выраженное через фундаментальные константы, т. е. дают абсолютную энтропию.

Задача 11.3. Энтропия смешения. Допустим, что система из N атомов типа A приводится в диффузионный контакт с системой из N атомов типа B , находящейся при той же температуре и имеющей такой же объем. Показать, что после достижения диффузионного равновесия суммарная энтропия возрастает на $2N \ln 2$. Показать, что в случае одинаковых атомов ($A \equiv B$) при установлении диффузионного равновесия возрастания энтропии не произойдет. Прирост энтропии $2N \ln 2$ называется *энтропией смешения*.

Давление

Как видно из (31) или (33), энтропия идеального газа зависит от объема следующим образом:

$$\sigma(V) = N \ln V + \text{const.} \quad (34)$$

Учитывая соотношение

$$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, N}, \quad (35)$$

получаем для давления газа

$$p/\tau = N/V. \quad (36)$$

Мы можем переписать (36) в форме

$$pV = N\tau \quad \text{или} \quad pV = Nk_B T. \quad (37)$$

Это соотношение называется *законом идеального газа*.

Связь между давлением, объемом и температурой для газа, жидкости или твердого тела называется уравнением состояния. Таким образом, (37) является уравнением состояния идеального газа.

Один моль газа содержит N_0 молекул, и для одного моля можно записать

$$pV = N_0 k_B T = RT, \quad (38)$$

где *газовая постоянная* R определяется как

$$\begin{aligned} R &= N_0 k_B = (6,02252 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль}) \cdot (1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}) = \\ &= 8,31434 \cdot 10^7 \text{ эрг/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned} \quad (39)$$

Здесь N_0 — *число Авогадро*, т. е. число молекул в одном моле, и оно равно $6,02252 \cdot 10^{23}$ молекул/моль. (В недавнем обзоре значений физических констант приводятся величины $N_0 = 6,0220943 \times 10^{23}$ молекул/моль и $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot К $^{-1}$ [33*].)

Закон идеального газа (37) является одним из наиболее важных результатов статистической теории газов. Наш вывод был

основан на использовании только фундаментальных предположений статистической механики. Закон идеального газа можно вывести также с помощью элементарных кинетических соображений, если предположить, что для энергии справедливо соотношение $U = \frac{3}{2}N\tau$. Мы обсудим этот подход в гл. 13.

Часто закон идеального газа используется в другой форме, особенно в астрофизике. Плотность по массе определяется как

$$\rho = NM/V, \quad (40)$$

где M — масса атома. Таким образом, $N/V = \rho/M$ или

$$p = \frac{\tau}{M} \rho; \quad \rho = \frac{M}{\tau} p. \quad (41)$$

Правый вариант этого соотношения можно записать в виде

$$\text{отклик} = \text{константа} \times \text{сила}, \quad (42)$$

если считать плотность ρ откликом, а давление p — силой. Подобную же форму имеет закон парамагнетизма $\mathcal{M} = (N\mu_0^2/\tau)H$ (см. (4.39), где магнитный момент \mathcal{M} — отклик, а магнитное поле H — сила.

Задача 11.4. Связь давления с плотностью энергии.

а. Показать, что среднее давление в системе, находящейся в тепловом контакте с резервуаром, определяется соотношением

$$p = - \frac{\sum_l \left(\frac{d\varepsilon_l}{dV} \right) \exp(-\varepsilon_l/\tau)}{Z}, \quad (43)$$

где суммирование проводится по всем состояниям системы.

б. Исходя из (10.20), показать, что для газа свободных частиц с помощью граничных условий можно получить соотношение

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \right)_N = - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_l}{V}. \quad (44)$$

Этот результат остается справедливым независимо от того, относится ли ε_l к состоянию N невзаимодействующих частиц или к орбитали.

в. Показать, что для газа свободных нерелятивистских частиц

$$p = \frac{2}{3} U/V \quad (45)$$

где U — тепловое среднее энергии системы. Этот результат пригоден не только для классического режима: он справедлив как для бозонов, так и для фермионов, если они имеют ненулевую массу покоя

Теплоемкость

Теплоемкость системы при постоянном объеме определяется как

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (46)$$

Здесь подразумевается, что число атомов остается постоянным,

Используем термодинамическое тождество для того, чтобы представить C_V в виде

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V, \quad (47)$$

так как $dU = TdS$ при изменении, при котором $dN = 0$ и $dV = 0$. Согласно (23) для идеального одноатомного газа $U = 3/2 N \tau$, так что

$$C_V = 3/2 N k_B, \quad (48)$$

или на каждую степень свободы приходится по $1/2 k_B$. Для одного моля имеем $C_V = 3/2 R$.

Теплоемкость при постоянном давлении определяется как

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (49)$$

причем считается, что число частиц постоянно. С помощью термодинамического тождества получаем

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (50)$$

Можно ожидать, что C_p больше C_V , поскольку при нагревании при постоянном объеме газ не совершает внешней работы, а при нагревании при постоянном давлении газ расширяется и совершает работу против внешнего давления. Эта работа и дает вклад в C_p .

Найдем выражение для разности между C_p и C_V . Рассмотрим сначала C_V для *многоатомного* идеального газа. Его энергия с хорошей точностью равна сумме вкладов от поступательного и внутренних движений; последние складываются из колебательного и вращательного движений. Таким образом,

$$U = U_{\text{поступ}} + U_{\text{внутр}}, \quad (51)$$

или

$$U = 3/2 N \tau + N u_{\text{внутр}}, \quad (52)$$

где $u_{\text{внутр}}$ — колебательная и вращательная энергии одной молекулы. Теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3/2 N k_B + N \frac{\partial u_{\text{внутр}}}{\partial T}, \quad (53)$$

что является обобщением (48). Из (52) получаем также

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = 3/2 N k_B + N \frac{\partial u_{\text{внутр}}}{\partial T}, \quad (54)$$

что совпадает с (53) для $(\partial U / \partial T)_V$ (этот результат справедлив только для идеального газа).

Далее,

$$pV = Nk_B T; \quad p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = Nk_B \quad (55)$$

и, следовательно, (50) принимает вид

$$C_p = C_V + Nk_B. \quad (56)$$

Общее выражение для $C_p - C_V$, применимое к твердым телам, жидкостям и газам, приводится как пример в гл. 19. Для идеального одноатомного газа имеем

$$C_p = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B = \frac{5}{2}Nk_B. \quad (57)$$

Для одного моля газа из (56) получаем

$$\boxed{C_p - C_V = R.} \quad (58)$$

Задача 11.5. Вычислить C_V для идеального газа другим способом. а. С помощью (31) показать, что

$$S(T) = Nk_B \ln T^{3/2} + Nk_B \ln V + S_1. \quad (59)$$

б. Используя (59), подтвердить, что

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B. \quad (60)$$

Это является отличным от (47) выводом выражения для C_V .

Флуктуации числа частиц

Для выяснения того, хорошо ли определено полное число частиц в системе, находящейся в диффузионном контакте с резервуаром, вычислим для идеального газа среднеквадратичное отклонение N от $\langle N \rangle$. Это отклонение равно

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - 2\langle N \rangle \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2. \quad (61)$$

Мы показали (см. (6.62)), что

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \tau \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (62)$$

Для идеального газа число частиц связано с химическим потенциалом соотношением (см. (15))

$$\langle N \rangle = \exp(\mu/\tau) (V/V_Q). \quad (63)$$

Тогда для среднеквадратичной флуктуации получаем

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \tau \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N \rangle, \quad (64)$$

а относительная среднеквадратичная флуктуация равна

$$\boxed{\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle^2} = \frac{1}{\langle N\rangle}} \quad (65)$$

Если рассматривается макроскопическое число частиц в объеме, то относительные флуктуации чрезвычайно малы. При $\langle N \rangle = 10^{20}$ получаем, извлекая квадратный корень,

$$\left[\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle^2} \right]^{1/2} = 10^{-10}. \quad (66)$$

Это показывает точность с которой находящаяся в диффузионном контакте система отражает свойства системы с фиксированным числом частиц.

Задача 11.6. *Флуктуации в ферми-газе.* Показать, что для одной орбитали в фермионной системе справедливо соотношение

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle n \rangle (1 - \langle n \rangle). \quad (67)$$

где $\langle n \rangle$ — среднее число фермионов на этой орбитали. Отметим, что флуктуация числа фермионов отсутствует для орбиталей с энергией, значительно меньшей энергии Ферми, для которых, следовательно, $\langle n \rangle = 1$.

Задача 11.7. *Флуктуации в бозе-газе.* Показать, что

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle n \rangle (1 + \langle n \rangle) \quad (68)$$

где $\langle n \rangle$ — заселенность какой-либо одной орбитали бозонной системы. Отсюда следует, что если заселенность велика ($\langle n \rangle \gg 1$), то относительные флуктуации порядка единицы

$$\frac{\langle(\Delta n)^2\rangle}{\langle n \rangle^2} \sim 1 \quad (69)$$

и, значит, абсолютные величины флуктуации могут быть очень большими*). Этот вопрос обсуждается в гл. 15.

Флуктуации энергии

Система, находящаяся в тепловом контакте с резервуаром, не имеет строго постоянной энергии. Даже само определение температуры системы посредством соприкосновения ее с термометром или с тепловым резервуаром ведет к возникновению неопределенности в величине энергии. В гл. 6 мы нашли выражение для среднеквадратичной флуктуации энергии ϵ системы

$$\langle(\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2\rangle = k_B T^2 C_V, \quad (70)$$

где C_V — теплоемкость при постоянном объеме. Для идеального

*) Флуктуации могут, однако, оказаться малыми, если полное число частиц в системе поддерживается постоянным [53].

одноатомного газа

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B; \quad U = \frac{3}{2}Nk_B T = \langle \epsilon \rangle,$$

так что

$$\frac{\langle (\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle}{\langle \epsilon \rangle^2} = \frac{2}{3N}. \quad (71)$$

Таким образом, корень квадратный из среднеквадратичной относительной флуктуации энергии идеального газа порядка $1/\sqrt{N}$. Для $N \sim 10^{20}$ относительная флуктуация порядка 10^{-10} , т. е. пренебрежимо мала. Для систем обычных лабораторных размеров энергия практически одинаково хорошо определена независимо от того, находится ли система в тепловом контакте с резервуаром или строго изолирована.

Флуктуации давления

Еще Гиббс отмечал в своей работе, что флуктуации давления труднее для рассмотрения, чем флуктуации энергии.

Так как молекулы ударяются о стенку или какую-либо границу «мгновенно», то бессмысленно говорить о мгновенном давлении. Поэтому нельзя обсуждать флуктуации давления в газе без рассмотрения их частотного спектра. Понятие частотного спектра шумов или флуктуаций является очень ценным в физике, но оно лежит за пределами ограниченных возможностей принятого нами изложения (за исключением обсуждения шумов в электрических цепях в Приложении VIII).

Равновесие в гравитационном поле

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в статическом равновесии в однородном гравитационном поле с ускорением силы тяжести g . Попытаемся найти изменение давления с высотой. Конкретная геометрия задачи показана на рис. 11.3; она выбрана в таком виде для удобства. Два объема, которые можно выделить из большого объема, находятся в тепловом и диффузионном контакте, так что $\tau_1 = \tau_2$ и $\mu_1 = \mu_2$. Ключом к решению задачи является поведение химического потенциала.

Для нижнего объема большая сумма имеет вид

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_N \sum_l \exp \{ [N\mu_1 - \epsilon_l(N)]/\tau \}, \quad (72)$$

где $\epsilon_l(N)$ — энергия N -частичного состояния нижнего объема. Соответствующее N -частичное l -е состояние верхнего объема имеет энергию, превышающую $\epsilon_l(N)$ на величину гравитационной потенциальной энергии $NMgL$, которой обладают N частиц массы M , поднятых в гравитационном поле на высоту L .

Энергия этого состояния в верхнем объеме равна

$$\varepsilon_1(N) + NMgL, \quad (73)$$

так что большую сумму для него можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_2 &= \sum_N \sum_l \exp \{ [N\mu_2 - \varepsilon_1(N) - NMgL]/\tau \} = \\ &= \sum_N \sum_l \exp \{ [N(\mu_2 - MgL) - \varepsilon_1(N)]/\tau \}. \end{aligned} \quad (74)$$

Там, где в выражении для \mathcal{Z}_1 стоит μ_1 , в выражении для \mathcal{Z}_2 появляется $\mu_2 - MgL$. Для нижнего объема получаем из (18)

$$\mu_1 = \tau \ln c_1 V_Q. \quad (75)$$

Здесь c_1 — концентрация в нижнем объеме. Интеграл (6), который приводит к (11), изменит свой вид, так как для верхнего объема вместо λ_1 надо всюду писать

$$\lambda_2 \exp(-MgL/\tau).$$

Поэтому для него получим

$$\mu_2 - MgL = \tau \ln c_2 V_Q, \quad (76)$$

или

$$\mu_2 = \tau \ln c_2 V_Q + MgL. \quad (77)$$

Заметим, что потенциал μ_2 увеличился на потенциальную энергию одной частицы, равную MgL .

При диффузионном равновесии оба химических потенциала μ_1 и μ_2 равны. Поэтому концентрация в верхнем объеме должна быть меньше, чем в нижнем, поскольку должно выполняться равенство

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \tau \ln c_1 V_Q = \\ &= \tau \ln c_2 V_Q + MgL = \mu_2, \end{aligned} \quad (78)$$

или

$$\tau \ln (c_1/c_2) = MgL. \quad (79)$$

Отсюда

$$c_2 = c_1 \exp[-MgL/\tau]. \quad (80)$$

Это соотношение выражает зависимость концентрации частиц от высоты L .

Давление идеального газа пропорционально концентрации его молекул. Поэтому

$$p_2 = p_1 \exp(-MgL/\tau). \quad (81)$$

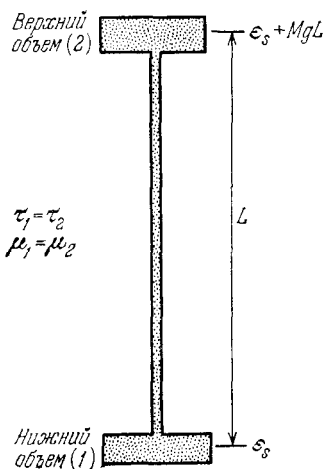


Рис. 11.3. Два сосуда с газом, находящиеся в тепловом и диффузионном контакте, в поле тяжести.

Если орбиталь s в нижнем объеме имеет энергию ε_s , то соответствующая орбиталь в верхнем объеме имеет энергию $\varepsilon_s + MgL$.

Соотношение (81) называется *барометрической формулой*. Она дает зависимость давления от высоты L в изотермической атмосфере для газа частиц какого-то одного сорта.

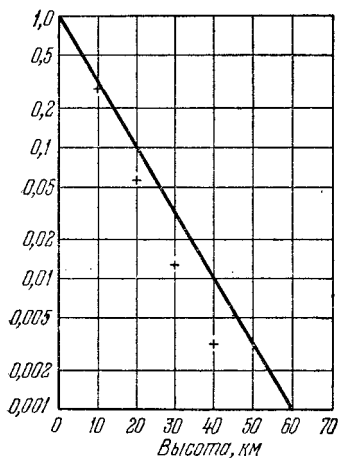


Рис. 11.4. Уменьшение давления с высотой для атмосферы N_2 при 290 К.

Крестиками показаны усредненные данные, полученные с помощью ракет. По оси ординат отложено давление в долях от давления на поверхности Земли.

на рис. 11.4. Там же приведены экспериментальные значения полного давления, полученные в результате использования ракет. (В действительности атмосфера Земли не является изотермической.)

Химический потенциал в силовом поле

Согласно (15) выражение для химического потенциала одноатомного идеального газа с нулевым спином имеет вид

$$\mu = \tau \ln cV_Q, \quad (83)$$

где c — концентрация и V_Q — квантовый объем. Этот результат получен для случая нулевой энергии наименьшей орбитали. В гравитационном поле энергия всех орбиталей возрастает на MgL , т. е. на гравитационный потенциал одной частицы на высоте L по отношению к выбранному уровню. Для химического потенциала на высоте L было найдено соотношение

$$\mu(L) = \tau \ln cV_Q + MgL, \quad (84)$$

где теперь c обозначает концентрацию на высоте L . Отметим,

Из (81) следует, что существует характерная высота τ/Mg , на которой атмосферное давление уменьшается в $e=2,72$ раза. Чтобы оценить ее, рассмотрим изотермическую атмосферу, состоящую из молекул азота с молекулярным весом 28. Масса одной молекулы N_2 равна $(28) \cdot (1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}) \approx 48 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. При температуре 290 К значение τ равно $(290 \text{ К}) \cdot (1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}) \approx 4,0 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$. Учитывая, что $g \approx 980 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$, получим для характерной высоты

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{Mg} &\approx \frac{4,0 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}}{(48 \cdot 10^{-24} \text{ г}) \cdot (980 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2})} \approx \\ &\approx 0,85 \cdot 10^6 \text{ см} = 8,5 \text{ км}. \end{aligned} \quad (82)$$

Более легкие молекулы, такие как N_2 и He , «заберутся» соответственно выше.

Давление, вычисленное для N_2 при 290 К, представлено графически

что в (84) cV_Q есть вероятность того, что частица находится в объеме V_Q .

Полученный результат легко обобщить на систему заряженных частиц в электростатическом поле с потенциалом $\Phi(r)$. Если q — заряд частицы, то ее потенциальная энергия равна $q\Phi(r)$. Следовательно,

$$\mu(r) = \tau \ln c(r) V_Q + q\Phi(r). \quad (85)$$

Но для системы, находящейся в диффузионном равновесии, химический потенциал постоянен и не зависит от r . Поэтому изменение электростатического потенциала от $\Phi(r_1)$ до $\Phi(r_2)$ должно компенсироваться изменением концентрации частиц от $c(r_1)$ до $c(r_2)$:

$$\tau \ln c(r_1) V_Q + q\Phi(r_1) = \tau \ln c(r_2) V_Q + q\Phi(r_2), \quad (86)$$

или

$$\frac{c(r_2)}{c(r_1)} = \exp \{q [\Phi(r_1) - \Phi(r_2)] / \tau\}. \quad (87)$$

Этот результат связывает отношение концентраций частиц с разностью потенциалов. Он имеет большое значение для полупроводниковых приборов: разность потенциалов в p — n -переходе приводит к разности электронных концентраций по обе стороны от него.

Химический потенциал идеального газа с внутренними степенями свободы *)

Идеальный газ не обязательно должен быть одноатомным. Рассмотрим теперь идеальный газ из одинаковых многоатомных молекул. Каждая молекула может совершать колебательные и вращательные движения: они связаны с внутренними степенями свободы, и их следует отличать от поступательных степеней свободы. Предположим, что полная энергия ϵ_t t -й орбитали молекулы состоит из двух частей

$$\epsilon_t = \epsilon_i + \epsilon_n, \quad (88)$$

где ϵ_i относится к внутренним степеням свободы, а ϵ_n — к поступательному движению центра тяжести молекулы. Нам известно, что для поступательного движения

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2, \quad (89)$$

где n — квантовое число орбитали, соответствующей поступательному движению (см. гл. 10). Колебательная энергия молекулы ϵ_i рассматривалась в гл. 6; вращательная энергия будет разбираться в задаче 11.9.

*) Этот раздел при первом чтении можно опустить.

Написав (88), мы тем самым предположили, что волновую функцию φ_i , соответствующую i -й орбитали молекулы, можно представить в виде произведения волновых функций, т. е.

$$\Phi_i = \varphi_i \Phi_n, \quad (90)$$

где φ_i относится к возбуждению вращательных и колебательных степеней свободы, а Φ_n описывает поступательное движение.

В классическом режиме вероятность того, что данная орбиталь, соответствующая поступательному движению, занята, всегда очень мала по сравнению с единицей. При записи большой суммы в классическом режиме для системы, состоящей из такой орбитали, мы пренебрегаем членами порядка λ^2 и более высокими степенями λ , так как эти члены соответствуют заселенности орбитали более чем одной молекулой. Такое приближение, как отмечалось выше, лежит в основе понятия классического режима. Для фермионной системы члены порядка λ^2 и выше вообще никогда не играют роли.

Таким образом, большая сумма для системы всех i -х орбиталей, у которых поступательное квантовое число в точности равно n , а внутреннее квантовое число i пробегает все возможные значения, равна в классическом режиме

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda \sum_i \exp[-(\epsilon_i + \epsilon_n)/\tau]. \quad (91)$$

Перепишем это выражение в виде

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda \left(\sum_i \exp(-\epsilon_i/\tau) \right) \exp(-\epsilon_n/\tau). \quad (92)$$

Введем статистическую сумму для внутренних степеней свободы

$$Z_{\text{внутр}} \equiv \sum_i \exp(-\epsilon_i/\tau); \quad (93)$$

тогда (91) запишется следующим образом:

$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda Z_{\text{внутр}} \exp(-\epsilon_n/\tau). \quad (94)$$

Вероятность того, что орбиталь с n , соответствующая поступательному движению, занята, равна (независимо от состояния внутреннего движения) отношению члена с λ ко всей большой сумме \mathcal{Z} :

$$f(\epsilon_n) = \frac{\lambda Z_{\text{внутр}} \exp(-\epsilon_n/\tau)}{1 + \lambda Z_{\text{внутр}} \exp(-\epsilon_n/\tau)} \approx \lambda Z_{\text{внутр}} \exp(-\epsilon_n/\tau). \quad (95)$$

Классический режим определяется условием $f(\epsilon_n) \ll 1$. Выражение (95) совершенно аналогично соотношению (3) для одноатомного случая, только теперь роль λ играет $\lambda Z_{\text{внутр}}$. Величина λ в (95) — по-прежнему абсолютная активность, и она, как

и ранее, связана с химическим потенциалом соотношением $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$.

Некоторые результаты для многоатомного идеального газа отличаются от результатов, полученных для одноатомного идеального газа:

а. Выражение (15) для λ заменяется на

$$\lambda = \frac{cV_Q}{Z_{\text{внутр}}}. \quad (96a)$$

Таким образом, мы должны добавить к химическому потенциалу, определяемому (18), новый член $-\tau \ln Z_{\text{внутр}}$:

$$\mu = \tau (\ln cV_Q - \ln Z_{\text{внутр}}). \quad (96b)$$

б. Выражение (22) для полной энергии принимает теперь вид

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \left(Z_{\text{внутр}} \sum_n \exp(-\epsilon_n/\tau) \right) = \\ &= \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \sum_n \exp(-\epsilon_n/\tau) + \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{\text{внутр}}. \end{aligned} \quad (97)$$

Таким образом, энергия увеличилась на величину

$$U_{\text{внутр}} = N\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{\text{внутр}}. \quad (98)$$

Первоначальный результат $U = 3/2 N\tau$ применим только к поступательной энергии

$$U_{\text{поступ}} = 3/2 N\tau. \quad (99)$$

в. Из-за возрастания энергии возрастает теплоемкость.

г. Энтропия также возрастает. Явное выражение для энтропии см. в (101).

д. Добавка к энтропии не зависит от объема, так как $Z_{\text{внутр}}$ не зависит от него. Давление определяется соотношением

$$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{N, U}, \quad (100)$$

следовательно, давление при данной температуре не изменяется из-за появления внутренних степеней свободы. Таким образом, как и для одноатомного идеального газа, мы имеем $pV = N\tau$.

е. Хотя C_V меняется, но соотношение $C_p - C_V = R$ остается справедливым.

Задача 11.8. Энтропия внутренних степеней свободы. Показать, что энтропия $\sigma_{\text{внутр}}$, связанная с внутренними степенями свободы, равна

$$\sigma_{\text{внутр}} = N \ln Z_{\text{внутр}} + N\tau \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{\text{внутр}} = N \frac{\partial}{\partial \tau} \tau \ln Z_{\text{внутр}} \quad (101)$$

Указание. Воспользоваться выражением

$$\sigma_{\text{внутр}} = \int_0^{\tau} \frac{\partial U_{\text{внутр}}}{\partial \tau} \frac{d\tau}{\tau}, \quad (102)$$

где $U_{\text{внутр}}$ определяется (98). Результат (101) получается из (102) интегрированием по частям.

Задача 11.9. Вращение молекул. Рассмотрим вращательные состояния двухатомной молекулы, например, CO. Энергия каждого состояния равна

$$\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1),$$

где I — момент инерции относительно оси, проходящей через центр тяжести перпендикулярно к линии, соединяющей оба атома. Вращательное квантовое число J может принимать значения 0, 1, 2, 3, ... Для каждого J имеется $2J+1$ состояний с равными вращательными энергиями; эти состояния различаются проекциями J на произвольное направление.

а. Записать статистическую сумму для вращательных состояний и найти ее в явном виде (хотя и приближенно) для температур, больших по сравнению с \hbar^2/I .

Указание. Заменить сумму интегралом.

б. Записать точные и приближенные выражения (в том же приближении, что и в п. *а*) для вращательных вкладов в энергию, энтропию, теплоемкость и свободную энергию.

в. Найти приближенное выражение для вращательной энергии при низких температурах. Грубо представить график зависимости энергии от температуры, используя соответствующие единицы для обеих осей. Убедиться в том, что поведение этой функции в пределе показано правильно

Последовательность логических шагов, приводящих к закону идеального газа

(а) $f(\epsilon) = \lambda \exp(-\epsilon/\tau)$

Заселенность орбитали в классическом пределе $f(\epsilon) \ll 1$.

(б) $\lambda = \frac{N}{\sum_n \exp(-\epsilon_n/\tau)}$

При данном N это уравнение определяет λ в классическом пределе.

(в) $\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{V^{1/3}} \right)^2$

Энергия орбитали свободной частицы с квантовым числом n в кубе объема V .

(г) $\sum_n \exp(-\epsilon_n/\tau) =$

Преобразование суммы в интеграл.

$$= \frac{1}{2} \pi \int dn n^2 \exp(-\epsilon/\tau)$$

(д) $\lambda = \frac{NV_Q}{V}$

Результат интегрирования и подстановки (г) в (б).

$$(e) V_0 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2}$$

Определение квантового объема.

(ж) $\mu = -\tau \ln V +$ член, не зависящий от объема.

(з) $\sigma = - \int dN \mu/\tau = N \ln V +$
 $+ \text{член, не зависящий от}$
 объема.

$$(и) \frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{N, U} = \frac{N}{V}$$

Закон идеального газа.

РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА

В данной главе мы покажем, как производить численные расчеты основных термодинамических характеристик идеального одноатомного газа. Мы выясним также, какое влияние оказывают на эти характеристики обратимые и необратимые изменения, происходящие в газе.

Для конкретных вычислений рассмотрим $1 \cdot 10^{22}$ атомов He^4 в начальном объеме 10^3 см^3 при 300 К . При этих условиях гелий

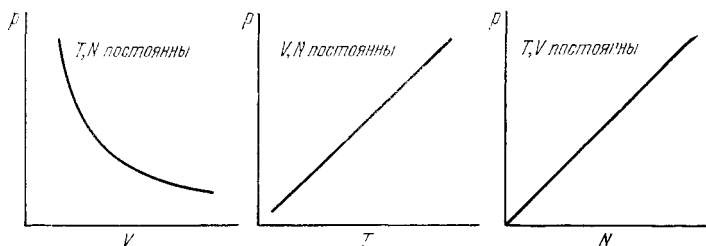


Рис. 12.1. Зависимость давления идеального газа от V , T и N .

При очень низких температурах газ не будет находиться в классическом режиме. Влияние межатомных взаимодействий становится важным при низких температурах T и высоких концентрациях (больших N/V).

вполне можно считать идеальным газом, так что результаты гл. 11 применимы в данном случае с высокой точностью.

Чему равно давление газа?

Согласно закону идеального газа

$$pV = Nk_B T; \quad p = Nk_B T/V. \quad (1)$$

Изменение давления в зависимости от N , T и V изображено графически на рис. 12.1. Полагая постоянной Больцмана равной $k_B = 1,3805 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}$, получаем

$$p = \frac{(1 \cdot 10^{22} \text{ атом})(1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1})(300 \text{ К})}{(1 \cdot 10^3 \text{ см}^3)} = 4,14 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}. \quad (2)$$

Давление, полученное в динах на квадратный сантиметр, можно выразить также в стандартных атмосферах или в барах,

или в других единицах давления *). Одна *стандартная атмосфера* определяется как

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}. \quad (3a)$$

Это давление столба ртути высотой 760 мм при 0°C и при стандартном ускорении силы тяжести, равном $980,665 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$. Для нашего примера

$$p = \frac{4,14 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}}{1,01325 \cdot 10^6 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}} = 0,408 \text{ атм}. \quad (3б)$$

Баром называется единица давления, которая определяется следующим образом:

$$1 \text{ бар} \equiv 1 \cdot 10^6 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}. \quad (3в)$$

В нашем случае $p = 0,414$ бар.

Какова энергия газа?

Мы знаем, что для идеального одноатомного газа имеет место соотношение

$$U = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (4)$$

Зависимость энергии от температуры представлена графически на рис. 12.2. Используя (4), получаем для нашего случая

$$U = \frac{3}{2} (1 \cdot 10^{22}) (1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{K}^{-1}) (300 \text{ K}) = 6,21 \cdot 10^8 \text{ эрг}. \quad (5)$$

Найденный результат можно выразить также в джоулях или калориях. Для этого надо учесть, что

$$10^7 \text{ эрг} \equiv 1 \text{ Дж}$$

и

$$4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг} \equiv 1 \text{ кал} \equiv 4,184 \text{ Дж}. \quad (6)$$

Таким образом, в нашем примере

$$U \approx 62 \text{ Дж} \approx 15 \text{ кал}.$$

Калория определяется как энергия, равная 4,184 Дж. Первоначально калория была введена в физику как количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 г воды на 1°C . Позже в некоторых странах было добавлено уточнение, что температура должна повышаться при атмосферном давлении от $14,5$ до $15,5^\circ\text{C}$. Так как особой необходимости в других единицах

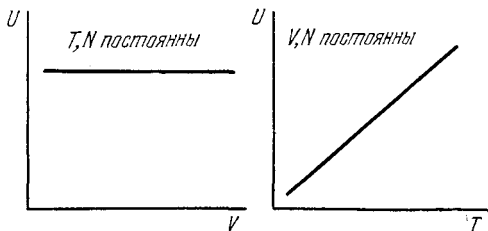


Рис. 12.2. Зависимость энергии идеального газа от V и T .

*) Можно было бы много говорить о различных системах единиц. Наша стандартная единица давления — это $\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}$, но для понимания существующей литературы необходимо знакомство со многими другими единицами.

энергии нет, то международные организации не поддерживают использование калории в качестве такой единицы.

В химической литературе широко используется единица энергии килокалория на моль, т. е. 1000 калорий на один моль молекул. Один моль равен $N_0 = 6,0225 \cdot 10^{23}$ молекул. Килокалорию на моль можно связать с электронвольтом на молекулу посредством соотношения

$$23,061 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = 1 \text{ эВ},$$

где

$$1 \text{ эВ} = 1,6021 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}.$$

Значение газовой постоянной $R = N_0 k_B$ равно

$$R = 8,3143 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

или $1,987 \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Чему равна энтропия газа?

Согласно (11.31) энтропия идеального газа атомов с нулевыми спинами записывается в виде

$$\sigma = N [\ln (M k_B T / 2 \pi \hbar^2)^{3/2} - \ln (N/V) + 5/2]. \quad (7)$$

Зависимость энтропии от температуры и объема изображена на рис. 12.3.

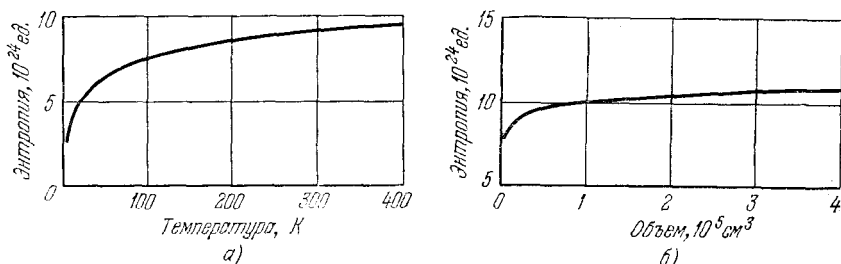


Рис. 12.3. Энтропия 1 моля He^4 при давлении 1 атм в зависимости от температуры (а) и энтропия 1 моля He^4 при 300 К в зависимости от объема (б).

Масса атома He^4 находится как произведение атомного веса на атомную единицу массы

$$M = (4,003) (1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}) = 6,64 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

где использовано определение

$$1 \text{ ат. ед. массы} \equiv 1,66042 \cdot 10^{-24} \text{ г}, \quad (8)$$

что составляет $1/12$ от массы атома C^{12} . Атомный вес He^4 равен 4,003.

Учитывая, что $\hbar = 1,05449 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, получаем

$$\frac{Mk_{\text{Б}}T}{2\pi\hbar^2} = \frac{(6,64 \cdot 10^{-24} \text{ г})(1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1})(300 \text{ К})}{(6,28)(1,11 \cdot 10^{-54} \text{ эрг}^2 \cdot \text{с}^2)} = 3,94 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \quad (9)$$

и

$$\left(\frac{Mk_{\text{Б}}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = 7,8 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}. \quad (10)$$

Эта величина обратна той, которую мы в гл. 11 обозначили через V_Q . Для квантового объема He^4 при 300 К имеем

$$V_Q = 1,28 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3. \quad (11)$$

Для выбранных условий, когда $1 \cdot 10^{22}$ атомов находятся в $1 \cdot 10^3 \text{ см}^3$, получаем для концентрации

$$c = \frac{N}{V} = \frac{1 \cdot 10^{22}}{1 \cdot 10^3 \text{ см}^3} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. \quad (12)$$

Таким образом, $cV_Q \approx 1,28 \cdot 10^{-6} \ll 1$, т. е. газ находится в классическом режиме.

Из (10) и (12) находим

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(\frac{Mk_{\text{Б}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{N} \right) \right] &= \ln [(7,8 \cdot 10^{24})(1 \cdot 10^{-19})] = \\ &= 2,30 \lg (7,8 \cdot 10^5) = (2,30)(5,89) = 13,55. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь мы использовали соотношение

$$\ln x = (\ln 10)(\lg x) = 2,30 \lg x.$$

С помощью (7) и (13) получаем следующее значение энтропии газа из 10^{22} атомов:

$$\sigma = (1 \cdot 10^{22})(13,55 + 2,50) = 1,60 \cdot 10^{23}, \quad (14)$$

или

$$\begin{aligned} S = k_{\text{Б}}\sigma &= (1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1})(1,60 \cdot 10^{23}) = \\ &= 2,21 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Энтропия σ безразмерна.

Если рассматривать газообразный He^3 с ядерным спином $I = 1/2$, то энтропия была бы больше на величину спиновой энтропии $N \ln(2I + 1) = N \ln 2$. Кроме того, значение V_Q для He^3 также было бы больше, чем для He^4 , из-за меньшей массы.

Медленное изотермическое расширение

Пусть газ медленно расширяется при постоянной температуре до объема $2 \cdot 10^3 \text{ см}^3$. Медленное расширение является *обратимым процессом*, так как при этом в каждый момент времени система находится в своей наиболее вероятной конфигурации.

Чему равно давление после расширения?

Конечный объем в два раза больше начального. Конечная и начальная температуры газа одинаковы. Поэтому из соотношения $pV = N\tau$ следует, что конечное давление вдвое меньше начального.

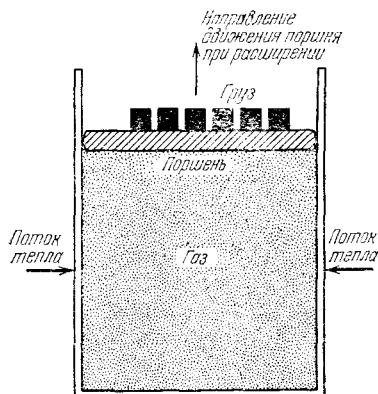


Рис. 12.4. К определению работы, совершаемой газом при изотермическом расширении.

В данном случае газ совершает работу посредством поднятия груза. При изотермическом расширении pV постоянно для идеального газа, и поэтому давление должно уменьшаться, чтобы позволить объему увеличиться. Давление уменьшается путем постепенного удаления небольших частей груза.

в большем объеме при той же температуре система имеет больше допустимых состояний, чем в меньшем объеме.

Какую работу совершает газ при расширении?

При изотермическом расширении газа он совершает работу над поршнем (рис. 12.4). При увеличении объема в два раза совершаемая над поршнем работа равна

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} dV N k_B T / V = N k_B T \ln(V_2/V_1) = N k_B T \ln 2. \quad (19)$$

Можно прямо вычислить $Nk_B T$, а можно найти эту величину как значение произведения $p_1 V_1$ при начальных условиях, равное

$$(4,14 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2})(1 \cdot 10^3 \text{ см}^3) = 4,14 \cdot 10^8 \text{ эрг.}$$

Таким образом, из (19) получаем, что работа по перемещению поршня равна

$$N k_B T \ln 2 = (4,14 \cdot 10^8 \text{ эрг})(0,693) = 2,87 \cdot 10^8 \text{ эрг.} \quad (20)$$

Чему равна энтропия газа после расширения?

Энтропия идеального газа при постоянной температуре следующим образом зависит от объема:

$$\sigma(V) = N \ln V + \text{const}, \quad (16)$$

откуда

$$\begin{aligned} \sigma_2 - \sigma_1 &= N \ln(V_2/V_1) = N \ln 2 = \\ &= (1 \cdot 10^{22})(0,693) = 0,693 \cdot 10^{23}. \end{aligned} \quad (17)$$

Значение энтропии σ_1 перед расширением определяется (14). Поэтому при объеме $V = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ энтропия равна

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= (1,60 + 0,07) \cdot 10^{23} = \\ &= 1,67 \cdot 10^{23}. \end{aligned} \quad (18)$$

Отметим, что энтропия больше при большем объеме, так как

Мы определили W как работу, совершаемую внешними силами *над* газом. Она со знаком минус равна работе, совершаемой газом над поршнем, т. е. согласно (19)

$$W = - \int p dV = -2,87 \cdot 10^8 \text{ эрг} = -28,7 \text{ Дж.} \quad (21)$$

Каково изменение энергии при расширении?

Энергия идеального одноатомного газа равна $U = \frac{3}{2}Nk_B T$, и, следовательно, она не меняется при изотермическом расширении.

Какое количество тепла переходит в газ из резервуара?

Мы видели, что энергия идеального газа оставалась постоянной, когда газ совершал работу над поршнем. В силу закона сохранения энергии необходимо, чтобы через стенки, ограничивающие выделенный объем, в газ поступала энергия или тепло из резервуара. Количество тепла Q , сообщаемого газу, должно быть равно, но противоположно по знаку работе, совершаемой поршнем, так что

$$Q + W = 0, \quad (22)$$

или согласно (21)

$$Q = 2,87 \cdot 10^8 \text{ эрг} = 28,7 \text{ Дж.} \quad (23)$$

Этот результат можно использовать для вычисления прироста энтропии вторым методом (первый метод мы использовали в (17)). Для обратимого процесса имеем

$$\sigma_2 - \sigma_1 = Q/\tau = Q/k_B T. \quad (24)$$

Количество тепла дается в (23), а температура равна 300 К. Таким образом,

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{Q}{k_B T} = \frac{2,87 \cdot 10^8 \text{ эрг}}{(1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1})(300 \text{ К})} = 0,693 \cdot 10^{22} \quad (25)$$

в согласии с результатом прямого вычисления (см. (17)).

Медленное расширение при постоянной энтропии

Мы рассмотрели расширение при постоянной температуре. Предположим теперь, что газ расширяется в изолированном сосуде от $1 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^3$ см³. Поток тепла из газа или к нему в этом случае отсутствует, так что $DQ = 0$. Энтропия остается постоянной, поскольку при квазистатическом процессе с постоянным числом частиц $DQ = \tau d\sigma$.

Процесс при постоянной энтропии называется *изэнтропическим*. Любой термодинамический процесс без передачи тепла называется *адиабатическим*, и поэтому любой обратимый адиабатический процесс является изэнтропическим.

Чему равна температура газа после расширения?

В гл. 11 мы нашли, что энтропия идеального одноатомного газа зависит от объема и температуры следующим образом:

$$S(T, V) = N(\ln T^{3/2} + \ln V + \text{const}); \quad (26)$$

поэтому его энтропия остается постоянной, если

$$\ln(T^{3/2}V) = \text{const}, \quad T^{3/2}V = \text{const}. \quad (27)$$

При расширении с постоянной энтропией от V_1 до V_2 имеем для идеального одноатомного газа

$$\boxed{T_1^{3/2}V_1 = T_2^{3/2}V_2.} \quad (28)$$

Используя равенство $pV = Nk_B T$, перепишем последнее соотношение в другой форме:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad p_1 V_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = p_2 V_2, \quad p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} = p_2 V_2, \quad (29)$$

и окончательно получаем для идеального одноатомного газа

$$\boxed{p_1 V_1^{5/3} = p_2 V_2^{5/3}.} \quad (30)$$

Можно показать, что для расширения многоатомного газа при постоянной энтропии справедливо равенство $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$, где $\gamma \equiv C_p/C_V$ — отношение теплоемкостей.

Полагая $T_1 = 300$ К и $V_1/V_2 = 1/2$, находим из (28)

$$T_2 = (1/2)^{2/3} (300 \text{ К}) = 189 \text{ К}. \quad (31)$$

Такова конечная температура после расширения при постоянной энтропии. При расширении газ охлаждается на

$$T_1 - T_2 = 300 - 189 = 111 \text{ К}. \quad (32)$$

Расширение при постоянной энтропии служит одним из важных способов охлаждения газа.

Чему равно изменение энергии в процессе расширения газа?

Изменение энергии определяется по изменению температуры (см. (32)). Для идеального одноатомного газа имеем

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) \quad (33)$$

или

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \frac{3}{2} N k_B (T_2 - T_1) = \\ &= \frac{3}{2} (1 \cdot 10^{22}) (1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}) (-111 \text{ К}) = -2,3 \cdot 10^8 \text{ эрг}. \end{aligned} \quad (34)$$

В процессе расширения при постоянной энтропии энергия уменьшается. Работа, совершенная над газом, равна $U_2 - U_1$. Работа, совершенная газом, равна $U_1 - U_2 = 2,3 \cdot 10^8$ эрг.

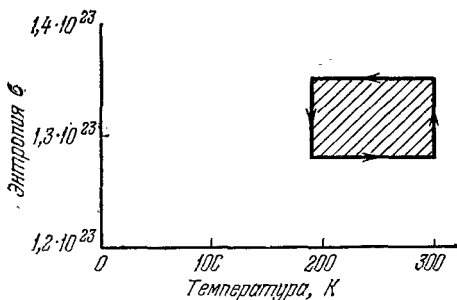


Рис. 12.5. Цикл Карно, изображенный на плоскости энтропия — температура.

Обсуждавшийся в гл. 8 цикл Карно, вычисленный для нашей системы, показан на рис. 12.5.

Быстрое расширение в вакуум

Пусть газ быстро расширяется в вакуум, причем его начальный объем равен 1 л, а конечный 2 л. Этот процесс необратим. После открывания отверстия в перегородке, отделяющей газ от вакуума, атомы устремляются через него и сталкиваются с противоположной стенкой сосуда. Если передача тепла через стенки запрещена, то атомы не могут потерять свою кинетическую энергию. Последующий поток газа может быть турбулентным (необратимым), причем различные части газа будут иметь различные значения плотности энергии. Необратимый поток энергии между этими частями в конце концов выравнивает условия по всему газу.

Какая работа совершается при расширении?

В данном случае нет объекта, над которым может совершаться работа, и поэтому, естественно, работа равна нулю. Равенство нулю совершаемой работы не служит обязательным условием всех необратимых процессов, но при расширении в вакуум она равна нулю.

Какова температура идеального газа после расширения?

При расширении идеального газа тепло не поглощается, и не совершается никакой работы, т. е. $DW = 0$ и $DQ = 0$. Так как $dU = DQ + DW$, то, следовательно, и $dU = 0$. Энергия не изменяется, а поэтому температура идеального газа остается неизменной. Температура реального газа, вообще говоря, меняется при таком процессе, так как энергия реального газа зависит от

среднего расстояния между атомами, т. е. зависит от объема. Указанный эффект рассматривается в пособиях по термодинамике.

Каково изменение энтропии газа при расширении?

Увеличение энтропии при удвоении объема при постоянной температуре определяется соотношением (17). Для изменения энтропии получаем

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = N \ln 2 = 0,069 \cdot 10^{23}. \quad (35)$$

При расширении в вакуум $DQ = 0$. Таким образом, изменение энтропии при необратимом расширении больше, чем DQ/τ , т. е.

$$\tau d\sigma > DQ. \quad (36)$$

Как мы установили в гл. 7, последнее неравенство всегда справедливо для необратимых процессов.

Расширение в вакуум не является обратимым процессом: на каждой его стадии система не находится в наиболее вероятной конфигурации. Наиболее вероятны лишь конфигурация перед удалением перегородки и конечная конфигурация, возникающая после установления равновесия. На промежуточных стадиях распределение атомов между двумя областями, на которые разделена система, не соответствует равновесному распределению. Если изотермическое или изэнтропическое расширение осуществляется обратимо, то

$$\tau d\sigma = DQ. \quad (37)$$

Основные результаты, полученные в настоящей главе, приводятся ниже.

Процесс	$U_2 - U_1$	$\sigma_2 - \sigma_1$	w	Q
Квазистатическое изотермическое расширение	0	$N \ln (V_2/V_1)$	$-Nk_B T \ln (V_2/V_1)$	$Nk_B T \ln (V_2/V_1)$
Квазистатическое изэнтропическое расширение	$-^{3/2}Nk_B T_1 [1 - (V_1/V_2)^{2/3}]$	0	$-^{3/2}Nk_B T_1 [1 - (V_1/V_2)^{2/3}]$	0
Необратимое расширение в вакуум	0	$N \ln (V_2/V_1)$	0	0

Задача 12.1. Энергия неидеального газа.

а. С помощью соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V, \quad (38)$$

доказательство которого дается в задаче 18.2 (см. 18.16)), показать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V - p. \quad (39)$$

Интегрируя последнее соотношение, получаем

$$U(\tau, V) - U(\tau, \infty) = \int_{\infty}^V dV \left[\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right) - p \right]. \quad (40)$$

б. Используя вириальное уравнение состояния для 1 моля реального газа

$$pV = RT \left[1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + D(T)/V^3 + \dots \right], \quad (41)$$

получить соотношение

$$U(T, V) - U(T, \infty) = -\frac{RT^2}{V} \left[\frac{dB}{dT} + \frac{1}{2V} \frac{dC}{dT} + \dots \right]. \quad (42)$$

Здесь $B(T)$ — второй вириальный коэффициент, $C(T)$ — третий вириальный коэффициент. Энергия $U(T, \infty)$ при бесконечном объеме равна энергии идеального газа; она не зависит от объема.

в. Для аргона $B(T) = -178 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 100 К и $-15 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 300 К. Грубо изобразить зависимость $U(T, V)/U(T, \infty)$ от V при $T = 200 \text{ К}$. Третьим вириальным коэффициентом пренебречь.

Задача 12.2. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для 1 моля газа имеет вид

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT. \quad (43)$$

Это полуэмпирическое*) уравнение содержит две константы a и b . Соотношение (43) можно записать для n молей, заменив a на n^2a , b на nb и R на nR . Уравнение (43) в безразмерной форме записывается в виде (20.38).

а. Используя вириальное уравнение состояния, показать, что

$$B(T) = b - a/RT, \quad (44)$$

$$C(T) = b^2, \quad (45)$$

$$U(T, V) - U(T, \infty) = -a/V. \quad (46)$$

Заметим, что константа b (связанная с собственным объемом молекул) не входит в выражение для энергии $U(T, V)$, и оно содержит только константу a , ответственную за межмолекулярные силы. Экспериментально найденная зависимость $U(T, V)$ от V для аргона представлена на рис. 12.6.

б. Кратко изложить физическое обоснование уравнения Ван-дер-Ваальса. Этот вопрос разбирается в учебниках по термодинамике (см., например, [54]).

*) Прилагательное «эмпирическое» означает «обоснованное экспериментально, но без понимания основополагающих принципов». Фактически можно дать простое объяснение параметрам a и b : a отражает эффект сил притяжения, пропорциональных $1/R^6$, а b — влияние собственного объема атомов.

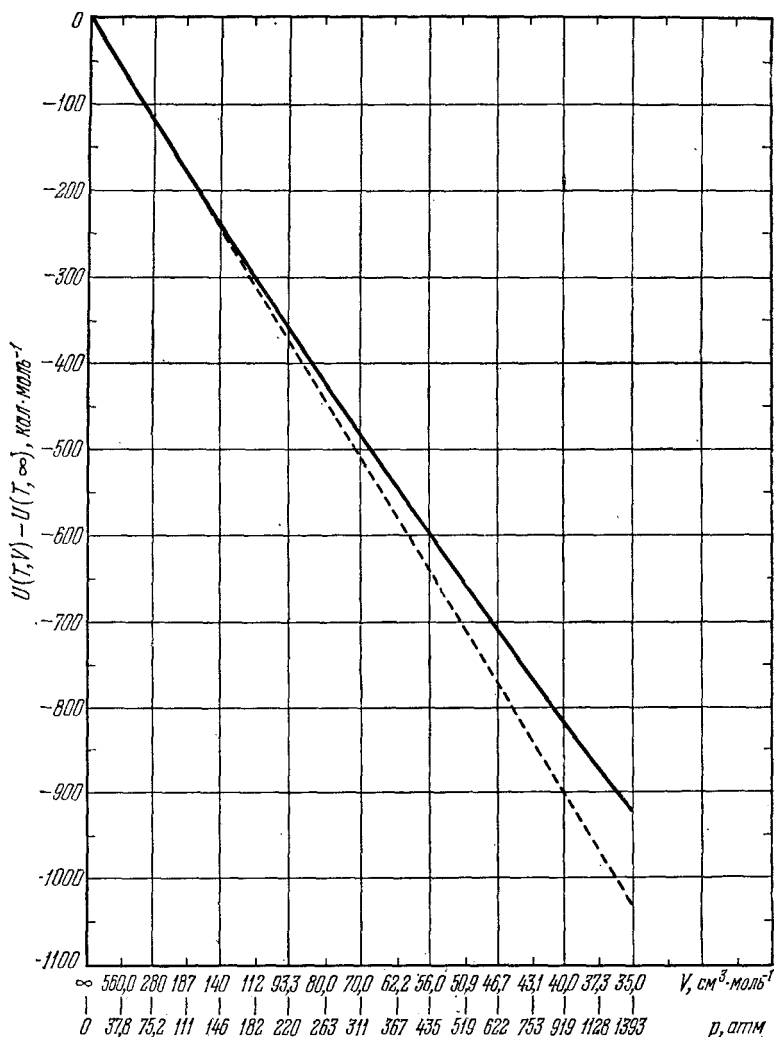


Рис. 12.6. Экспериментально найденное значение энергии 1 моля аргона при 0°C (сплошная линия) и ее значение, вычисленное с помощью уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (пунктир).

Значение $U(T, \infty)$ равно значению энергии для идеального газа, которое при 0°C равно $\frac{3}{2}(1,987 \text{ кал} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(273 \text{ K}) = 814 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При давлении 1000 атм межатомные взаимодействия понижают энергию на величину, сравнимую с найденным значением.

в. Из уравнения (46) следует, что энергия уменьшается с уменьшением объема. Объяснить, каким образом давление по-прежнему стремится расширить газ.

Задача 12.3. Время возникновения большой флуктуации. В примечании к стр. 45 мы цитировали высказывание Больцмана по поводу того, что два газа объемом 0,1 л, смешанные друг с другом, смогут вновь разделиться только за время, намного превышающее $10^{(10^{10})}$ лет. Рассмотрим сходную задачу: пусть газ атомов He^4 занимает объем 0,1 л при стандартных значениях температуры и давления, и нас интересует, сколько пройдет времени, прежде чем атомы окажутся в одной половине этого объема.

а. Оценить число допустимых состояний системы при данном начальном условии.

б. Газ сжимают изотермически до объема 0,05 л. Найти число допустимых состояний в этом случае.

в. Для системы объемом 0,1 л оценить величину отношения

число состояний, при которых все атомы находятся в одной половине

число состояний, при которых атомы могут располагаться в данном объеме где угодно

г. Найти общее число столкновений всех атомов системы за год, если один какой-либо атом испытывает 10^{10} столкновений за 1 с. Это можно рассматривать как грубую оценку частоты изменения состояния системы.

д. Оценить число лет, которые пришлось бы ждать, чтобы все атомы, находившиеся в равновесной конфигурации, перешли в одну половину рассматриваемого объема.

Глава 13

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

«Я вполне сознаю, что являюсь лишь одиночкой, слабо сопротивляющейся течению времени. Но мне все же по силам внести такой вклад, что, когда теория газов подвергнется пересмотру, в ней не слишком много придется открывать заново».

Л. Больцман, 1898

В настоящей главе мы рассмотрим кинетический вывод закона идеального газа и найдем распределение скоростей для молекул газа. Далее мы обсудим эффекты, связанные со столкновениями между атомами газа в классической теории, а затем элементарным образом рассмотрим различные процессы переноса в газах: диффузию, теплопроводность и вязкость. Все они обусловлены столкновениями. Любой процесс переноса возникает вследствие неравновесности в системе, обуславливающей появление между частями системы результирующего потока частиц, энергии, импульса или заряда. Если система находится в равновесии, то результирующий перенос отсутствует.

Все рассмотрение будет проводиться на языке классической механики, так как классическая теория процессов переноса яснее и проще квантовой. Поэтому мы будем говорить не о состояниях, а о скоростях. Такой подход к предмету исследования, зависящий от используемого метода, весьма любопытен, поскольку при формулировке основных интересующих нас принципов квантовая теория имеет неоспоримое преимущество и она абсолютно необходима при вычислении равновесных свойств вещества. Таким образом, эта глава о неравновесных процессах является островком классической физики [58—62]*).

Сначала проиллюстрируем кинетический метод путем элементарного вывода закона идеального газа $pV = N\tau$.

*) Линейные коэффициенты переноса связаны с флуктуациями в равновесной системе посредством теоремы, известной как флуктуационно-диссипативная теорема, что, однако, обычно не упрощает вычисления коэффициентов переноса. Наиболее просто эта теорема применяется в теории электрического сопротивления, и соответствующий результат называется теоремой Найквиста. Краткий вывод ее приведен в Приложении VIII (см. также [23]).

Кинетическое обоснование закона идеального газа

Рассмотрим молекулы, которые ударяются о стенку сосуда. Пусть v_z обозначает компоненту скорости молекулы, перпендикулярную к поверхности стенки (рис. 13.1). Если при ударе о стенку молекула отражается зеркально, то изменение импульса молекулы равно

$$2M|v_z|, \quad (1)$$

где M — масса молекулы.

Вследствие изменения импульса молекул, ударяющихся о стенку, на нее действует какая-то результирующая сила. Давление p на стенку равно, согласно второму закону Ньютона, изменению импульса на единицу площади за единицу времени, т. е.

$$p = (\text{изменение импульса в расчете на одну молекулу}) \times (\text{число молекул, ударяющихся о ед. площади за ед. времени}). \quad (2)$$

Число молекул, ударяющихся о единицу площади в единицу времени, равно половине числа молекул, находящихся в цилиндре длиной $|v_z|$, т. е. $\frac{1}{2}n_0|v_z|$, где n_0 — концентрация молекул. Множитель $\frac{1}{2}$ входит потому, что только половина молекул в каждый момент времени движется к стенке; другая их половина движется от стенки.

Объединяя (1) и (2), получаем

$$p = (2M|v_z|) \left(\frac{1}{2}n_0|v_z| \right) = n_0M|v_z|^2 = n_0M\langle v_z^2 \rangle. \quad (3)$$

В соответствии с результатами гл. 11 находим, что среднее значение $\frac{1}{2}Mv_z^2$ равно $\frac{1}{2}\tau$. Напомним, что $\langle \frac{1}{2}Mv_z^2 \rangle$ есть поступательная кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы. Здесь степень свободы относится к движению молекулы вдоль оси, перпендикулярной к стенке. Таким образом, для давления получаем

$$p = n_0\tau = (N/V)\tau, \quad pV = N\tau. \quad (4)$$

Это и есть закон идеального газа. Изложенный выше кинетический вывод вполне корректен, хотя при получении (3) следует соблюдать известную осторожность*).

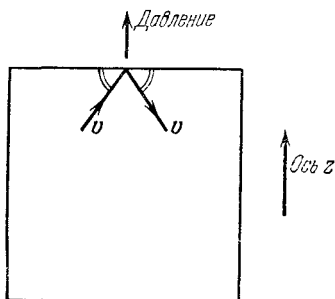


Рис. 13.1. Изменение импульса молекулы со скоростью v равно при зеркальном отражении от стенки сосуда $2M|v_z|$.

*) Пусть $a(v_z)dv_z$ — число молекул, находящихся в единице объема с z -компонентой скорости, лежащей между v_z и $v_z + dv_z$. Число молекул со скоростью, лежащей в этом интервале, ударяющихся о единицу площади

Распределение Максвелла по скоростям

Перейдем теперь к следующему вопросу, а именно к преобразованию функции распределения по энергиям для идеального газа в классическую функцию распределения по скоростям. В гл. 11 мы показали, что заселенность орбитали с n и энергией

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \quad (5)$$

равна

$$f(\epsilon_n) = \lambda \exp(-\epsilon_n/\tau), \quad (6)$$

где L — длина куба с объемом $V = L^3$. Вероятность того, что атом находится где-то среди орбиталей с квантовым числом $n \equiv |\mathbf{n}|$, лежащим в интервале между n и $n + dn$, определяется произведением числа орбиталей с квантовым числом в этом интервале на вероятность того, что какая-то орбиталь занята. Из (5) и (10.23) находим

$$\left(\frac{1}{2} \pi n^2 dn \right) f(\epsilon_n) = \frac{1}{2} \pi \lambda n^2 \exp(-\epsilon_n/\tau) dn, \quad (7)$$

где мы положили атомный спин равным нулю.

Нас интересует распределение вероятностей для скорости в классической теории, и поэтому мы должны найти связь между квантовым числом n и «классической» скоростью частицы в состоянии с n . Получаемые результаты точны для квадрата скорости, и они справедливы для самой скорости в классическом пределе квантовой механики.

Кинетическая энергия в классической теории $\frac{1}{2} M v^2$ связана с энергией (5) в квантовой теории соотношением

$$\frac{1}{2} M v^2 = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2; \quad v = \frac{\hbar \pi}{ML} n; \quad n = \frac{ML}{\hbar \pi} v. \quad (8)$$

Пусть $P(v) dv$ — вероятность того, что значение скорости атома лежит в интервале от v до $v + dv$. Эту величину можно найти с помощью (7) путем замены dn на $(dn/dv) dv$, что согласно (8) равно $(ML/\hbar\pi) dv$. Таким образом,

$$\begin{aligned} P(v) dv &= \frac{1}{2} \pi \lambda n^2 \exp(-\epsilon_n/\tau) \frac{dn}{dv} dv = \\ &= \frac{1}{2} \pi \lambda \left(\frac{ML}{\hbar \pi} \right)^3 v^2 \exp(-Mv^2/2\tau) dv. \end{aligned} \quad (9)$$

стенки за единицу времени, равно $a(v_z) v_z dv_z$. Изменение импульса молекул этой группы $(2Mv_z) a(v_z) v_z dv_z$. Таким образом, для суммарного давления имеем

$$p = \int_0^{\infty} 2Mv_z^2 a(v_z) dv_z = M \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 a(v_z) dv_z = Mn_0 \langle v_z^2 \rangle. \quad (3a)$$

Последнее соотношение удобно записать в виде

$$P(v) dv = Av^2 \exp(-Mv^2/2\tau) dv, \quad (10)$$

где константа A определяется из условия нормировки

$$\int_0^\infty dv P(v) = 1 = A \int_0^\infty dv v^2 \exp(-Mv^2/2\tau). \quad (11)$$

Вводя новую переменную

$$y^2 \equiv \frac{Mv^2}{2\tau}, \quad v^2 = \frac{2\tau}{M} y^2, \quad (12)$$

получаем из (11)

$$1 = A(2\tau/M)^{3/2} \int_0^\infty dy y^2 \exp(-y^2) = A(2\tau/M)^{3/2} \pi^{1/2}/4. \quad (13)$$

Таким образом,

$$A = 4\pi (M/2\pi\tau)^{3/2} \quad (14)$$

и вместо (10) окончательно получаем

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi\tau}\right)^{3/2} v^2 \exp(-Mv^2/2\tau). \quad (15)$$

Это и есть *распределение Максвелла по скоростям* (рис. 13.2). Величина $P(v) dv$ равна вероятности того, что величина скорости атома лежит между v и $v + dv$. По поводу этого распределения Больцман писал: «Устанавливающееся само собой наиболее вероятное распределение, которое мы называем распределением Максвелла по скоростям (ибо он первый нашел для него математическое выражение в специальном случае), не соответствует

Таблица 13.1

Молекулярные скорости при $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$, вычисленные из соотношения $v_{\text{ср. кв}} = (3\tau/M)^{1/2}$

Газ	$v_{\text{ср. кв.}}$ $10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	Газ	$v_{\text{ср. кв.}}$ $10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
H ₂	18,4	Ag	4,3
He	13,1	Kr	2,85
H ₂ O	6,2	Xe	2,27
Ne	5,8	Hg	1,85
N ₂	4,9	Свободные элект-	1100
O ₂	4,6	роны	

какому-то особому состоянию, противопоставляемому бесконечно большому набору других состояний, соответствующих нематвелловским распределениям. Скорее, напротив, для подавляющего числа возможных состояний характерно распределение Максвелла, и число возможных распределений скоростей, существенно отличающихся от максвелловского, исчезающе мало».

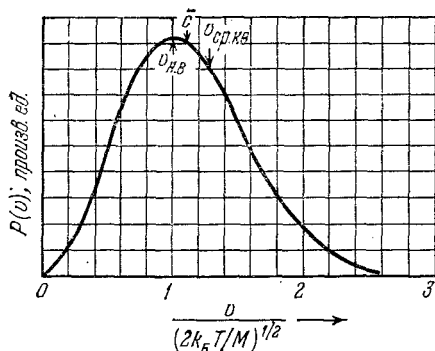


Рис. 13.2. Распределение Максвелла по скоростям как функция скорости, измеренной в единицах наиболее вероятной скорости $v_{н.в.} = (2k_B T / M)^{1/2}$.

Приведены также величины средней скорости \bar{v} и средней квадратичной скорости $v_{ср. кв.}$.

Наиболее вероятной скоростью называется скорость, при которой распределение Максвелла как функция v имеет максимум. Заметим, что $v_{н.в.} < v_{ср. кв.}$.

а. Показать, что средняя скорость \bar{v} равна

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} dv v P(v) = (8\pi/\pi M)^{1/2}. \quad (19)$$

Среднюю скорость можно также обозначать через $\langle |v| \rangle$. Отметим, что

$$\frac{v_{ср. кв.}}{\bar{v}} = 1,086. \quad (20)$$

г. Показать, что среднее абсолютное значение z -компоненты скорости атома равно

$$\bar{v}_z \equiv \langle |v_z| \rangle = 1/2 \bar{v} = (2\pi/\pi M)^{1/2}. \quad (21)$$

Экспериментальное подтверждение распределения по скоростям в пучке

Было проведено очень тщательное изучение распределения по скоростям атомов калия, вылетающих из маленького отверстия в печи [55]. На рис. 13.3 сравниваются экспериментально

Задача 13.1. Средние скорости при распределении Максвелла.

а. Используя (15) и интегрируя его, показать, что средняя квадратичная скорость $v_{ср. кв.}$ равна

$$v_{ср. кв.} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = (3\tau/M)^{1/2}. \quad (16)$$

Так как $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ и $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, то

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = (\tau/M)^{1/2} = v_{ср. кв.} / \sqrt{3}. \quad (17)$$

Соотношения (16) и (17) можно также прямо получить из выражения для средней кинетической энергии идеального газа, выведенного в гл. 11. Значения $v_{ср. кв.}$ приведены в табл. 13.1.

б. Показать, что наиболее вероятная скорость $v_{н.в.}$ равна

$$v_{н.в.} = (2\tau/M)^{1/2}. \quad (18)$$

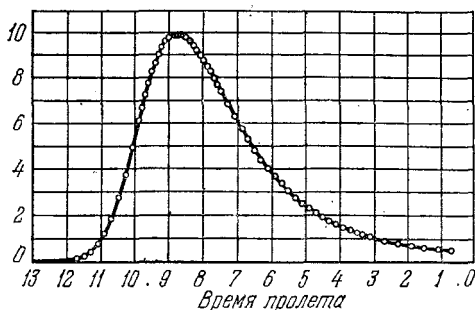


Рис. 13.3. Распределения по скоростям атомов калия, вылетающих из печи с температурой 157°C , полученные расчетом и экспериментально [55].

По оси ординат отложено число частиц, вылетающих из отверстия печи в единицу времени (произвольные единицы). Максимум сплошной кривой совмещен с максимумом экспериментального распределения. Давление в печи равно $0,84 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

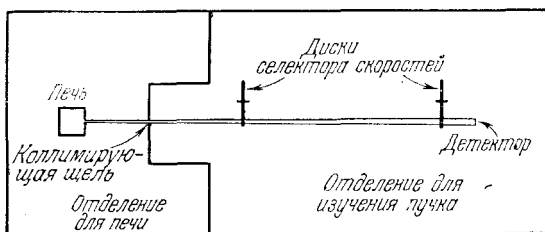


Рис. 13.4. Экспериментальное устройство (вид сверху) [55].

Печь, селектор скоростей и детектор устанавливают на оптической скамье и помещают в цилиндрическую вакуумную камеру. Камера разделена на два отделения: одно — для печи и другое — для изучения пучка.

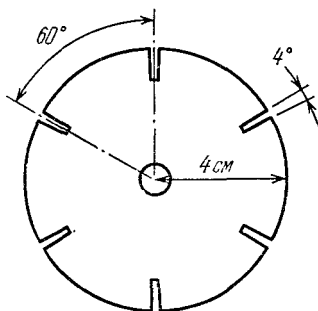


Рис. 13.5. Деталь селекторного диска [55].

Селектор скоростей состоит из двух одинаковых алюминиевых дисков с прорезями. Каждый диск приводится мотором во вращение со скоростью 8000 об/мин. Специальное устройство позволяет менять сдвиг фаз между электрическими напряжениями, подаваемыми на моторы. Уставка селектора на нулевое время пролета производится с помощью светового пучка, испускаемого небольшим источником, расположенным вблизи одного из дисков. Этот пучок проходит через селектор скоростей и регистрируется фотозлементом, находящимся около другого диска. В вакуумной камере, где расположен селектор, давление, не превышающее $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., может поддерживаться сколь угодно долго.

найденные данные с результатами, рассчитанными по (22). При указанном в подписи под рисунком давлении в печи согласие превосходное. Некоторые детали применяемых установок показаны на рис. 13.4 и 13.5.

Распределение по скоростям для атомов, вылетающих из печи

Для экспериментальной демонстрации правильности распределения Максвелла (15) необходимо знать распределение по скоростям атомов, вылетающих в определенном направлении из маленького отверстия*) в печи. Это распределение отличается от распределения по скоростям внутри печи, так как в выражение для потока через отверстие входит дополнительный множитель — компонента скорости, нормальная к стенке. (Для выделения строго направленного пучка атомов в опытах используют второе отверстие.) Выходящий пучок оказывается обогащенным атомами с большими скоростями.

Обогащение пучка быстрыми атомами отражается в появлении множителя, пропорционального скорости v в направлении, перпендикулярном к плоскости отверстия. Вероятность того, что вылетающий из отверстия атом будет иметь скорость, лежащую между v и $v + dv$, обозначается через $P_{\text{пучк}}(v)dv$, причем

$$P_{\text{пучк}}(v) \propto v P_{\text{Максв}} \propto v^3 \exp(-Mv^2/2\tau), \quad (22)$$

где $P_{\text{Максв}}$ определяется (15). Распределение (22) часто называют *трансмиссионным распределением Максвелла*. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 13.3.

Эффективные сечения столкновения и средняя длина свободного пробега

Атомы не являются твердыми сферами. При большом удалении друг от друга потенциальная энергия двух атомов определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Оно обусловлено взаимным притяжением атомов, изменяющимся приблизительно как $1/r^6$, где r — расстояние между ядрами. При малых расстояниях между атомами они отталкиваются друг от друга с силой, изменяющейся примерно как $1/r^{12}$. При большой относительной скорости двух атомов эффективное сечение столкновения, как правило, меньше, чем в случае малой относительной скорости.

*) В таких экспериментах круглое отверстие считается малым, если его диаметр меньше средней длины свободного пробега атома в печи. Если отверстие не мало в этом смысле, то характеристики потока газа через него определяются не законами газовой кинетики, а законами гидродинамики. Истечение газа через малое отверстие называется *эффузией*.

Эффективные сечения столкновения зависят от скорости и, следовательно, от температуры газа.

При первом рассмотрении эффектов взаимодействий в газах этими деталями можно пренебречь. Допустим, что атомы представляют собой твердые сферы диаметром d . Несмотря на грубость такой модели, выбираемые для d значения не должны, по видимому, сильно отличаться от правильных. Пусть атомный

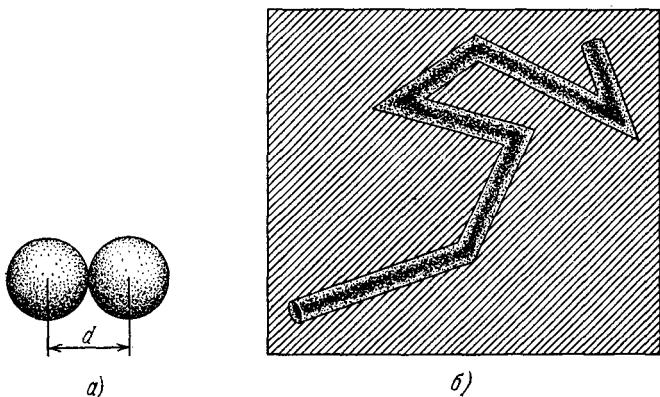


Рис. 13.6. К рассмотрению эффективного сечения столкновений атомов.

a — две твердые сферы столкнутся друг с другом, если расстояние между их центрами при столкновении будет меньше d . b — при прохождении большого расстояния L атом с диаметром d «выметет» объем $\pi d^2 L$ в том смысле, что он столкнется со всяким атомом, центр которого лежит внутри данного объема. Если n_0 — концентрация атомов, то среднее число атомов в этом объеме равно $n_0 \pi d^2 L$. Таково число столкновений. Средний путь, проходимый атомом между двумя столкновениями, равен

$$l = L / n_0 \pi d^2 L = 1 / n_0 \pi d^2.$$

диаметр гелия примерно равен 2,2 Å, а аргона — 3,6 Å (обе эти величины приводятся в литературе).

Два атома диаметром d столкнутся друг с другом, если при движении расстояние между их центрами будет меньше, чем d (рис. 13.6). Как видно из рисунка, каждое столкновение будет происходить после прохождения атомом среднего расстояния

$$l = 1 / \pi d^2 n_0, \quad (23)$$

где n_0 — число атомов в единице объема. Длина l называется *средней длиной свободного пробега*: это среднее расстояние, проходимое атомом между двумя столкновениями. Наш результат (23) не учитывает скорости других атомов и некоторые другие малые эффекты [56]. Если бы эти скорости учитывались, то l оказалась бы меньше в $\sqrt{2}$ раз. (У медленно движущейся молекулы длина свободного пробега меньше, так как с ней сталкиваются более быстрые молекулы, которые первоначально не

находились в объеме, «выметаемом» медленной молекулой при ее движении.)

Среднюю длину свободного пробега атома легко оценить по порядку величины. Если атомный диаметр положить равным $2,2 \text{ \AA}$ (что приблизительно справедливо для гелия), то для поперечного сечения имеем

$$\pi d^2 = (3,14) (2,2 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 = 15,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2. \quad (24)$$

При температуре 0°C и давлении 760 мм рт. ст. концентрация атомов идеального газа дается числом Лошмидта

$$n_{\text{Л}} = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ атом} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (25)$$

Объединяя последние два результата, получаем следующее значение для длины свободного пробега при нормальных условиях:

$$l = \frac{1}{\pi d^2 n_{\text{Л}}} = \frac{1}{(15,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2) (2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3})} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}. \quad (26)$$

Это примерно в 1000 раз больше диаметра атома. Частота столкновений равна соответственно

$$\frac{v_{\text{ср. кв}}}{l} \approx \frac{10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}}{10^{-5} \text{ см}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

При давлении 10^{-6} атм или $1 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$ концентрация атомов уменьшается в 10^6 раз и средняя длина свободного пробега возрастает до 25 см . Таким образом, при давлении 10^{-6} атм средняя длина свободного пробега может уже и не быть малой по сравнению с размерами экспериментальной установки. Это будет зависеть от величины экспериментального устройства, но для дальнейших вычислений вопрос о величине свободного пробега имеет самое существенное значение. В данной главе мы предположим, что средняя длина свободного пробега мала по сравнению с любым характерным размером рассматриваемого устройства, если только особо не оговорено противное. Интервал значений длин свободного пробега, больших по сравнению с размерами прибора, называется областью течения Кнудсена, и эта область рассматривается в книгах по кинетической теории газов и по высоковакуумным системам.

Здесь излагается лишь приближенное физическое рассмотрение вопросов, составляющих содержание данной главы. Все существенные физические аспекты будут в ней отражены, но мы пренебрежем таким эффектом, как, например, строгое усреднение по телесным углам. Связанная с этим ошибка приводит лишь к появлению численного множителя ($2/3$ или $1/2$).

Процессы переноса

Рассмотрим систему, которая не находится в тепловом равновесии. Практический интерес представляет неравновесное стационарное состояние, т. е. состояние, при котором система поддерживается при одних и тех же неравновесных условиях во время всего опыта, как бы велико оно ни было. Например, мы можем создать неравновесное стационарное условие по температуре, поместив на противоположных концах системы два больших резервуара с различными температурами (рис. 13.7).

Если резервуар 1 находится при более высокой температуре, чем резервуар 2, то энергия будет переходить через систему от

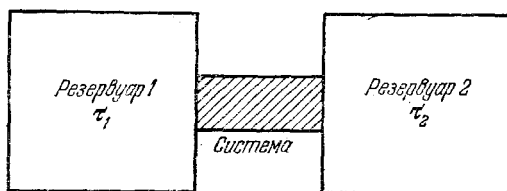


Рис. 13.7. Неравновесные стационарные условия, создаваемые при тепловом контакте противоположных концов системы с резервуарами, температуры которых τ_1 и τ_2 .

первого ко второму. При этом направлении потока энергии суммарная энтропия резервуара 1 + резервуар 2 + система увеличится. Перепад температур или, точнее, перепад температур на единицу длины служит движущей силой данного процесса. Физической величиной, которая переносится в этом эксперименте, является энергия.

Как опыт, так и теоретические соображения указывают на то, что скорость переноса энергии прямо пропорциональна градиенту температуры. Стандартная форма записи явления переноса имеет вид

$$\text{поток} = (\text{коэффициент}) \cdot (\text{движущая сила}). \quad (27)$$

Определение потока физической величины A записывается следующим образом:

$$\text{поток } A = \text{результатирующее количество } A, \text{ переносимое} \\ \text{через единичную площадку в единицу времени.} \quad (28)$$

Поток A является вектором и обозначается J_A . Сводка законов переноса приведена в табл. 13.2.

Если через систему переносится энергия U , то

$$J_U = -K \text{ grad } T, \quad (29)$$

Сводка феноменологических законов переноса

Процесс	Соответствующий поток	Градиент	Коэффициент	Закон	Приближенное выражение для коэффициента
Диффузия	Частицы	$\frac{dn_0}{dz}$	Диффузия D	$J_n = -D \text{grad } n_0$	$D = 1/3 \bar{c} l$
Теплопроводность	Энергия	$\frac{du}{dz} = \hat{C}_V \frac{dT}{dz}$	Теплопроводность K	$J_u = -K \text{grad } T$	$K = 1/3 \bar{c} l \hat{C}_V$
Вязкость	Поперечный импульс	$M \frac{dv_x}{dz}$	Вязкость η	$\frac{F_x}{A} = J_p^x = -\eta \frac{dv_x}{dz}$	$\eta = 1/3 \rho \bar{c} l$
Электропроводность	Заряд	$-\frac{d\phi}{dz} = E_z$	Проводимость σ	$J_q = \sigma E$	$\sigma = \frac{n_0 q^2 l}{M \bar{c}}$

Обозначения: n_0 — число частиц в единице объема, \bar{c} — средняя тепловая скорость $= \langle |v| \rangle$, l — средняя длина свободного пробега, \hat{C}_V — теплоемкость единицы объема, u — средняя тепловая энергия на единицу объема, F_x/A — касательная сила на единицу площади, ϕ — электростатический потенциал, E — напряженность электрического поля, q — электрический заряд, M — масса частицы, ρ — масса на единицу объема.

где J_U — поток энергии; отрицательный градиент температуры выступает в качестве движущей силы, а K — коэффициент теплопроводности *).

Прежде чем показать, как вычислять коэффициенты переноса, покажем, как это делать не следует. Поток энергии можно получить как произведение плотности энергии на скорость частицы. Если плотность энергии равна ρ_U , то мы вправе предположить, что суммарный поток энергии вдоль оси z равен

$$J_U \stackrel{?}{=} [\rho_U(2) - \rho_U(1)] \bar{c}_z \stackrel{?}{=} \hat{C}_V (T_2 - T_1) \bar{c}_z, \quad (30)$$

где \hat{C}_V — теплоемкость на единицу объема и \bar{c}_z — среднее абсолютное значение z -компоненты молекулярной скорости (см. (21)). Обоснованием для (30) может служить то, что $\rho_U(2) \bar{c}_z$ — поток энергии на конце системы с температурой T_2 , а $\rho_U(1) \bar{c}_z$ —

*) Поток энергии не обязательно равен потоку тепла, хотя их часто и путают. Поэтому вычисляемое нами K_U не равно, строго говоря, K_Q для потока тепла. Детальное обсуждение этого вопроса см. в [23].

поток на конце с температурой T_1 . Разность обоих потоков дает результирующий поток (30).

Это было бы правильным ответом, если бы молекулы перемещались от одного конца системы к другому без столкновений, так как в подобной ситуации энергия переносилась бы со скоростью \bar{c}_z , определяемой (21). Но почти во всех задачах, связанных с переносом, столкновения резко ограничивают скорость

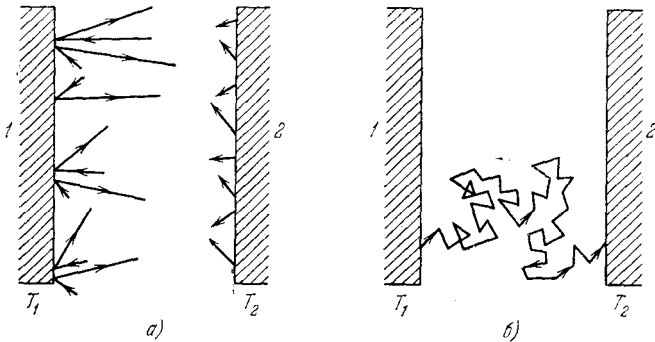


Рис. 13.8. К переносу энергии при разных режимах.

a — перенос энергии молекулами в бесстолкновительном режиме (очень низкое давление) между резервуаром 1 с высокой температурой и резервуаром 2 с низкой температурой (длина стрелок пропорциональна скорости молекул). *б* — перенос энергии за счет диффузии энергии в режиме, контролируемом столкновениями (более высокое давление). Стрелки отмечают путь, который проходит одна молекула при своем движении между резервуарами 1 и 2; изломы указывают на столкновения с другими молекулами.

передачи энергии, в результате чего существенно видоизменяется выражение для потока энергии. Молекулы свободно перемещаются только на расстояния порядка длины свободного пробега l , после чего они претерпевают столкновения*). Мы предполагаем, что при столкновении в точке с координатой z молекулы оказываются в новых равновесных условиях при температуре $T(z)$ и с локальной плотностью энергии $\rho_U(z)$, соответствующих точке с координатой z .

Итак, через площадку в точке z имеется поток энергии, равный $\rho_U(z)\bar{c}_z$ в направлении положительных z , и поток, равный $\rho_U(z+l)\bar{c}_z$ в направлении отрицательных z , так как молекулы переносят энергию без столкновений лишь на расстояние l . Молекулы, попадающие в точку z из точки $z+l$, характеризуются плотностью энергии, соответствующей локальной температуре в

*) Здесь предполагается, что корреляция между величинами l и c отсутствует. Но длина свободного пробега быстрых молекул больше, чем медленных. Поэтому численный коэффициент $1/3$ в (34) роли не играет и введен нами лишь для удобства.

точке $z + l$. Для величины результирующего потока получаем

$$J_U = [\rho_U(z) - \rho_U(z + l)] \bar{c}_z = -l \frac{\partial \rho_U}{\partial z} \bar{c}_z = \\ = -l \frac{\partial \rho_U}{\partial T} \frac{dT}{dz} \bar{c}_z = -l \hat{C}_V \bar{c}_z \frac{dT}{dz}, \quad (31)$$

где

$$\hat{C}_V \equiv \frac{\partial \rho_U}{\partial T} \quad (32)$$

— теплоемкость на единицу объема. Результат (31) по виду совершенно отличен от (30). Соотношение (30) описывает свободный поток энергии, а (31)— передачу энергии при случайных столкновениях или диффузию энергии на расстояние, равное средней длине свободного пробега l (рис. 13.8).

Вместо входящей в (31) величины l на самом деле следовало ввести l_z — проекцию длины свободного пробега на ось z . При аккуратном рассмотрении распределения молекул по направлениям *) оказывается, что среднее $l_z \bar{c}_z$ равно $1/3 l \bar{c}$ и, значит, правильное выражение для потока энергии имеет вид

$$J_U = -1/3 \hat{C}_V l \bar{c} \frac{dT}{dz}. \quad (33)$$

Сравнивая с (29), получаем для коэффициента теплопроводности

$$K = 1/3 \hat{C}_V \bar{c} l. \quad (34)$$

Теплопроводность прямо пропорциональна длине свободного пробега, теплоемкости и скорости частицы.

Диффузия

Рассмотрим систему, противоположные концы которой находятся в диффузионном контакте с резервуарами 1 и 2 при химических потенциалах μ_1 и μ_2 (рис. 13.9). Температура считается повсюду одинаковой.

*) Нас интересует среднее значение $l_z \bar{c}_z$, где $l_z = l \cos \theta$ — проекция длины свободного пробега на ось z , $\bar{c}_z = \bar{c} \cos \theta$ — проекция скорости на ту же ось, θ — угол с осью z в полярной системе координат, и усреднение проводится по полусфере, так как все направления в пространстве равноправны. Элемент телесного угла равен $2\pi \sin \theta d\theta$. Таким образом,

$$\langle l_z \bar{c}_z \rangle = l \bar{c} \frac{\int_0^{1/2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{2\pi} = 1/3 l \bar{c}. \quad (32a)$$

Если химический потенциал резервуара 1 больше, чем резервуара 2, то частицы будут переходить через систему из первого резервуара во второй. Это перераспределение частиц увеличивает суммарную энтропию (резервуара 1 + резервуар 2 + система).

Чаще всего с диффузионным процессом приходится иметь дело в ситуации, когда разность химических потенциалов обусловлена просто разностью концентраций частиц. Движущей силой диффузии является градиент концентрации, и поток частиц, проходящих через единичную площадку в единицу времени, равен

$$J_n = -D \text{grad } n_0. \quad (35)$$

Здесь D — коэффициент диффузии.

Так же, как и при выводе (31) для потока частиц в направлении z , можно написать

$$J_n = [n_0(z) - n_0(z + l_z)] \bar{c}_z = -l_z \frac{dn_0}{dz} \bar{c}_z. \quad (36)$$

Используя для среднего $l_z \bar{c}_z$ выражение (32а), получаем

$$J_n = -\frac{1}{3} \bar{c} l \frac{dn_0}{dz}. \quad (37)$$

Из сравнения с (35) находим для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{c} l. \quad (38)$$

Как мы видим, коэффициент теплопроводности можно записать в виде

$$K = \hat{C}_V D. \quad (39)$$

Таким образом, J_U определяет перенос энергии, а J_n — перенос частиц.

Вязкость

«Опыт 26... Мы наблюдали также, что когда резервуар был наполнен воздухом, то находящийся там маятник совершал колебания около пятнадцати минут, прежде чем его движение прекращалось. После откачивания воздуха оказалось, что колебания того же маятника (вновь приведенного в движение) не продолжалось сколь-либо дольше (по минутным часам). Результат

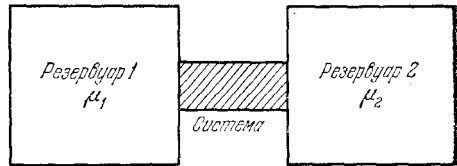


Рис. 13.9. Противоположные части системы находятся в диффузионном контакте с резервуарами, химические потенциалы которых равны μ_1 и μ_2 .

этого опыта, будучи отличным от того, что мы ожидали, не оставляет нам иного выхода, как продолжать исследование». (Роберт Бойль, 1660.)

Этот ранний эксперимент Бойля показывает, что вязкость газа не зависит от давления. Результат «отличен от того, что мы ожидаем», так как можно было бы думать, что вязкость тем больше, чем плотнее среда.

Коэффициент вязкости определяется соотношением

$$Z_x = -\eta \frac{dv_x}{dz}, \quad (40)$$

где v_x — x -компонента скорости потока газа, Z_x — x -компонента касательного усилия со стороны газа на единичную площадку в плоскости xy .

Если слой xy получает суммарный поток импульса в направлении x , то, согласно второму закону Ньютона, в этом направлении на него действует касательное усилие Z_x , так как указанный поток определяет скорость изменения импульса этого слоя. Такой поток импульса возникнет, если скорость потока газа параллельна плоскости и направлена вдоль оси x .

По аналогии с (31) суммарный поток импульса равен

$$J_p^x = Mn_0 [v_x(z) - v_x(z+l)] \bar{c}_z, \quad (41)$$

где Mn_0 — плотность газа по массе, $v_x(z)$ — x -компонента скорости потока в точке z и \bar{c}_z — z -компонента средней молекулярной скорости. Отметим, что $Mn_0 v_x(z)$ есть x -компонента плотности импульса в точке z . Компонента средней длины свободного пробега в направлении z равна l_z . Таким образом, соответствующая составляющая касательного усилия определяется как

$$Z_x = J_p^x = -Mn_0 \bar{c}_z l_z \frac{dv_x}{dz}, \quad (42)$$

или, поскольку $\langle c_z l_z \rangle = \frac{1}{3} \bar{c} l$,

$$Z_x = -\frac{1}{3} Mn_0 \bar{c} l \frac{dv_x}{dz}. \quad (43)$$

Сравнивая последнее соотношение с (40), получаем для коэффициента вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} Mn_0 \bar{c} l. \quad (44)$$

В соответствии с (23) средняя длина свободного пробега равна $l = 1/\pi d^2 n_0$, где d — диаметр молекулы, а n_0 — концентрация. Таким образом, вязкость можно записать в виде

$$\eta = \frac{M \bar{c}}{3\pi d^2}, \quad (45)$$

откуда следует, что она не зависит от давления газа.

Джинс следующим образом высказался по этому поводу: «Несмотря на очевидную невероятность этого закона, он был предсказан Максвеллом на основе чисто теоретических соображений, и его последующее экспериментальное подтверждение явилось одним из наиболее впечатляющих триумфов кинетической теории». Вывод о независимости вязкости от давления перестает быть справедливым при очень высоких давлениях, когда молекулы почти все время находятся в контакте, и при очень низких давлениях, когда средняя длина свободного пробега становится больше размеров прибора.

Экспериментальное устройство, которое Максвелл использовал для подтверждения независимости вязкости от давления, изображено на рис. 13.10. Опыты проводились при давлениях от 0,02 до 1 атм, и в этом интервале не наблюдалось заметного изменения в затухании колебаний подвешенных дисков.

Сравнение приведенного выше соотношения (34) для теплопроводности K и результата (44) для вязкости η дает

$$K = \eta \hat{C}_V / \rho, \quad (46)$$

где \hat{C}_V / ρ — теплоемкость на единицу массы газа, ρ — плотность по массе. Наблюдаемые значения отношения $K\rho / \eta \hat{C}_V$ приведены в табл. 13.3. Эти величины больше единицы, предсказанной на основании изложенных выше приближенных вычислений. Было проведено много усовершенствованных расчетов кинетических коэффициентов K , D , η , учитывающих эффекты, которыми мы пренебрегали, но найденные результаты не меняются существенным образом.

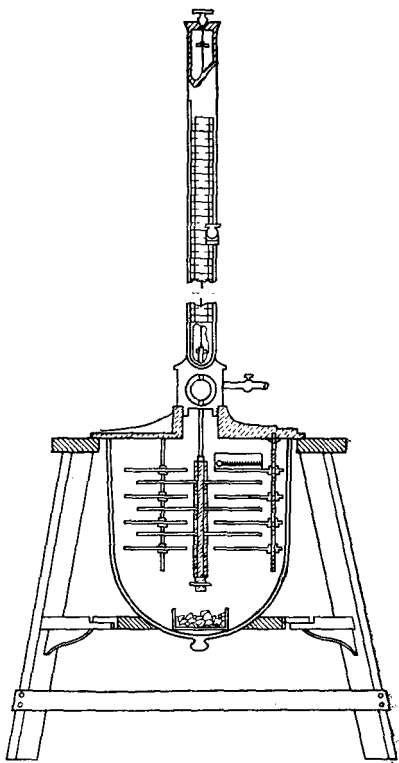


Рис. 13.10. Максвелловская установка для изучения зависимости коэффициента вязкости газов от давления [57].

Три диска, подвешенных на длинной проволоке, совершают колебания относительно фиксированных параллельных дисков. Наблюдения за размахом и длительностью колебаний проводятся с помощью телескопа, направленного на зеркало.

Таблица 13.3

Экспериментальные значения K , η и $K\rho/\eta\hat{C}_V$
при 0°C и давлении 1 атм [61]

Газ	$K, 10^{-4} \text{ кал}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\eta, 10^{-4} \text{ г}\cdot\text{см}^{-1}\text{с}^{-1}$	$K\rho/\eta\hat{C}_V$
He	3,36	1,88	2,40
Ar	0,389	2,10	2,49
H ₂	3,97	0,857	1,91
N ₂	0,54	1,67	1,91
O ₂	0,57	1,92	1,90

При сравнении выражений для коэффициентов диффузии и вязкости получаем

$$D = \eta/\rho, \quad (47)$$

где ρ — плотность по массе. Точное вычисление Чепмена для модели газа в виде твердых сфер дает

$$D = 1,200 \eta/\rho, \quad (48)$$

что мало отличается от нашего результата (47).

**ПРИМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ — ДИРАКА.
МЕТАЛЛЫ И БЕЛЫЕ КАРЛИКИ**

Вырожденным *) ферми-газом называется газ невзаимодействующих или слабо взаимодействующих фермионов при такой концентрации и температуре, когда последняя очень мала по сравнению с энергией Ферми, т. е. $\tau \ll \epsilon_f$. При выполнении последнего неравенства орбитали с энергией, меньшей энергии Ферми, будут почти полностью заполнены, а орбитали с энергией, большей энергии Ферми, будут почти совсем свободны. Напомним, что в ферми-газе орбиталь заполнена полностью, если она содержит одну частицу.

Ферми-газ считается невырожденным, если $\tau \gg \epsilon_f$, т. е. если температура велика по сравнению с энергией Ферми. В гл. 11—13 мы имели дело с невырожденным газом, в настоящей главе мы рассмотрим вырожденный газ при $\tau \ll \epsilon_f$.

Наиболее важны приложения теории вырожденного ферми-газа к электронам проводимости в металлах, к веществу, из которого состоят белые карлики, к жидкому He^3 и к ядерной материи.

Основное состояние ферми-газа в одномерном случае

Допустим, что мы хотим разместить N свободных электронов на отрезке L в одномерном мире. Какие орбитали этой системы в основном состоянии окажутся заполненными? Согласно принципу Паули, каждая орбиталь может быть занята не более чем одним электроном. Этот принцип применим, конечно, как к электронам в твердых телах, так и к электронам в атомах. В нашем одномерном мире квантовыми числами свободного электрона на орбиталях вида $\sin(n\pi x/L)$ являются n и спиновое квантовое число **) m_s . Каждому значению целого числа n в волновой

*) Это второй смысл понятия «вырожденный» в статистической физике. Первый был введен в гл. 1, где мы называли энергетический уровень вырожденным в том случае, когда одной и той же энергии соответствует более чем одно состояние.

**) Спиновым квантовым числом называется проекция спина частицы на направление оси z , выраженная в единицах \hbar . Спин электрона равен $1/2\hbar$, и его проекции в соответствии с квантовой механикой ограничены значениями $\pm 1/2\hbar$. Таким образом, для электрона $m_s = \pm 1/2$.

функции отвечают две орбитали, соответствующие двум возможным ориентациям электронного спина: в направлении $+z$ и в направлении $-z$ с $m_s = \pm 1/2$. Каждому энергетическому уровню с квантовым числом n , отвечают две орбитали, одна со спином, направленным вниз, а другая со спином, направленным вверх.

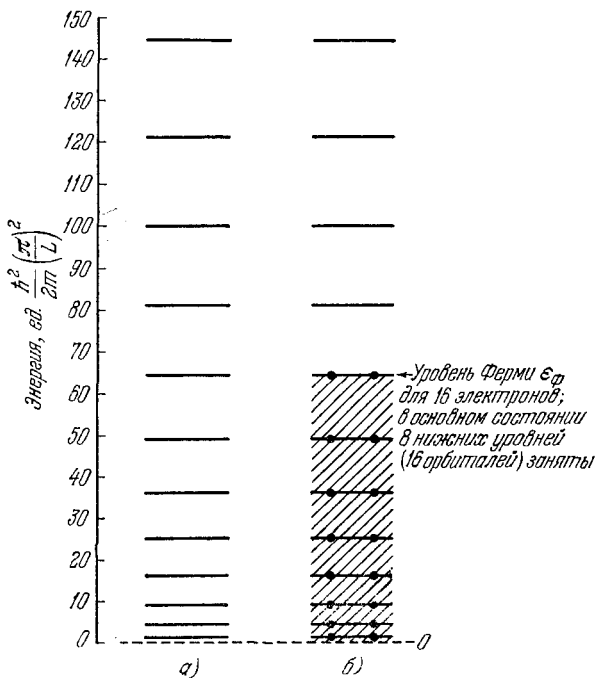


Рис. 14.1. Орбитали системы.

а — энергии орбиталей с $n=1, 2, \dots, 12$ для электрона, находящегося на отрезке длиной L . Каждый уровень соответствует двум орбиталим — одной со спином, направленным вверх, и другой со спином, направленным вниз; *б* — основное состояние системы из 16 электронов. В основном состоянии орбитали, лежащие над уровнями, на которых символически показаны электроны, свободны. *Примечание.* В одномерном случае плотность орбиталей уменьшается с увеличением энергии; в трехмерном случае плотность орбиталей увеличивается, как на рис. 1.2.

Если система содержит 8 электронов, то в основном состоянии орбитали с $n=1, 2, 3$ и 4 заполнены, а орбитали с большими значениями n незаполнены. При любом другом распределении электронов их суммарная энергия выше. Пусть n_ϕ обозначает квантовое число наивысшей заполненной орбитали системы N невзаимодействующих электронов в основном состоянии. Будем заполнять орбитали, начиная с наинизшей с $n=1$, помещая электроны на более высокие орбитали до тех

пор, пока все N электронов не будут размещены. В данной главе мы для удобства будем считать N четным числом. На рис. 14.1 показаны заполненные орбитали для основного состояния системы, состоящей из 16 электронов.

Основное состояние ферми-газа в трехмерном случае

Энергия Ферми ε_Φ для системы из N электронов определяется из условия, что в основном состоянии, при энергии орбитали, меньшей

$$\varepsilon_\Phi = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n_\Phi}{L} \right)^2, \quad (1)$$

каждая такая орбиталь заполнена одним электроном. Система находится в кубе со стороной L . Если система содержит N электронов, то должны быть заполнены все орбитали вплоть до орбитали с квантовым числом n_Φ , определяемым (10.22):

$$N = \frac{\pi}{3} n_\Phi^3; \quad n_\Phi^2 = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (2)$$

При использовании (10.22) мы положили $\gamma = 2$, так как спин электрона имеет две возможные ориентации.

При $L^3 = V$ соотношение (1) можно переписать в виде

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

Вспоминая, что согласно (10.23) число орбиталей с квантовыми числами в интервале от n до $n + \Delta n$ равно $\pi n^2 \Delta n$, получаем для полной энергии системы в основном состоянии

$$U_0 = 2 \sum_{|n| \leq n_\Phi} \varepsilon_n = \pi \int_0^{n_\Phi} dn n^2 \varepsilon_n = \frac{\pi^3}{2m} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 \int_0^{n_\Phi} dn n^4, \quad (4)$$

где $\varepsilon_n = (\hbar^2/2m)(\pi n/L)^2$. Переходя от суммы к интегралу по одной восьмой части сферического слоя, мы положили

$$2 \sum_n \rightarrow \pi \int dn n^2. \quad (5)$$

После интегрирования (4) получаем, используя (1) и (2),

$$U_0 = \frac{\pi^3}{10m} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 n_\Phi^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{\pi n_\Phi}{L} \right)^2 N = \frac{3}{5} N \varepsilon_\Phi. \quad (6)$$

Средняя кинетическая энергия на одну частицу в основном состоянии равна U_0/N , т. е. составляет $3/5$ от энергии Ферми. Зависимость U_0 , определяемого (6), от объема изображена графически на рис. 14.2. Заметим, что при постоянном N энергия возрастает с уменьшением объема,

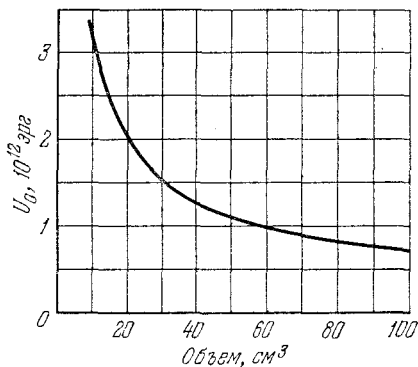


Рис. 14.2. Зависимость полной энергии 1 моля электронов в основном состоянии U_0 от объема.

суммированием pc по орбиталям со всеми квантовыми числами вплоть до $n = n_{\Phi}$. В общем случае эта задача рассмотрена в [63].

т. е. энергия Ферми электронного газа вносит в силы сцепления в металле вклад, соответствующий отталкиванию.

Задача 14.1. Энергия релятивистского ферми-газа. Найти ультрарелятивистский предел для полной энергии основного состояния релятивистского ферми-газа из N электронов, находящихся в объеме V . Энергия электронов определяется соотношением $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$, но можно положить $E \approx pc$.

Указание. Как и в нерелятивистском пределе, импульс равен $p = \hbar n \pi / L$, где $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$, причем n_x, n_y, n_z — положительные целые числа. Таким образом, приближенное значение энергии получается

Плотность орбиталей в случае свободных частиц

Согласно (10.23) для свободной частицы число орбиталей с квантовыми числами $n \equiv n_x, n_y, n_z$, лежащими в интервале между n и $n + \Delta n$, равно

$$\frac{1}{2} \gamma \pi n^2 \Delta n, \quad (7)$$

где γ — число независимых спиновых ориентаций. Если энергия орбитали зависит только от n , то всегда можно вычислить тепловые средние, используя (7), как это делалось при определении энергии основного состояния ферми-газа U_0 .

Часто представляется более удобным выражать тепловые средние не в виде интегралов по орбитальному квантовому числу n , а в виде интегралов по энергиям орбиталей ϵ . Для этого преобразуем каждый интеграл по n с помощью функции, которая называется плотностью орбиталей. Плотность орбиталей определяется как число орбиталей на единичный энергетический интервал и обозначается через $\mathcal{D}(\epsilon)$. В литературе $\mathcal{D}(\epsilon)$ почти всегда называют плотностью состояний, но мы предпочитаем использовать понятие орбитали для одной частицы, а понятие состояния — для многих частиц.

Найдем теперь число орбиталей с энергией между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$. Это число обозначается $\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$ и определяется выражением

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = 1/2 \gamma \pi n^2 \frac{dn}{d\epsilon} d\epsilon, \quad (8)$$

если энергия ϵ зависит только от n . Соотношение (8) следует непосредственно из (7), как видно из рис. 14.3.

Для свободных частиц с массой M энергия связана с соответствующим квантовым числом следующим образом:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2; \\ n &= \left(\frac{2M\epsilon L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{1/2}; \end{aligned} \quad (9)$$

тогда

$$\begin{aligned} \frac{dn}{d\epsilon} &= \left(\frac{ML^2}{2\hbar^2 \pi^2 \epsilon} \right)^{1/2}; \\ n^2 \frac{dn}{d\epsilon} &= \frac{L^3 (2M)^{3/2}}{2\pi^3 \hbar^3} \epsilon^{1/2}. \end{aligned} \quad (10)$$

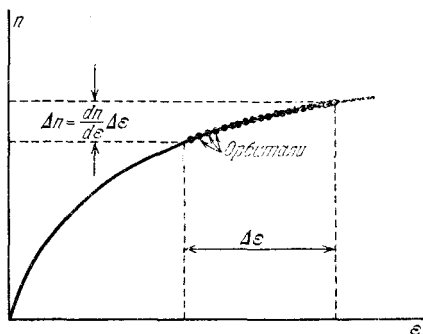


Рис. 14.3. Число орбиталей в энергетическом интервале $\Delta\epsilon$ равно числу орбиталей в интервале квантовых чисел $\Delta n = (dn/d\epsilon) \Delta\epsilon$.

Используя формулу (8), для плотности орбиталей получаем

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{\gamma V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (11)$$

Такова зависимость плотности орбиталей от энергии для свободных частиц в объеме V . Умножая (11) на функцию Ферми — Дирака (рис. 14.4), находим $\mathcal{D}(\epsilon)f(\epsilon)$, т. е. плотность занятых орбиталей (рис. 14.5).

В качестве примера использования (11) можно теперь записать полное число электронов в системе в виде

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon), \quad (12)$$

где $f(\epsilon)$ — функция распределения Ферми — Дирака. Произведение $\mathcal{D}(\epsilon)f(\epsilon)$ дает плотность занятых орбиталей. Полная энергия системы равна

$$U = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon). \quad (13)$$

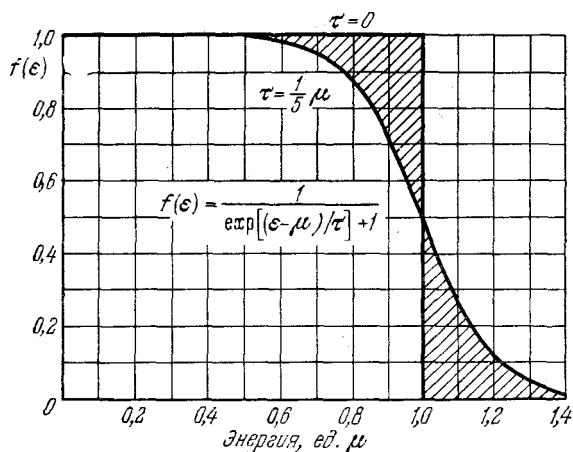


Рис. 14.4. График зависимости функции распределения Ферми — Дирака $f(\epsilon)$ от ϵ/μ для нулевой температуры и для температуры $\tau = 1/5\mu$.

Величина $f(\epsilon)$ определяет долю занятых орбиталей с данной энергией в случае системы в тепловом равновесии. При нагревании системы (от абсолютного нуля) электроны переходят из заштрихованной области с $\epsilon/\mu < 1$ в заштрихованную область с $\epsilon/\mu > 1$. Для металлов μ может соответствовать 50 000 К.

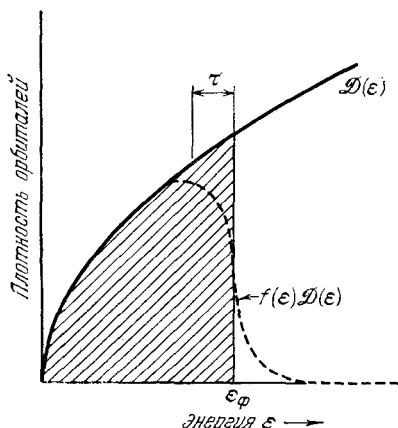


Рис. 14.5. Зависимость плотности орбиталей от энергии для газа свободных электронов в трехмерном случае.

Пунктирная кривая описывает $f(\epsilon)D(\epsilon)$ для занятых орбиталей при конечной температуре, малой по сравнению с ϵ_ϕ . Заштрихованная область представляет занятые орбитали при абсолютном нуле.

Если система находится в основном состоянии, то все орбитали с энергией до ϵ_F заполнены, а все орбитали с более высокой энергией свободны. Полное число электронов равно

$$N = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon), \quad (14)$$

и для энергии имеем

$$U_0 = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon). \quad (15)$$

Задача 14.2. Плотность орбиталей при энергии Ферми. Рассмотреть газ из N свободных электронов. Показать, что плотность орбиталей при энергии Ферми ϵ_F равна

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F}. \quad (16)$$

Указание. Прологарифмировать обе части (3) и записать $dN/d\epsilon_F$.

Задача 14.3. Плотность орбиталей в одно- и двухмерном случае.

а. Показать, что для свободной частицы в одномерном случае плотность орбиталей равна

$$\mathcal{D}_1(\epsilon) = \frac{\gamma L}{\pi} \left(\frac{M}{2\epsilon \hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (17)$$

где L — длина отрезка, ограничивающего движение частицы.

б. Показать, что в двумерном случае

$$\mathcal{D}_2(\epsilon) = \frac{\gamma M L^2}{2\pi \hbar^2} \quad (18)$$

не зависит от ϵ . Здесь L^2 — площадь поверхности. Результат в трехмерном случае дается выражением (11).

Задача 14.4. Давление вырожденного ферми-газа.

а. Показать, что давление электронного ферми-газа в основном состоянии равно

$$p = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}, \quad (19)$$

так как при равномерном увеличении объема куба энергия каждой орбитали уменьшается: энергия орбитали пропорциональна $1/L^2$ или $1/V^{2/3}$.

Указание. Использовать соотношение (6).

б. Используя данные табл. 14.2, найти давление электронов в металлическом натрии. Зависимость давления от объема приведена на рис. 14.6 для основного состояния ферми-газа.

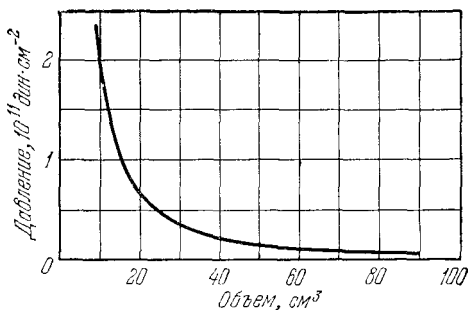


Рис. 14.6. Зависимость давления 1 моля электронов в основном состоянии от объема.

Энергия и теплоемкость электронного газа

Найдем количественное выражение для теплоемкости вырожденного ферми-газа электронов в трехмерном случае. Этот расчет является, возможно, наиболее ярким успехом теории

вырожденного ферми-газа. Для идеального одноатомного газа теплоемкость равна $\frac{3}{2}Nk_B$, однако для электронов в металле найденное значение оказалось значительно меньше. Результаты приводимых ниже вычислений находятся в прекрасном согласии с экспериментальными данными.

Возрастание полной энергии системы из N электронов при нагревании от 0 до τ обозначим через $\Delta U \equiv U(\tau) - U(0)$. Тогда

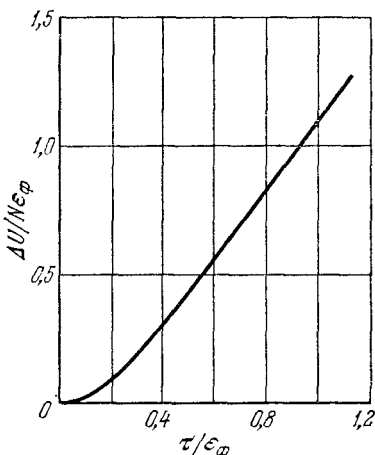


Рис. 14.7. Зависимость энергии от температуры для газа свободных фермионов в трехмерном случае.

По оси ординат отложено отношение $\Delta U/N\epsilon_F$, где N — число электронов, по оси абсцисс — отношение τ/ϵ_F .

имеем

$$\Delta U = \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) - \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon), \quad (20)$$

где $f(\epsilon)$ — функция Ферми — Дирака, введенная в гл. 9, а $\mathcal{D}(\epsilon)$ — число орбиталей на единичный энергетический интервал. Умножая обе части соотношения

$$N = \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \quad (21)$$

на ϵ_F , получаем

$$\begin{aligned} \left(\int_0^{\epsilon_F} + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \right) d\epsilon \epsilon_F f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) &= \\ &= \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon_F \mathcal{D}(\epsilon). \quad (22) \end{aligned}$$

Используя это соотношение, перепишем (20) в виде

$$\Delta U = \int_{\epsilon_F}^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) + \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon (\epsilon_F - \epsilon) [1 - f(\epsilon)] \mathcal{D}(\epsilon). \quad (23)$$

Первый интеграл в правой части (23) определяет энергию, необходимую для перевода электрона с орбитали с ϵ_F на орбиталь с $\epsilon > \epsilon_F$, а второй — энергию, необходимую для перевода такого же электрона на орбиталь с ϵ_F с орбитали, лежащей ниже ϵ_F . Произведение $f(\epsilon)\mathcal{D}(\epsilon)$ в первом интеграле есть число электронов, «поднятых» на орбитали в энергетическом интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$. Множитель $[1 - f(\epsilon)]$ во втором интеграле есть вероятность того, что электрон удален с орбитали с энергией ϵ . На рис. 14.7 приведен график функции ΔU , построенный с помощью численных данных Приложения III.

На рис. 14.8 изображена зависимость функции распределения Ферми — Дирака от ϵ для шести значений температуры. Концентрация ферми-газа электронов выбрана такой, чтобы $\epsilon_{\Phi}/k_B = 50\,000\text{ K}$ (последнее значение характерно для электронов проводимости в металле). Значения химического потенциала μ и

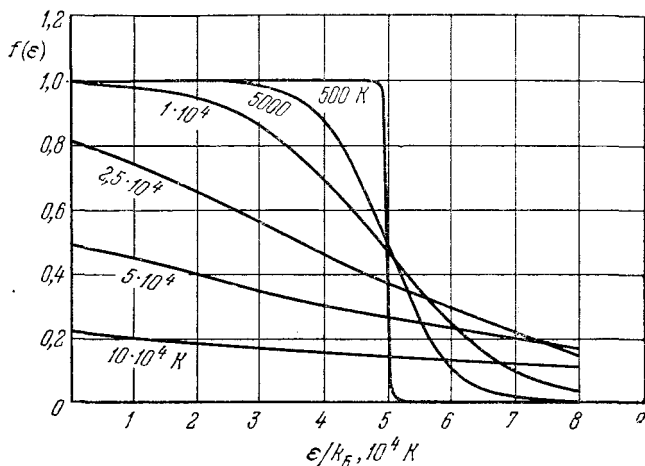


Рис. 14.8. Функции распределения Ферми — Дирака для различных температур при $T_{\Phi} \equiv \epsilon_{\Phi}/k_B = 50\,000\text{ K}$.

Полученные результаты применимы к газу в трехмерном случае. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры.

абсолютной активности λ в зависимости от температуры приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Значения химического потенциала и абсолютной активности ферми-газа при нескольких температурах ¹⁾

Температура T , K	Химический потенциал μ/k_B , K	Абсолютная активность $\lambda = \exp(\mu/k_B T)$
0	50 000	∞
500	50 000	e^{100}
5 000	49 700	21 000
10 000	48 200	124
25 000	35 200	4,3
50 000	-100 ²⁾	0,98
100 000	-128 000	0,28

¹⁾ Концентрации ферми-газа электронов выбраны так, что $\epsilon_{\Phi}/k_B = 50\,000\text{ K}$.

²⁾ При температуре, соответствующей $k_B T = \epsilon_{\Phi}$, химический потенциал близок к нулю, но точно нулю не равен.

Теплоемкость электронного газа находят путем дифференцирования энергии U или ΔU по T . В соотношении (23) от температуры зависит только $f(\varepsilon)$, и поэтому после перегруппировки членов можно написать

$$C_s = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}) \frac{df}{dT} \mathcal{D}(\varepsilon). \quad (24)$$

В металлах для интересующих нас температур $k_B T / \varepsilon_{\Phi} < 0,01$, и из рис. 14.8 мы видим, что производная df/dT велика только для энергий, близких к ε_{Φ} . Поэтому с хорошей точностью можно

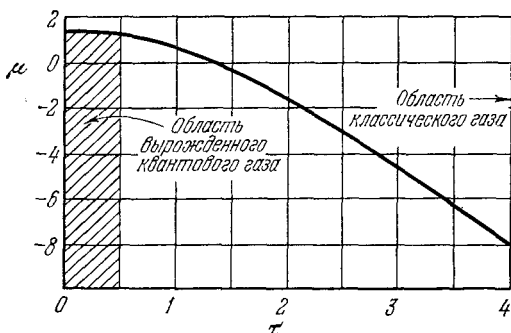


Рис. 14.9. Зависимость химического потенциала μ от температуры τ для газа невзаимодействующих фермионов в трехмерном случае.

Для удобства построения графика концентрация частиц была выбрана такой, что в относительных единицах $\mu(0) = \varepsilon_{\Phi} = (\pi/2)^{2/3}$.

взять плотность орбиталей $\mathcal{D}(\varepsilon)$ при ε_{Φ} и вынести ее за знак интеграла; тогда получим

$$C_s \approx \mathcal{D}(\varepsilon_{\Phi}) \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}) \frac{df}{dT}. \quad (25)$$

Из рассмотрения данных табл. 14.1 и графиков, изображенных на рис. 14.8 и 14.9, следует, что при $\tau \ll \varepsilon_{\Phi}$ можно заменить химический потенциал μ в функции распределения Ферми — Дирака на постоянную энергию Ферми ε_{Φ} . Тогда

$$\frac{df}{dT} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}}{k_B T^2} \cdot \frac{\exp[(\varepsilon - \varepsilon_{\Phi})/k_B T]}{[\exp[(\varepsilon - \varepsilon_{\Phi})/k_B T] + 1]^2}. \quad (26)$$

Если положить

$$x \equiv (\varepsilon - \varepsilon_{\Phi})/k_B T, \quad (27)$$

то из (25) и (26) следует, что

$$C_3 = k_B^2 T \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F/k_B T}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}. \quad (28)$$

Нижний предел можно без опасений заменить на $-\infty$, так как множитель e^x в подынтегральном выражении уже становится пренебрежимо малым при $x = -\varepsilon_F/k_B T$ (если нас интересуют низкие температуры, когда $\varepsilon_F/k_B T \approx 100$ или более). При этом для интеграла *) в (28) находим

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}, \quad (29)$$

и тогда для теплоемкости электронного газа получаем

$$C_3 = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B^2 T. \quad (30)$$

В задаче 14.2 мы нашли, что при $k_B T_F \equiv \varepsilon_F$ плотность орбиталей при энергии Ферми равна для газа свободных электронов

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}. \quad (31)$$

Входящий сюда символ T_F не должен вводить в заблуждение: он не обозначает температуру ферми-газа, а служит лишь удобной для сравнения точкой отсчета. При $T \ll T_F$ газ вырожден, а при $T \gg T_F$ газ находится в классической области. Таким образом, (30) принимает вид

$$C_3 = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (32)$$

Полученный выше результат можно объяснить физически. Когда образец нагревается от абсолютного нуля, то тепловым образом возбуждаются в основном те электроны, которые находятся в состояниях, лежащих вблизи уровня Ферми в энергетическом интервале порядка τ , поскольку, как видно из рассмотрения рис. 14.4 и 14.8, функция распределения Ферми — Дирака

*) Этот интеграл не элементарен, но его можно вычислить, дифференцируя по параметру α уже известный результат:

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^{\alpha x} + 1} = \frac{\pi^2}{12\alpha^2}. \quad (29a)$$

искажается в области шириной порядка τ . Таким образом, число возбужденных электронов порядка $N\tau/\epsilon_F$, и энергия каждого из них увеличена приблизительно на τ . Поэтому полная тепловая энергия электронов примерно равна

$$\Delta U \approx \frac{N\tau^2}{\epsilon_F}. \quad (33)$$

Для электронного вклада в теплоемкость получаем

$$\begin{aligned} C_3 &= \frac{d\Delta U}{dT} = \\ &= k_B \frac{d\Delta U}{d\tau} \approx N k_B \frac{\tau}{\epsilon_F} \approx N \frac{T}{T_F}, \end{aligned} \quad (34)$$

т. е. он прямо пропорционален T , что согласуется с точным результатом (30) и с экспериментальными данными.

Задача 14.5. Зависимость химического потенциала от температуры. Объяснить графически, почему для кривой $\mu(\tau)$ для газа характерна выпуклость вниз в одномерном случае и выпуклость вверх — в трехмерном случае (рис. 14.10).

Указание. Кривые $\mathcal{D}_1(\epsilon)$ и $\mathcal{D}_3(\epsilon)$ различны, причем \mathcal{D}_1 дается формулой

(17), а \mathcal{D}_3 — формулой (11). Полезно записать интеграл для числа частиц N и рассмотреть поведение подинтегрального выражения при двух совершенно различных температурах.

Ферми-газ в металлах

Хорошо установлено, что щелочные металлы, а также медь, серебро и золото имеют по одному свободному электрону, или электрону проводимости, на атом. В этих элементах на каждый атом приходится по одному валентному электрону, которые в металле становятся электронами проводимости. Таким образом, концентрация электронов проводимости равна концентрации атомов, которую можно определить либо из плотности и атомного веса, либо из параметров кристаллической решетки.

Если электроны проводимости в металле ведут себя как газ свободных фермионов, то значение энергии Ферми можно вычислить из соотношения

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (35)$$

Значения N/V и ϵ_F приведены в табл. 14.2 и на рис. 14.11. В таблице указаны также скорости электронов на поверхности

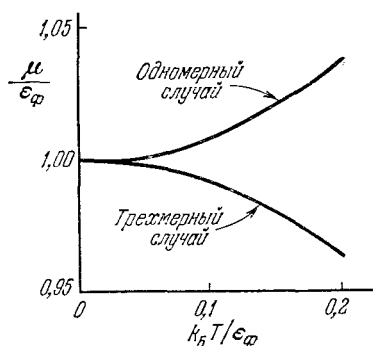


Рис. 14.10. Зависимость химического потенциала μ от температуры для ферми-газа свободных электронов в одно- и трехмерном случаях.

У обычных металлов при комнатной температуре $k_B T / \epsilon_F \approx 0,01$, так что химический потенциал μ почти равен ϵ_F . Обе кривые вычислены путем разложения в ряд интеграла (12) для числа частиц в системе.

Таблица 14.2

Параметры, характеризующие ферми-газ свободных электронов для некоторых металлов

Металл	Электронная концентрация $N/V, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	Скорость $v_{\Phi}, 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия Ферми $\epsilon_{\Phi}, \text{ эВ}$	Температура Ферми $T_{\Phi} = \epsilon_{\Phi}/k_B, 10^4 \text{ К}$
Li	4,6	1,3	4,7	5,5
Na	2,5	1,1	3,1	3,7
K	1,34	0,85	2,1	2,4
Rb	1,08	0,79	1,8	2,1
Cs	0,86	0,73	1,5	1,8
Cu	8,50	1,56	7,0	8,2
Ag	5,76	1,38	5,5	6,4
Au	5,90	1,39	5,5	6,4

Ферми, определяемые из условия, что кинетическая энергия электрона на этой поверхности равна ϵ_{Φ} :

$$\frac{1}{2} m v_{\Phi}^2 = \epsilon_{\Phi}, \quad (36)$$

где m — масса электрона.

Значения температуры Ферми $T_{\Phi} = \epsilon_{\Phi}/k_B$ для обычных металлов *) порядка $5 \cdot 10^4 \text{ К}$, и поэтому допущение $T \ll T_{\Phi}$, использованное при выводе (30), обеспечивает очень хорошее приближение при комнатной температуре и ниже нее.

Теплоемкость многих металлов при постоянном объеме можно записать в виде суммы электронного вклада и вклада, обусловленного колебаниями решетки. При низких температурах эта сумма запишется следующим образом:

$$C_V = \gamma T + AT^3, \quad (37)$$

где γ и A — характерные для каждого металла константы. Здесь

*) Аналог металла со сколь угодно низким значением T_{Φ} можно получить контролируемым добавлением соответствующих примесей к полупроводниковому кристаллу.

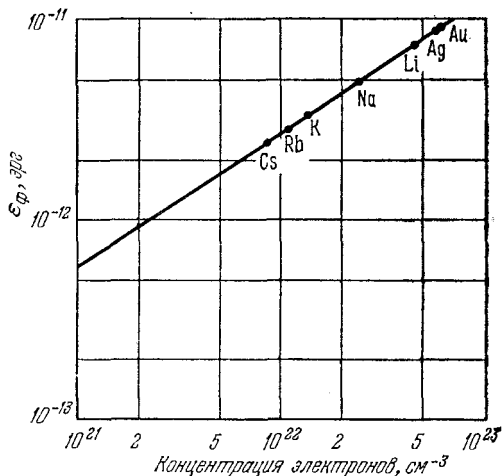


Рис. 14.11. Зависимость энергии Ферми ϵ_{Φ} для газа свободных электронов от концентрации.

Представлены значения для нескольких одновалентных металлов. Прямая проведена для $\epsilon_{\Phi} = 5,835 \cdot 10^{-27} (N/V)^{2/3}$ эрг, где отношение N/V указывается в см^{-3} .

$\gamma \equiv 1/2\pi^2 Nk_B/T\Phi$ (см. (32)), а член AT^3 , связанный с колебаниями решетки, обсуждается в гл. 16. Электронный вклад линейен по T и преобладает при достаточно низких температурах.

Удобно представить экспериментальные результаты для теплоемкости данного материала в виде графической зависимости C_V/T от T^2 :

$$C_V/T = \gamma + AT^3, \quad (38)$$

поскольку в этом случае точки должны располагаться на прямой линии. Пересечение графика с осью абсцисс при $T = 0$ дает

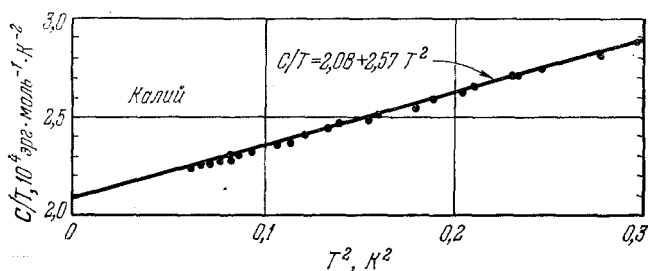


Рис. 14.12. Экспериментальные значения теплоемкости для калия, представленные в виде зависимости C/T от T^2 [64].

значение γ . Такой график для калия показан на рис. 14.12, наблюдаемые значения γ приведены в табл. 14.3 и 14.4.

Таблица 14.3

Электронная теплоемкость одновалентных металлов ¹⁾

Металл	γ , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻²	γ_0 , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻²	γ/γ_0	Металл	γ , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻²	γ_0 , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻²	γ/γ_0
Li	1,63	0,75	2,17	Cs	3,20	2,36	1,35
Na	1,38	1,14	1,21	Cu	0,695	0,50	1,39
K	2,08	1,69	1,23	Ag	0,646	0,65	1,00
Rb	2,41	1,97	1,22	Au	0,729	0,65	1,13

¹⁾ Во втором столбце приведены экспериментально найденные значения γ , в третьем — значения γ_0 , вычисленные для газа свободных электронов.

Таблица 14.4

Li 1,63	Be 0,17											B 1,35	C 1,35	N 1,35
Na 1,38	Mg 1,3											Al 1,35	Si 1,35	P 1,35
K 2,08	Ca 2,9	Sc 10,7	Ti 3,35	V 9,26	Cr 1,40	Mn 9,20	Fe 4,98	Co 4,73	Ni 7,02	Cu 0,695	Zn 0,64	Ga 0,596	Ge 0,596	As 0,19
Rb 2,41	Sr 3,6	Y 10,2	Zr 2,80	Nb 7,79	Mo 2,0	Tc —	Ru 3,3	Rh 4,9	Pd 9,42	Ag 0,646	Cd 0,688	In 1,69	Sn 1,78	Sb 0,11
Cs 3,20	Ba 2,7	La 10	Hf 2,16	Ta 5,9	W 1,3	Re 2,3	Os 2,4	Ir 3,1	Pt 6,8	Au 0,729	Hg 1,79	Tl 1,47	Pb 2,98	Bi 0,008

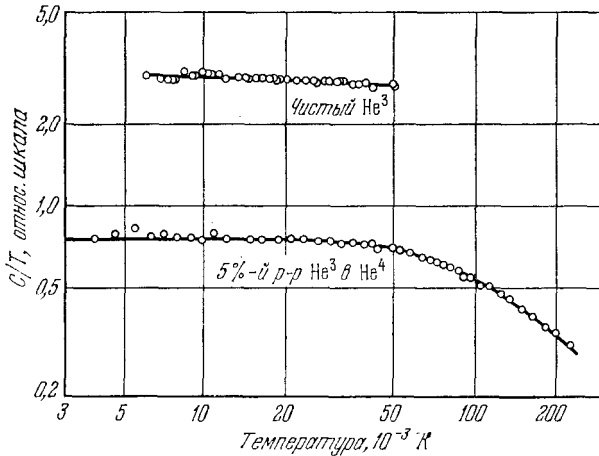


Рис. 14.13. Теплоемкость жидкого He³ и 5%-ного раствора He³ в He⁴.

По оси ординат отложено отношение C/T , по оси абсцисс — температура T . Таким образом, для ферми-газа в области теплового вырождения теоретическая кривая для C/T при постоянном объеме горизонтальна. Кривая для чистого He³ построена для случая постоянного давления, что приводит к небольшому наклону. Кривая для раствора He³ в He⁴ указывает на то, что He³ в растворе ведет себя как ферми-газ; область вырождения при низкой температуре становится при более высоких температурах невырожденной. Сплошная прямая, проведенная через экспериментальные точки для раствора, соответствует $T_{\Phi} = -0,331$ К и согласуется с расчетами для свободных атомов, если их эффективную массу считать в 2.38 раз больше массы атома He³.

Сравним их с вычисленными значениями γ_0 для ферми-газа свободных электронов (см. (32)):

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2 N k_B^2}{2e_{\Phi}} = \frac{5,668 \cdot 10^{-8}}{e_{\Phi}} \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}, \quad (39)$$

где энергия Ферми ϵ_F выражена в эргах. Или

$$\gamma_0 = \frac{3,538 \cdot 10^4}{\epsilon_F} \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}, \quad (40)$$

где ϵ_F выражена в электронвольтах, как в табл. 14.2. Полезно помнить, что $1 \text{ мДж} = 1 \cdot 10^4 \text{ эрг}$. Хорошее совпадение γ с γ_0 , показанное в табл. 14.3, характерно для одновалентных металлов. Различие между ними связано с электрон-электронным и электрон-решеточным взаимодействиями; их вычисление требует более сложной техники.

Задача 14.6. Жидкий He^3 как ферми-газ. Атом He^3 имеет спин $I = 1/2$ и является фермионом.

а. Рассматривая жидкий He^3 как газ невзаимодействующих фермионов, вычислить параметры ферми-газа ν_F , ϵ_F и T_F (см. табл. 14.2). Плотность жидкого гелия равна $0,081 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

б. Вычислить теплоемкость He^3 при низких температурах $T \ll T_F$ и сравнить ее с экспериментальным значением $C_V = 2,89 N k_B T$, полученным при $T < 0,1 \text{ К}$ в работе [65] (см. также рис. 14.13). Прекрасный обзор свойств жидкого He^3 см. в [66, 67]. Принципы холодильных установок, использующих смесь He^3 — He^4 , изложены в работе [68]. Такие установки позволяют при непрерывной работе получать устойчивые температуры вплоть до $0,01 \text{ К}$.

Белые карлики

Звезды, получившие название белых карликов *), имеют массы, сравнимые с массой Солнца. Масса и радиус Солнца равны соответственно

$$M_{\odot} = 1,99 \cdot 10^{33} \text{ г}. \quad R_{\odot} = 7,0 \cdot 10^{10} \text{ см}. \quad (41)$$

Радиусы белых карликов очень малы, вероятно, в 100 раз меньше радиуса Солнца. Плотность Солнца, которое относится к нормальным звездам, порядка $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Плотности белых карликов значительно выше и составляют 10^4 — $10^7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. В каком состоянии находится вещество при таких больших плотностях? Полагают, что при плотностях, характерных для белых карликов, атомы полностью ионизованы на ядра и свободные электроны, и электронный газ вырожден.

Первым обнаруженным звездным объектом такого типа был спутник Сириуса. В 1844 г. Бессель заметил, что траектория Сириуса слегка колеблется относительно прямой, что наблюдалось бы при наличии у него невидимого спутника (рис. 14.14). Этот спутник, Сириус В, был открыт вблизи предсказанного положения Кларком в 1862 г. Из измерений его орбиты было найдено, что масса Сириуса В равна $1,96 \cdot 10^{33} \text{ г}$. Сравнение поверх-

*) Предварительные данные о свойствах белых карликов см. в [69, 70]. Примерно 3% звезд в окрестности Солнца являются белыми карликами.

ностной температуры с излучаемым потоком энергии и использование свойств теплового излучения (см. гл. 15) дало для его радиуса $1,9 \cdot 10^9$ см.

Из указанных значений массы и радиуса Сириуса В находим для средней плотности

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{1,96 \cdot 10^{33} \text{ г}}{\frac{4}{3}\pi (1,9 \cdot 10^9 \text{ см})^3} \approx 0,69 \cdot 10^5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (42)$$

Таким образом, вещество, из которого состоит белый карлик, должно быть очень плотно упаковано. По поводу такой исключительно высокой плотности Эддингтон сказал в 1926 г.: «Оставляя в стороне неправдоподобный характер полученного результата, нет никаких причин относиться к вычислениям подозрительно». У других белых карликов плотности еще выше: один из них под названием Ван Маанен № 2 имеет среднюю плотность $6,8 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Как мы отмечали средняя плотность Солнца всего лишь порядка $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Водородные атомы при плотности порядка $10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ имеют объем в расчете на атом, равный

$$V_A = \frac{1}{(10^6 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3})(6 \cdot 10^{23} \text{ атом} \cdot \text{моль}^{-1})} \approx 2 \cdot 10^{-30} \text{ см}^3, \quad (43)$$

или $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$ на атом. Таким образом, среднее расстояние между ближайшими соседями порядка $0,01 \text{ \AA}$, тогда как расстояние между ядрами в молекуле водорода равно $0,74 \text{ \AA}$.

При столь высокой плотности атомные электроны уже не связаны с определенным ядром и образуют электронный газ, что впервые предположил в 1924 г. Эддингтон [71]. Вещество в белых карликах удерживается вместе гравитационным притяжением, которое является связующей силой во всех звездах.

Условия в белых карликах таковы, что внутри них электронный газ вырожден и его температура много меньше энергии Ферми ϵ_F . Энергия Ферми для электронного газа при концентрации $1 \cdot 10^{30}$ электрон/см³ равна

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \approx 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ эВ}, \quad (44)$$

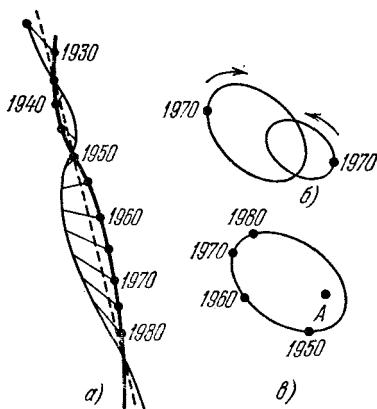


Рис. 14.14. Наблюдаемая орбита Сириуса.

а — жирная линия показывает синусоидальное движение основной звезды; тонкая представляет синусоидальное движение спутника — белого карлика; пунктир показывает движение центра масс системы. *б* — кривые изображают видимые орбиты обеих звезд вокруг их общего центра масс. *в* — видимая орбита белого карлика вокруг основной звезды.

что примерно в 10^5 раз больше, чем в типичных металлах. Температура Ферми $T_F \equiv \epsilon_F/k_B \approx 3 \cdot 10^9$ К. Предполагают, что температура внутри *) звезд и белых карликов порядка 10^7 К. Такая температура необходима для поддержания скорости термоядерной реакции на уровне, соответствующем интенсивности испускания лучистой энергии с поверхности звезды. Таким образом, в белом карлике $T \ll T_F$. Несмотря на высокую температуру электронов, электронный газ внутри белого карлика сильно вырожден; тепловая энергия значительно меньше энергии Ферми.

Лежат ли энергии электронов в релятивистской области? Этот вопрос интересует нас потому, что в теории газа Ферми мы использовали нерелятивистское выражение для кинетической энергии электронов $p^2/2m$. Энергия, эквивалентная массе покоя электрона, равна

$$\epsilon_0 = mc^2 \approx (1 \cdot 10^{-27} \text{ г})(3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1})^2 \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ эрг.} \quad (45)$$

Приведенная величина того же порядка, что и наша оценка энергии Ферми для электронов в белом карлике (см. (44)). Таким образом, релятивистские эффекты существенны, но не преобладают. Однако при значениях плотности, превышающих принятые в наших оценках, необходимо уже считать ферми-газ релятивистским [70].

Образуют ли ядра в белом карлике также вырожденный ферми-газ? Энергия Ферми обратно пропорциональна массе частицы. Энергию Ферми нуклона (т. е. протона или нейтрона) можно определить из энергии Ферми электронов при той же их концентрации, если умножить последнюю на отношение масс $m/M = 1/1840$. В условиях, рассмотренных выше, энергия Ферми нуклона примерно равна $0,25 \cdot 10^{-9}$ эрг, что несколько меньше тепловой энергии $k_B T$ при $1 \cdot 10^7$ К, равной $1,4 \cdot 10^{-9}$ эрг. Таким образом, нуклонный газ может и не быть вырожденным, хотя будет близким к вырождению. Сейчас известны такие типы белых карликов, для которых предполагают распределение ядер, соответствующее вырождению.

Задача 14.7. Соотношение между массой и радиусом белых карликов. Рассмотреть белый карлик с массой M и радиусом R . Пусть электронный газ вырожден, но не является релятивистским, а протонный невырожден.

а. Показать, что собственная гравитационная энергия равна по порядку величины

$$-GM^2/R. \quad (46)$$

где G — гравитационная постоянная. (Если плотность по массе постоянна внутри сферы радиуса R , то для точной величины потенциальной энергии имеем $-3GM^2/5R$.)

*) Поверхностная температура звезд значительно меньше из-за охлаждения посредством излучения с поверхности. Поверхностная температура Солнца равна примерно 6000 К.

б. Показать, что кинетическая энергия электронов равна по порядку величины

$$\frac{\hbar^2 N^{5/3}}{mR^2} \approx \frac{\hbar^2 M^{5/3}}{mM_{\text{H}}^{5/3} R^2}, \quad (47)$$

где m — масса электрона и M_{H} — масса протона.

в. Показать, что если гравитационная и кинетическая энергия одного порядка (как требует теорема вириала механики, см. Приложение IV), то

$$M^{1/3} R \approx 10^{20} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{см}. \quad (48)$$

г. Какова плотность белого карлика, если его масса равна массе Солнца $2 \cdot 10^{33}$ г?

д. Предполагается, что пульсары — это звезды, состоящие из холодного вырожденного газа нейтронов. Показать, что для нейтронной звезды

$$M^{1/3} R \approx 10^{17} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{см}. \quad (48a)$$

Каков радиус нейтронной звезды с массой, равной массе Солнца? Результат выразить в километрах.

Ядерная материя

Ядерной материей называется такое состояние материи, которое существует внутри ядер. Нейтроны и протоны, из которых состоят ядра ядерной материи, можно, по крайней мере качественно, рассматривать как вырожденный фермионный газ. Оценить энергию Ферми газа нуклонов в ядерной материи [72, 73].

Радиус ядра, состоящего из A нуклонов, где

$$A = Z \text{ протонов} + (A - Z) \text{ нейтронов},$$

определяется эмпирическим соотношением *)

$$R \approx (1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}) \cdot A^{1/3}. \quad (49)$$

В соответствии с последним соотношением средний объем на частицу постоянен, так как объем изменяется как R^3 , т. е. пропорционален A . Для концентрации нуклонов в ядерной материи имеем

$$\frac{N}{V} \approx \frac{A}{\frac{4}{3}\pi (1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см})^3 A} \approx 0,11 \cdot 10^{39} \text{ см}^{-3}, \quad (50)$$

что примерно в 10^8 раз больше концентрации нуклонов в белом карлике. Нейтроны и протоны не являются одинаковыми частицами, и их энергии Ферми тоже различны. В известное нам соотношение

$$\epsilon_{\Phi} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (51)$$

входит концентрация либо тех, либо других.

*) Это соотношение основано на различных экспериментах по рассеянию частиц на ядрах, а также на теоретических соображениях относительно энергии связи ядер.

Предположим для простоты, что число протонов равно числу нейтронов. При $Z \approx 1/2 A$ концентрация нуклонов равна

$$(N/V)_{\text{прот}} \approx (N/V)_{\text{нейтр}} \approx 0,05 \cdot 10^{39} \text{ см}^{-3}, \quad (52)$$

что получается из (50) делением на 2. Для энергии Ферми нуклонов получаем

$$\epsilon_{\text{Ф}} \approx (3,17 \cdot 10^{-30}) (N/V)^{2/3} \approx 0,43 \cdot 10^{-4} \text{ эрг} \approx 27 \text{ МэВ}. \quad (53)$$

Средняя кинетическая энергия частицы в вырожденном ферми-газе равна $3/5$ от энергии Ферми нуклона, так что в ядерной материи средняя кинетическая энергия равна 16 МэВ на нуклон.

Задача 14.8. Энтропия фермионов. Согласно (19.30) при постоянных μ и V справедливо следующее общее соотношение:

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \ln \mathcal{Z}). \quad (54)$$

Рассмотреть орбиталь, которая может быть занята либо 0, либо 1 частицей с энергией 0 или ϵ соответственно. Показать, что в данном случае энтропию можно записать в форме

$$\sigma = - [f \ln f + (1 - f) \ln (1 - f)], \quad (55)$$

где f — функция распределения Ферми — Дирака. Сравнить этот результат с соотношением (15.12) для бозонов.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАНКА ДЛЯ ФОТОНОВ

«Это выражение... простое: $S = f(U/\nu)$, где ν — частота осциллятора. Я выведу его в другой раз».

М. Планк [2, 74], 19 октября 1900

«[Рассмотрим] распределение энергии U между N осцилляторами с частотой ν . Если считать, что U можно делить беспредельно, то возможно бесконечное число распределений. Мы полагаем, однако, — и это существенный момент всех наших вычислений, — что U состоит из вполне определенного числа конечных равных частей. Мы используем мировую константу*) $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·с. Эта константа, умноженная на обычную частоту осциллятора ν , дает элемент энергии ϵ в эргах...»

М. Планк**), 14 декабря 1900

Бозонная функция распределения для нахождения заселенности орбитали с энергией ϵ

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp [(\epsilon - \mu)/\tau] - 1} \quad (1)$$

была использована Планком в работе, где впервые было введено понятие кванта энергии. Планка интересовала проблема теплового излучения, а именно, распределение электромагнитной энергии по частотам при тепловом равновесии со стенками полости, содержащей это излучение.

В согласии с экспериментом он нашел, что

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp (\hbar \omega / \tau) - 1}, \quad (2)$$

где $\langle n \rangle$ — число фотонов, приходящихся на собственные колебания, или моды***) полости, частота которых равна ω . Здесь

*) Принятое в настоящее время значение h равно $6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

Прекрасный исторический обзор работ Планка по квантам содержится в работах [75, 76].

**) Планк говорил впоследствии, что это предположение было актом отчаяния.

***). Введенный здесь английский термин «mode» можно перевести (в зависимости от контекста) как собственное, или нормальное, колебание, тип, или ветвь колебаний (волн) и т. п. В последнее время, однако, все чаще слово «mode» вообще не переводится, и просто применяют русское его написание (мода, моды). Мы здесь также следуем по этому пути. (Прим. перев.)

$\hbar\omega$ — энергия собственного колебания или орбитали, занятой единственным световым квантом или фотоном. Термин *фотон* обозначает квант энергии электромагнитного поля.

Результат (2) следует из выражения (1), если химический потенциал положить равным нулю. Мы получим соотношение (2) из основных принципов, но уже сейчас можно отметить, что причина различия между результатами Планка и Бозе — Эйнштейна заключается в несохранении числа фотонов в системе, тогда как при первоначальном выводе (1) в явном виде полагали число частиц сохраняющимся. Число фотонов в полости, стенки которой имеют высокую температуру, намного больше, чем в случае их низкой температуры. Полное число фотонов в системе и резервуаре не сохраняется. Поэтому теперь не следует обращаться к изменению энтропии $(\partial\sigma/\partial N)\delta N$, при помощи которого мы первоначально вводили химический потенциал. Сейчас нужно выяснить, как избежать этого шага при рассмотрении системы фотонов.

Распределение фотонов

Нам необходимо слегка изменить вывод функции распределения Бозе — Эйнштейна, приведенный в гл. 9. Там мы рассматривали орбиталь с энергией ϵ , которая могла быть занята 0, 1, 2, ..., n , ... частицами. Здесь же мы имеем дело с системой из одной частицы, обладающей свойствами гармонического осциллятора *). Согласно квантовой теории такой осциллятор имеет орбитали с энергией 0ϵ , 1ϵ , 2ϵ , ..., $n\epsilon$, ... (рис. 15.1). Осциллятор рассматривается как система, находящаяся в тепловом контакте с резервуаром, но сам осциллятор не может диффундировать в него. Осциллятор эквивалентен моде электромагнитного поля в полости.

В квантовой механике показывается, что энергия основного состояния осциллятора больше энергии покоя классического осциллятора на величину $\frac{1}{2}\hbar\omega$. (Квантовый осциллятор в основном состоянии не находится в покое.) Энергия n -й орбитали квантового гармонического осциллятора равна $(n + \frac{1}{2})\epsilon$, где $\frac{1}{2}\epsilon$ — это *нулевая энергия* осциллятора. Движение квантового гармонического осциллятора при нулевой энергии (квантовое нулевое движение) приводит к определенным физическим последствиям: например, лэмбовский сдвиг энергетических уровней водородного атома обусловлен нулевыми колебаниями электромагнитного поля. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей

*) Планк ввел понятие гармонического осциллятора с частотой ω для представления собственного колебания, или моды, электромагнитного поля с частотой ω в полости. Осциллятор следует ассоциировать с электромагнитным полем, а не со стенками полости. Рассматриваемое нами ϵ равно $\hbar\omega$.

кристаллом при абсолютном нуле вызывается нулевыми колебаниями атомов. Однако в данной главе и в гл. 16 мы не будем рассматривать нулевую энергию. Это упростит вид уравнений, но не изменит вытекающих из них термодинамических следствий, так как энтропия системы гармонических осцилляторов при данной температуре не зависит от того, учитывается ли нулевая энергия.

Если осциллятор возбужден так, что занимает орбиталь с энергией $n\epsilon_l$, то такая система во всех отношениях эквивалентна реальной системе из n фотонов, находящихся в состоянии l . Изменение орбитали, занятой осциллятором, эквивалентно изменению числа фотонов в реальной системе. Но осцилляторная система состоит из одного и только одного осциллятора, и он сохраняется. Системе не разрешен обмен осцилляторами с резервуаром, а разрешен лишь обмен энергией. В силу такого сохранения химический потенциал не появляется в задаче. Здесь используется фактор Больцмана, полученный в гл. 6 из фактора Гиббса, т. е. число частиц считается постоянным. Поэтому вычисление проводится со статистической суммой, а не с большой суммой.

Для системы, состоящей из одного осциллятора, статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\epsilon/\tau), \quad (3)$$

где n — число фотонов с энергией ϵ . Для теплового среднего значения заселенности имеем

$$\langle n \rangle = \frac{\sum n \exp(-n\epsilon/\tau)}{\sum \exp(-n\epsilon/\tau)} = \frac{\sum nx^n}{\sum x^n}, \quad (4)$$

где $x \equiv \exp(-\epsilon/\tau)$. Соотношение (4) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= x \frac{d}{dx} \ln \sum x^n = -x \frac{d}{dx} \ln(1-x) = \\ &= \frac{x}{1-x} = \frac{\exp(-\epsilon/\tau)}{1 - \exp(-\epsilon/\tau)} = \frac{1}{\exp(\epsilon/\tau) - 1}, \end{aligned} \quad (5)$$

что совпадает с выражением (2).

Тепловое среднее значение числа фотонов для моды с частотой ω равно

$$\boxed{\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}}, \quad (6)$$

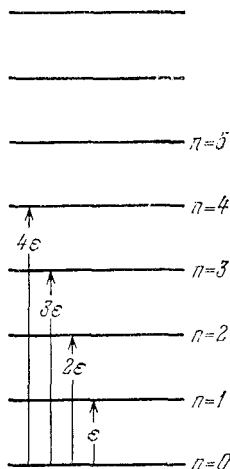


Рис. 15.1. Орбитали, соответствующие осциллятору, представляющему моду с частотой ω электромагнитного поля.

Осциллятор, находящийся на орбитали с энергией $n\epsilon = n\hbar\omega$, эквивалентен n фотонам для данной моды.

где $\hbar\omega \equiv \varepsilon$. Это выражение называется *функцией распределения Планка*. График ее зависимости от температуры представлен на рис. 15.2. Распределение Бозе — Эйнштейна сводится к распределению Планка, если положить химический потенциал равным нулю. В табл. 15.1 приведены значения функций, встречающихся при использовании распределения Планка.

Особый интерес представляет асимптотическая форма распределения Планка при высоких температурах $\tau \gg \hbar\omega$. Положим $y = \hbar\omega/\tau$; тогда для $y \ll 1$ имеем

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 + y + \frac{1}{2}y^2 + \dots - 1} \approx \frac{1}{y} \frac{1}{1 + \frac{1}{2}y} \approx \frac{1}{y} (1 - \frac{1}{2}y), \quad (6a)$$

или

$$\langle n \rangle \approx \tau/\hbar\omega - \frac{1}{2}. \quad (6б)$$

Добавляя к обеим сторонам эффективную нулевую заселенность, равную $\frac{1}{2}$, получаем

$$\langle n \rangle + \frac{1}{2} \approx \tau/\hbar\omega. \quad (6в)$$

Величина $\tau/\hbar\omega$ часто рассматривается как результат, соответствующий классическому пределу при возбуждении осциллятора. Из соотношения (6в) следует, что учет нулевой заселенности улучшает асимптотическое поведение

Рис. 15.2. Зависимость функции распределения Планка от приведенной температуры $\tau/\hbar\omega$.

Здесь $\langle n(\omega) \rangle$ — тепловое среднее числа фотонов для моды с частотой ω . Представлена также кривая $\langle n(\omega) \rangle + \frac{1}{2}$, где $\frac{1}{2}$ — эффективная нулевая заселенность данной моды. Пунктир изображает функцию распределения Планка в классическом пределе.

функции распределения (6), так как возможные точные значения энергий квантового гармонического осциллятора равны $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, где n — любое целое число, а ω — классическая частота осциллятора.

Пример. Энтропия гармонического осциллятора. Тепловое среднее значение энергии гармонического осциллятора было рассмотрено в гл. 6. На нашем теперешнем языке величина, определенная соотношением (6.72), равна произведению заселенности $\langle n(\varepsilon) \rangle$ на энергию ε в случае заселенности, равной единице: $U = \varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle$, где $\varepsilon \equiv \hbar\omega$. Заселенность $\langle n(\varepsilon) \rangle$ выражается через распределение Планка, так что, как и в (6.72),

$$U = \frac{\varepsilon}{\exp(\varepsilon/\tau) - 1}. \quad (7)$$

В приближении $\tau \gg \varepsilon$ мы получаем классический результат $U \approx \tau$, в котором $\frac{1}{2}\tau$ обуславливается кинетической энергией и $\frac{1}{2}\tau$ — потенциальной. Такое точное разделение энергии гармонического осциллятора служит примером равного распределения энергии. Оно не осуществляется в случае ангармонического осциллятора.

Таблица 15.1

Значения функций, встречающихся при использовании
распределения Планка

x	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	$\frac{x}{e^x - 1}$	$\ln(1 - e^{-x})$	$\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$
0,00	1,00000	1,00000	$-\infty$	∞
0,05	0,99979	0,97521	-3,02063	3,99584
0,10	0,99917	0,95083	-2,35217	3,30300
0,15	0,99813	0,92687	-1,97118	2,89806
0,20	0,99667	0,90333	-1,70777	2,61110
0,25	0,99481	0,88020	-1,50869	2,38888
0,30	0,99253	0,85749	-1,35023	2,20771
0,35	0,98985	0,83519	-1,21972	2,05491
0,40	0,98677	0,81330	-1,10963	1,92293
0,45	0,98329	0,79128	-1,01508	1,80690
0,50	0,97942	0,77075	-0,93275	1,70350
0,55	0,97517	0,75008	-0,86026	1,61035
0,60	0,97053	0,72982	-0,79587	1,52569
0,65	0,96552	0,70996	-0,73824	1,44820
0,70	0,96015	0,69050	-0,68634	1,37684
0,75	0,95441	0,67144	-0,63935	1,31079
0,80	0,94833	0,65277	-0,59662	1,24939
0,85	0,94191	0,63450	-0,55759	1,19209
0,90	0,93515	0,61661	-0,52184	1,13844
0,95	0,92807	0,59910	-0,48897	1,08809
1,00	0,92067	0,58198	-0,45868	1,040 5
1,05	0,91298	0,56523	-0,43069	0,99592
1,10	0,90499	0,54886	-0,40477	0,95363
1,15	0,89671	0,53285	-0,38073	0,91358
1,20	0,88817	0,51722	-0,35838	0,87560
1,25	0,87937	0,50194	-0,33758	0,83952
1,30	0,87031	0,48702	-0,31818	0,80520
1,35	0,86102	0,47245	-0,30008	0,77253
1,40	0,85151	0,45824	-0,28315	0,74139
1,45	0,84178	0,44436	-0,26732	0,71168
1,50	0,83185	0,43083	-0,25248	0,68331
1,6	0,81143	0,40475	-0,22552	0,63027
1,7	0,79035	0,37998	-0,20173	0,58171
1,8	0,76869	0,35646	-0,18068	0,53714
1,9	0,74657	0,33416	-0,16201	0,49617
2,0	0,72406	0,31304	-0,14541	0,45845
2,1	0,70127	0,29304	-0,13063	0,42367
2,2	0,67827	0,27414	-0,11744	0,39158
2,3	0,65515	0,25629	-0,10565	0,36194
2,4	0,63200	0,23945	-0,09510	0,33455
2,5	0,60889	0,22356	-0,08565	0,30921

Продолжение

x	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	$\frac{x}{e^x - 1}$	$n(1 - e^{-x})$	$\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$
2,6	0,58589	0,20861	-0,07718	0,28578
2,7	0,56307	0,19453	-0,06957	0,26410
2,8	0,54049	0,18129	-0,06274	0,24403
2,9	0,51820	0,16886	-0,05659	0,22545
3,0	0,49627	0,15719	-0,05107	0,20826
3,2	0,45363	0,13598	-0,04162	0,17760
3,4	0,41289	0,11739	-0,03394	0,15133
3,6	0,37429	0,10113	-0,02770	0,12883
3,8	0,33799	0,08695	-0,02262	0,10958
4,0	0,30409	0,07463	-0,01849	0,09311
4,2	0,27264	0,06394	-0,01511	0,07905
4,4	0,24363	0,05469	-0,01235	0,06705
4,6	0,21704	0,04671	-0,01010	0,05681
4,8	0,19277	0,03983	-0,00826	0,04809
5,0	0,17074	0,03392	-0,00676	0,04068
5,2	0,15083	0,02885	-0,00553	0,03438
5,4	0,13290	0,02450	-0,00453	0,02903
5,6	0,11683	0,02078	-0,00370	0,02449
5,8	0,10247	0,01761	-0,00303	0,02065
6,0	0,08968	0,01491	-0,00248	0,01739

Разрешая (7) относительно $1/\tau$, находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{U} \right) = \frac{1}{\varepsilon} \left[\ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \ln \left(\frac{U}{\varepsilon} \right) \right]. \quad (8)$$

Для получения энтропии проинтегрируем равенство $d\sigma/dU = 1/\tau$:

$$\sigma = \int_0^U \frac{dU}{\tau} = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^U dU \left[\ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \ln \left(\frac{U}{\varepsilon} \right) \right]. \quad (9)$$

Здесь учтено, что в соответствии с (7) $U = 0$ при $\tau = 0$. Выполняя интегрирование, получаем

$$\sigma(U) = (1 + U/\varepsilon) \ln(1 + U/\varepsilon) - (U/\varepsilon) \ln(U/\varepsilon). \quad (10)$$

Именно об этой форме записи энтропии идет речь в цитате из работы Планка, приведенной в начале главы (с $\varepsilon = h\nu$).

График зависимости $\sigma(U)$ от U изображен на рис. 15.3. Наклон кривой всегда положителен, в отличие от случая системы с двумя состояниями, рассмотренной в гл. 6. Таким образом, для гармонического осциллятора не существует режима с отрицательной температурой. Это объясняется тем, что здесь верхний предел для энергии отсутствует, тогда как для системы с двумя состояниями такой предел существует. Далее имеем

$$U/\varepsilon = \langle n(\varepsilon) \rangle = n,$$

и, значит, для энтропии можно написать

$$\sigma = (1 + n) \ln (1 + n) - n \ln n, \quad (11)$$

где n означает $\langle n(\epsilon) \rangle$. Энтропия совокупности осцилляторов равна сумме энтропий отдельных осцилляторов, т. е.

$$\sigma = \sum_j [(1 + n_j) \ln (1 + n_j) - n_j \ln n_j]. \quad (12)$$

Подставив в соотношение (11) вместо n функцию распределения Планка (6), после некоторых преобразований получим

$$\sigma(\tau) = \frac{\hbar\omega/\tau}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} - \ln(1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)). \quad (13)$$

Функция, стоящая в правой стороне этого равенства, протабулирована в табл. 15.1.

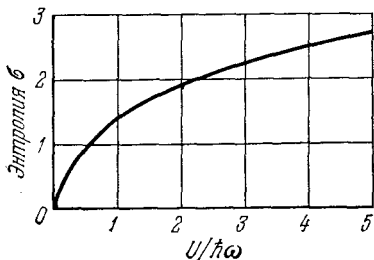


Рис. 15.3. Зависимость энтропии от энергии для осциллятора с частотой ω .

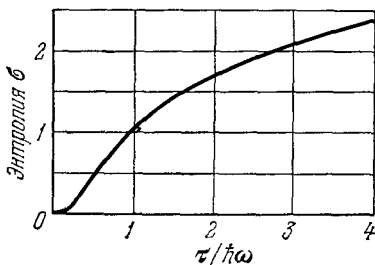


Рис. 15.4. Зависимость энтропии от температуры для осциллятора с частотой ω .

График зависимости энтропии от температуры показан на рис. 15.4.

Плотность фотонных мод

Функция распределения Планка была первоначально введена для изучения распределения энергии электромагнитного излучения, находящегося в тепловом равновесии со стенками полости с температурой τ . Такое излучение называется *тепловым излучением* или *излучением черного тела*.

Для решения задачи о распределении энергии необходимо найти плотность фотонных мод. В гл. 14 мы ввели функцию $\mathcal{D}(\epsilon)$, определенную как число орбиталей на единичный энергетический интервал. Мы нашли общий вид $\mathcal{D}(\epsilon)$ для частиц любого вида, выраженный через квантовое число $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$, характеризующее орбиталь, соответствующую плоской волне в кубе:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{1}{2} \gamma \pi n^2 \frac{dn}{d\epsilon}. \quad (14)$$

Для фотонов имеется два независимых направления *) поляризации для каждой моды, так что $\gamma = 2$.

Для фотонов несколько удобнее следующее определение:

$$\mathcal{D}(\omega) \equiv \text{число фотонных мод на единичный частотный интервал,} \quad (15)$$

где под частотой подразумевается круговая частота ω . По аналогии с (14) сразу получаем

$$\mathcal{D}(\omega) = \pi n^2 \frac{dn}{d\omega}. \quad (16)$$

Здесь $\mathcal{D}(\omega)d\omega$ — число фотонных мод с частотами, лежащими между ω и $\omega + d\omega$. В соотношении (16) n — значение квантового числа n (не путать с заселенностью). Множитель $dn/d\omega$ в (16) зависит от типа частиц (фотоны, электроны и т. п.), с которыми мы имеем дело. Множитель n^2 не зависит от типа частиц.

Для вычисления (16) необходимо знать $dn/d\omega$ для фотонов. Частота, соответствующая фотонам, связана с квантовыми числами n_x, n_y, n_z волновым уравнением для электромагнитного излучения

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_n = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial t^2}, \quad (17)$$

где c — скорость света, а ψ может быть любой компонентой напряженности электрического или магнитного поля.

Если, например, ψ означает E_z , z -компоненту напряженности электрического поля, то для излучения, заключенного в металлическую полость, имеющую форму куба со стороной L , имеем

$$\psi_n = E_z = C \exp(-i\omega t) \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L), \quad (18)$$

где C — константа. Последнее выражение удовлетворяет граничному условию, согласно которому тангенциальная составляющая напряженности электрического поля на стенках полости равна нулю. Таким образом, E_z обращается в нуль на плоскостях $x = 0, L$ и $y = 0, L$. (Здесь нет необходимости заниматься обсуждением сложного вопроса об электромагнитных колебаниях в полости, поскольку это рассматривается в курсах электродинамики.)

*) Спин фотона равен единице, но по релятивистским соображениям для частицы со спином единица, движущейся со скоростью света, имеется только две независимые поляризации, а не три [77].

Подставляя (18) в (17), мы убеждаемся, что (18) служит решением волнового уравнения, если

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (19)$$

Поскольку $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, то последнее выражение можно переписать в виде

$$n = L\omega/\pi c. \quad (20)$$

Таким образом,

$$\frac{dn}{d\omega} = \frac{L}{\pi c}. \quad (21)$$

Подставляя последние два соотношения в (16), получаем следующее выражение для плотности фотонных мод:

$$\mathcal{D}(\omega) = \pi (L/\pi c)^3 \omega^2. \quad (22)$$

Так как $V = L^3$, то для числа фотонных мод на единичный частотный интервал имеем

$$\boxed{\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2.} \quad (23)$$

Этот результат справедлив для вакуума; для среды с дисперсией его нужно видоизменить (см. [78]).

Закон излучения Планка

Тепловая энергия одной моды электромагнитного поля равна $\langle n(\omega) \rangle \hbar \omega$. Тепловая энергия всех мод с частотами, лежащими в единичном интервале, есть энергия одной моды, умноженная на число мод в данном интервале, т. е. на $\mathcal{D}(\omega)$. Обозначая тепловую энергию, приходящуюся на единичный частотный интервал, через $u(\omega)$, получим

$$\boxed{u(\omega) = \langle n \rangle \hbar \omega \cdot \mathcal{D}(\omega) = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar \omega / \tau) - 1},} \quad (24)$$

где для $\langle n \rangle$ мы использовали выражение (6), а для $\mathcal{D}(\omega)$ — отношение (23). Это является знаменитым *законом излучения Планка* для распределения теплового излучения по частотам. Зависимость $u(\omega)$ от ω изображена на рис. 15.5.

Полную электромагнитную энергию в полости нетрудно найти, интегрируя $u(\omega)$ по всем частотам; поэтому после подстановки $x \equiv \hbar \omega / \tau$ получаем

$$U(\tau) = \int_0^{\infty} d\omega u(\omega) = \frac{V \tau^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (25)$$

Здесь интеграл *) в правой стороне безразмерен и равен $1/15\pi^4$. Полная энергия растет с температурой как T^4 :

$$U(\tau) = \frac{\pi^2 V \tau^4}{15 \hbar^3 c^3} = \left(\frac{\pi^2 V k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \right) T^4. \quad (26)$$

Пропорциональность плотности энергии излучения T^4 известна как закон излучения Стефана — Больцмана, и впервые этот результат был получен на основе термодинамических соображений (см. задачу 15.4).

Рассмотрим поток энергии излучения через маленькое отверстие в стенке полости. Поток энергии через отверстие единичной площади из полости с температурой τ равен по порядку величины плотности энергии U/V , умноженной на скорость света, т. е.

$$cU(\tau)/V. \quad (27)$$

Точный результат меньше, чем (27), на множитель, учитывающий различие в направлениях движения фотонов в полости и равный $1/4$ («геометрический» множитель). Если обозначить поток энергии излучения через J_U , то

$$J_U = \frac{cU}{4V} = \left(\frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \right) T^4. \quad (28)$$

Это соотношение известно как закон Стефана для потока чистой энергии. Коэффициент

при T^4 называется постоянной Стефана — Больцмана; она равна $5,67 \cdot 10^{-5}$ эрг·см⁻²·с⁻¹·К⁻⁴. Тело, испускающее такой поток, называется черным телом.

*) Имеем

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1} &= \int_0^{\infty} dx x^3 \exp(-x) \frac{1}{1 - \exp(-x)} = \\ &= \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{p=1}^{\infty} \exp(-px) = \left(\sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^4} \right) \int_0^{\infty} dy y^3 \exp(-y). \end{aligned} \quad (26a)$$

Этот простой интеграл равен 6. Сумма быстро сходится к величине 1,0823; точное значение равно $\pi^4/90$.

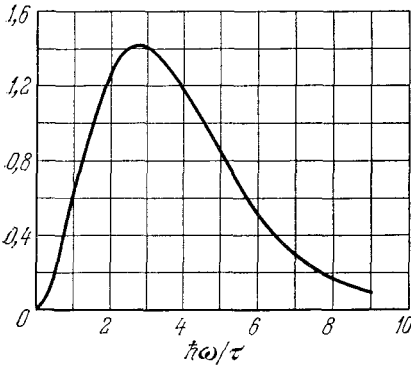


Рис. 15.5. График функции $x^3/(e^x-1)$, где $x \equiv \hbar\omega/\tau$.

Эта функция входит в закон излучения Планка. Температуру абсолютно черного тела можно найти из частоты $\omega_{\text{макс}}$, при которой плотность энергии на единичный частотный интервал максимальна. Частота $\omega_{\text{макс}}$ прямо пропорциональна температуре.

Задача 15.1. Поток энергии излучения. Вычислить «геометрический» множитель, входящий в результат (28).

Задача 15.2. Поверхностная температура Солнца. Значение полного потока энергии излучения от Солнца, приходящегося на Землю, называется солнечной постоянной для Земли. Наблюдаемая ее величина, проинтегрированная по всем длинам волн и отнесенная к одной астрономической единице (определяемой как среднее расстояние между Солнцем и Землей), равна

$$\text{Солнечная постоянная} = 0,136 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}. \quad (29)$$

a. Показать, что полный поток энергии, излучаемой Солнцем, равен $4 \cdot 10^{26} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$.

b. Используя этот результат, а также закон Стефана $J_U = 5,67 \times 10^{-12} T^4 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, показать, что эффективная температура поверхности Солнца, рассматриваемого как черное тело, равна $T \approx 6000 \text{ К}$. Считать, что расстояние от Земли до Солнца $1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}$, а радиус Солнца $7 \cdot 10^{10} \text{ см}$.

Задача 15.3. Давление излучения. Показать, что для фотонного газа справедливы следующие соотношения:

$$a. \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\sigma = - \sum_l n_l \hbar \frac{d\omega_l}{dV}, \quad (30)$$

где n_l — число фотонов, принадлежащих l -й моде.

$$b. \quad \frac{d\omega_l}{dV} = - \frac{\omega_l}{3V}. \quad (31)$$

$$в. \quad p = U/3V. \quad (32)$$

Таким образом, давление излучения равно $1/3$ плотности энергии. Другой вывод этого соотношения приведен в гл. 18.

г. Сравнить давление излучения с кинетическим давлением газа водородных атомов с концентрацией 1 моль $\cdot \text{см}^{-3}$, равной его концентрации на Солнце. При какой температуре (грубо) эти давления одинаковы? ($30 \cdot 10^6 \text{ К}$.) Средняя температура Солнца около $20 \cdot 10^6 \text{ К}$. Распределение концентрации по объему Солнца очень неравномерно и достигает 100 моль $\cdot \text{см}^{-3}$ в его центре, где кинетическое давление значительно выше, чем давление излучения.

Задача 15.4. Закон Стефана — Больцмана. Используем результат (32) для термодинамического вывода температурной зависимости плотности энергии излучения, полученной в (26). Приводимый ниже вывод не позволяет определить множитель, стоящий в (26) перед τ^4 , но дает возможность найти характер зависимости от τ ($\sim \tau^4$). Применяя соотношение (12.39)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V - p,$$

получим равенство

$$U(\tau) = U_0 \tau^4,$$

где U_0 — не зависящая от температуры константа.

Задача 15.5. Средняя температура внутри Солнца.

a. Так же, как в задаче 14.7a, оценить порядок величины собственной гравитационной энергии Солнца, если $M_\odot = 2 \cdot 10^{33} \text{ г}$ и $R_\odot = 7 \cdot 10^{10} \text{ см}$. Гравитационная постоянная G равна $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ дин} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-2}$.

b. Допустим, что полная тепловая энергия атомов Солнца равна гравитационной энергии, умноженной на $-1/2$, что следует из вириальной теоремы, изложенной в Приложении V. Оценить среднюю температуру Солнца. Средней массой частиц считать среднее значение массы электрона и протона. При такой оценке температура оказывается слишком низкой, так как плотность Солнца существенно меняется от точки к точке.

За исключением звезд, состоящих из вырожденного вещества, для которого несправедлив закон идеальных газов (белые карлики), и звезд чрезвычайно малой средней плотности (гиганты и сверхгиганты) температура внутри различных звезд варьирует в пределах от $1,5$ до $3,0 \cdot 10^7$ К [79].

Оценка поверхностной температуры звезды

Полный поток излучения звезды можно определить как произведение площади ее поверхности на поток энергии J_U (см. задачу 15.2). Поток энергии зависит от поверхностной температуры звезды. Температуру поверхности можно определить также по частоте, на которую приходится максимум испускания лучистой энергии звезды (см. рис. 15.5). Для нахождения величины этой частоты важно, что откладывается по оси абсцисс графика — частота или длина волны. Если мы откладываем частоту, то максимум определяется из закона Планка (см. (24)):

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0, \quad (33)$$

или

$$3 - 3e^{-x} = x.$$

Численное решение последнего уравнения дает

$$\frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B T} = x_{\max} \approx 2,82. \quad (34)$$

Длина волны в максимуме на рис. 15.5 равна $\lambda = 2\pi c / \omega_{\max}$. Если λ_{\max} выражена в сантиметрах, то

$$\lambda_{\max} \text{ (см)} \approx \frac{2\pi \hbar c}{2,82 k_B T} \approx \frac{0,51}{T \text{ (К)}}. \quad (35)$$

Максимальные значения λ для некоторых интересных случаев приведены в табл. 15.2. Следует подчеркнуть, что указанные в ней значения λ_{\max} получаются в случае, когда по оси абсцисс отложена частота. Отметим, что при этом максимум излучения Солнца приходится на инфракрасную область.

Таблица 15.2

Максимальные значения λ для некоторых объектов

Объект	Температура, К	λ_{\max} , см
Реликтовое излучение Вселенной [80]	3	0,16
Поверхность Земли	300	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Поверхность Солнца	6000	$0,8 \cdot 10^{-5}$

Задача 15.6. *Температура поверхности Земли.* Вычислить температуру поверхности Земли в предположении, что она как черное тело, находящееся

в тепловом равновесии, излучает столько же энергии, сколько получает от Солнца. Предположить также, что в течение суточного цикла Земля имеет постоянную температуру. Необходимые исходные данные таковы: $T_{\odot} = 5800 \text{ К}$, $R_{\odot} = 7 \cdot 10^{10} \text{ см}$, расстояние от Земли до Солнца $1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}$.

Задача 15.7. Нейтринный газ. Нейтрино являются фермионами и имеют спин $1/2$. Они обладают нулевой массой и движутся со скоростью света. Как и в случае фотонов, их волновая функция удовлетворяет волновому уравнению (17).

а. Показать, что энергия нейтрино ϵ связана с n соотношением

$$h^2 \pi^2 n^2 / L^2 = \epsilon^2 / c^2. \quad (36)$$

б. Показать, что число орбиталей на единичный энергетический интервал равно

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon^2. \quad (37)$$

Предполагается, что вся Вселенная заполнена вырожденным нейтринным газом, который образовался как побочный продукт ядерных превращений [81]. Нейтрино очень слабо взаимодействуют с веществом, и поэтому присутствие вырожденного нейтринного газа очень трудно обнаружить.

Флуктуации числа фотонов

В задаче 11.7 мы показали, что могут происходить очень сильные флуктуации числа бозонов на орбитали. Теперь мы дадим качественную физическую интерпретацию больших флуктуаций числа фотонов.

Предположим, что волновые функции фотонов, создаваемых большим числом N некоррелированных монохроматических источников, обладают случайными фазами. Пусть n — число таких фотонов в малом объеме, причем $N \gg n$. Рассмотрим только классическое приближение, т. е. случай $n \gg 1$. Число n пропорционально квадрату напряженности электрического поля, так как число фотонов пропорционально энергии поля, а энергия поля пропорциональна $E^*E = |E|^2$ (звездочка означает комплексное сопряжение). Таким образом,

$$n \propto E^*E, \quad (38)$$

где E — величина напряженности электрического поля.

Пусть ξ — величина напряженности электрического поля, создаваемого одним источником. Тогда для N источников полная энергия поля пропорциональна

$$\begin{aligned} E^*E &= \xi^2 \left(\sum_k \exp(i\varphi_k) \right)^* \left(\sum_l \exp(i\varphi_l) \right) = \\ &= \xi^2 \left(\sum_k \exp(-i\varphi_k) \right) \left(\sum_l \exp(i\varphi_l) \right), \end{aligned} \quad (39)$$

где φ_j — фаза j -го источника. Таким образом,

$$E^*E = \xi^2 \left[N + \sum'_{j \neq k} \exp [i(\varphi_j - \varphi_k)] \right] = \\ = \xi^2 \left[N + 2 \sum_{j > k} \cos (\varphi_j - \varphi_k) \right], \quad (40)$$

где слагаемое N получается из (39) при $j = k$.

После усреднения по случайным значениям фаз член $\cos (\varphi_j - \varphi_k)$ обращается в нуль. Следовательно,

$$\langle E^*E \rangle = N\xi^2. \quad (41)$$

Мы знаем, что среднеквадратичная флуктуация обладает следующим общим свойством:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle \equiv \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \quad (42)$$

и, значит, относительная среднеквадратичная флуктуация равна

$$\frac{\langle (\Delta n)^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle (E^*E)^2 \rangle - \langle E^*E \rangle^2}{\langle E^*E \rangle^2}. \quad (43)$$

Для вычисления (43) нам нужно знать $\langle (E^*E)^2 \rangle$. Возводя (40) в квадрат, получаем

$$(E^*E)^2 = \xi^4 \left[N + \sum'_{j \neq k} \exp [i(\varphi_j - \varphi_k)] \right]^2 = \\ = \xi^4 \left[N^2 + 2N \sum'_{j \neq k} \exp [i(\varphi_j - \varphi_k)] + \right. \\ \left. + \sum'_{l \neq m} \exp [i(\varphi_l - \varphi_m)] \sum'_{j \neq k} \exp [i(\varphi_j - \varphi_k)] \right]. \quad (44)$$

При усреднении по фазам среднее слагаемое в квадратных скобках равно нулю, а последний член в правой части отличен от нуля только для $N(N-1)$ слагаемых, для которых $l = k$ и $m = j$, когда эти слагаемые равны единице. Таким образом, в пределе $N \gg 1$ получаем

$$\langle (E^*E)^2 \rangle \approx 2N^2\xi^4. \quad (45)$$

Кроме того, согласно (41), $\langle E^*E \rangle^2 = N^2\xi^4$ и, значит, (43) принимает вид

$$\frac{\langle (\Delta n)^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} \approx \frac{2N^2\xi^4 - N^2\xi^4}{N^2\xi^4} = 1. \quad (46)$$

Этот результат получен на основании полуклассической модели электромагнитных волн. Он показывает, что относительные флуктуации числа фотонов не уменьшаются с ростом среднего числа фотонов. Смысл соотношения (46) можно выразить, сказав, что фотоны «предпочитают» перемещаться пакетами.

Эксперименты по наблюдению больших флуктуаций числа фотонов были проделаны Брауном и Твиссом [82]. Они обнаружили положительную корреляцию между числами фотонов в двух когерентных пучках света *). Соответствующая установка схематически изображена на рис. 15.6. Корреляция вычислялась

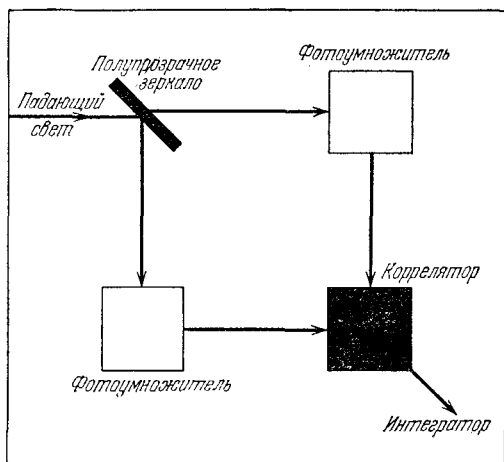


Рис. 15.6. Экспериментальная установка, использованная Брауном и Твиссом при изучении корреляции фотонов.

авторами цитированной статьи на основе классической электромагнитной теории, и результаты оказались в хорошем согласии с экспериментом. Корреляция, разумеется, зависит от квадрата числа квантов в пучке в единицу времени.

Парселлу принадлежит простое объяснение чрезмерно больших флуктуаций числа фотонов, основанное на модели волновых пакетов [83]. Рассмотрим поток волновых пакетов (каждый длиной примерно $c/\Delta\nu$), следующих друг за другом в случайной последовательности, причем каждый пакет содержит один фотон. Существует определенная вероятность того, что два таких волновых пакета случайно перекроются. При перекрытии пакеты интерферируют, и в результате появится пакет с числом фотонов между 0 и 4, так что флуктуации плотности фотонов оказываются большими. Аналогичные опыты с электронами показали бы ослабление нормальных флуктуаций вместо их усиления, так как принцип Паули запрещает случайное перекрывание волновых пакетов.

*) Это означает, что при регистрации фотона в одном из каналов вероятность того, что фотон будет также зарегистрирован в другом канале за то же время, больше, чем если бы оба события были не коррелированы.

ФОНОНЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ

«Так я решил вычислить спектральное распределение для возможных свободных колебаний в сплошном твердом теле и использовать это распределение как достаточно хорошее приближение к истинному распределению. Звуковой спектр решетки должен, конечно, отличаться от него, как только длина волны станет сравнимой с расстояниями между атомами... Единственное, что необходимо было сделать, это учесть тот факт, что каждое твердое тело конечных размеров содержит конечное число атомов и имеет поэтому конечное число свободных колебаний... При достаточно низких температурах совершенно аналогично закону Стефана — Больцмана для излучения вклад колебательной энергии твердого тела будет пропорционален T^4 ».

П. Дебай

Энергия упругой волны в твердом теле квантуется точно так же, как энергия электромагнитной волны в полости. Квант энергии упругой волны называется *фононом*. Тепловое среднее число фононов в упругой волне с частотой ω определяется, как и для фотонов, функцией распределения Планка, введенной в гл. 15:

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}. \quad (1)$$

Предположим, что частота упругой волны не зависит от амплитуды упругой деформации. Это следует из лежащего в основе линейной теории упругости предположения, что, согласно закону Гука, деформация прямо пропорциональна напряжению.

Найдем энергию и теплоемкость упругих волн в твердом теле *) Некоторые результаты, полученные для фотонов, можно перенести на фононы. Эти результаты оказываются простыми, если предположить, что скорости всех упругих волн одинаковы, т. е. не зависят от частоты, направления распространения и направления поляризации. Такое предположение не вполне корректно, но оно полезно при рассмотрении общих свойств многих

*) Подробное обсуждение тепловых свойств упругих волн в твердом теле приведено в гл. 4—6 книги [8].

твердых тел. Предположением о равенстве скоростей всех волн мы расплачиваемся за возможность существенно упростить вычисления.

Из экспериментальных данных следуют два чрезвычайно существенных результата: теплоемкость неметаллических твердых тел при низких температурах меняется как T^3 , а при высоких температурах она от температуры не зависит и в расчете на каждый атом образца равна $3k_B$.

Число фононных орбиталей

Число возможных электромагнитных мод в полости не ограничено, но число упругих мод в твердом теле конечного размера имеет предел. Если твердое тело состоит из N атомов, то полное число упругих мод равно $3N$, так как каждый атом имеет три степени свободы.

Электромагнитные волны всегда поперечны и могут иметь две различные поляризации, тогда как в упругом теле, помимо поперечных волн двух поляризаций, могут распространяться еще и продольные волны. В поперечной упругой волне смещения атомов перпендикулярны к направлению распространения волны; в продольной волне — параллельны к направлению распространения. Таким образом, плотность фононных мод в $3/2$ раза больше, чем в случае электромагнитной волны. Число фононных орбиталей, приходящееся на единичный частотный интервал, находится из соотношения (15.23) для фотонов с учетом поправочного множителя, т. е.

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2, \quad (2)$$

где v_s — скорость упругой волны, соответствующим образом усредненная по поляризациям, частотам и направлениям, а V — объем твердого тела.

Найденное для $\mathcal{D}(\omega)$ выражение применимо вплоть до некоторой максимальной частоты, которую мы обозначим ω_D . Предположим, что фононные моды с более высокими частотами не существуют:

$$\mathcal{D}(\omega > \omega_D) = 0. \quad (3)$$

Таким образом, предполагается, что фононный спектр обрезается при ω_D . Эта частота называется *дебаевской частотой* *).

*) Соответствующая длина волны, при которой происходит обрезание, определяется как $\lambda_D = v_s/\omega_D$. Используя (5) для ω_D , имеем $\lambda_D = (V/6\pi^2 N)^{1/3}$, что по порядку величины равно постоянной решетки.

Значение ω_D определяется из следующего требования: полное число мод должно равняться числу степеней свободы $3N$:

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega_D^3, \quad (4)$$

или

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N v_s^3}{V} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Отношение V/N дает объем, приходящийся на один атом. С помощью (5) можно записать плотность орбит (2) в виде

$$\mathcal{D}(\omega < \omega_D) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (6)$$

Закон T^3 Дебая

Полная упругая энергия твердого тела при температуре τ равна интегралу по ω от энергии моды с частотой ω , умноженной на число фононных мод в единичном частотном интервале:

$$U(\tau) = \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1}, \quad (7)$$

где заселенность $\langle n \rangle$ дается функцией распределения Планка (1). Подставляя $x = \hbar\omega/\tau$, получаем

$$U(\tau) = \frac{9N\tau^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (8)$$

Здесь

$$x_D \equiv \hbar\omega_D/\tau \equiv \theta/T, \quad (9)$$

где $\theta = \hbar\omega_D/k_B$ — дебаевская температура. Соотношение (8) для энергии представляет особый интерес при низких температурах $T \ll \theta$. В этом случае верхний предел интегрирования значительно больше единицы, и x_D можно заменить на бесконечность. Из рис. 15.5 мы видим, что выше $x = 10$ вклад в интеграл становится малым. Для определенного интеграла имеем (см. гл. 15)

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (10)$$

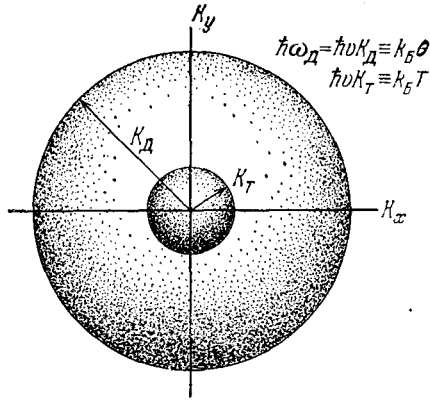


Рис. 16.1. К качественному объяснению закона T^3 Дебая в терминах бегущих волн (мод) вида $\exp[i(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t)]$.

Пусть все фоновые моды с волновым вектором меньше K_T имеют классическую тепловую энергию $k_B T$, и пусть моды с волновыми векторами, лежащими между K_T и дебаевским волновым вектором K_D , отсутствуют. Из всех $3N$ возможных мод возбуждена их доля, равная $(K_T/K_D)^3 = (T/\theta)^3$, поскольку это есть отношение объема внутренней сферы к объему внешней. Таким образом, для энергии имеем

$$U \approx k_B T^3 N (T/\theta)^3,$$

а теплоемкость равна

$$C_V \approx 12Nk_B (T/\theta)^3.$$

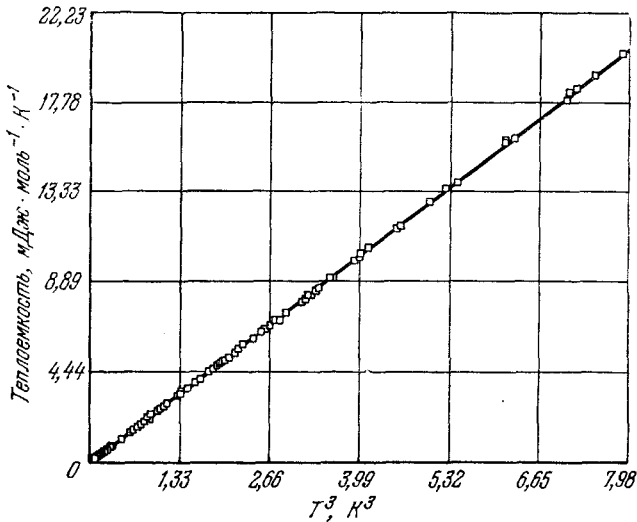


Рис. 16.2. Зависимость низкотемпературной теплоемкости твердого аргона от T^3 , прекрасно согласующаяся с законом T^3 Дебая.

Найденное значение θ равно 92 К.

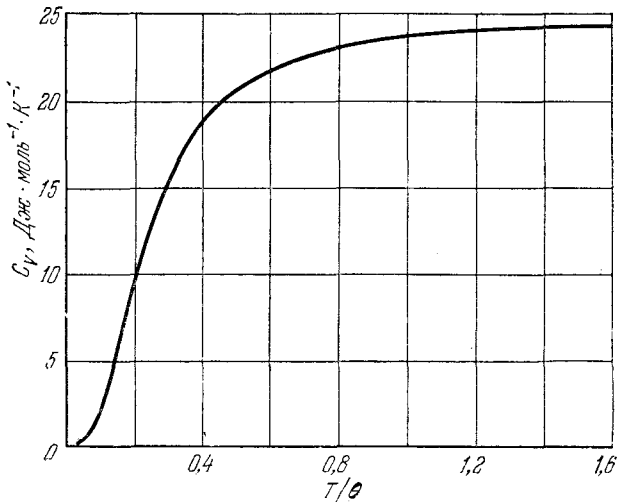


Рис. 16.3. Теплоемкость твердого тела при постоянном объеме C_V согласно приближению Дебая.

По оси абсцисс отложена температура, приведенная к температуре Дебая θ . Область закона T^3 лежит ниже 0,1 θ . Асимптотическое значение C_V при высоких значениях T/θ равно $24,943 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

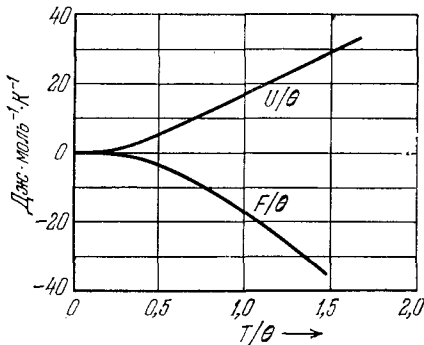


Рис. 16.4. Энергия U и свободная энергия $F \equiv U - TS$ твердого тела согласно теории Дебая.

Таблица 16.2

Значения C_V , S , U/θ и F/θ (в Дж·моль⁻¹К⁻¹),
найденные в рамках теории Дебая¹⁾

θ/T	C_V	U/θ	F/θ	S	θ/T	C_V	U/θ	F/θ	S
0	24,943	∞		∞	1,5	22,35	9,1	-7,23	24,49
0,1	24,93	240,2	-666,8	90,70	2	20,59	5,5	-3,64	18,30
0,2	24,89	115,6	-251	73,43	3	16,53	2,36	-1,21	10,71
0,3	24,83	74,2	-137	63,34	4	12,55	1,13	-0,49	6,51
0,4	24,75	53,5	-87	56,21	5	9,20	0,58	-0,23	4,08
0,5	24,63	41,16	-60,3	50,70	6	6,23	0,323	-0,118	2,64
0,6	24,50	32,9	-44,1	46,22	7	4,76	0,187	-0,066	1,77
0,7	24,34	27,1	-33,5	42,46	8	3,45	0,114	-0,039	1,22
0,8	24,16	22,8	-26,2	39,22	9	2,53	0,73	-0,025	0,874
0,9	23,96	19,5	-20,9	36,38	10	1,891	0,048	-0,016	0,643
1,0	23,74	16,82	-17,05	33,87	15	0,576	0,0096	-0,0032	0,197

¹⁾ Приведенные величины получены на основе соотношений (7) и (9). Более подробные данные изложены в справочнике [52].

Задача 16.3. *Флуктуации энергии в твердых телах при низких температурах.* Рассмотреть твердое тело из N атомов в области температур, в которой справедлив закон T^3 Дебая. Твердое тело находится в тепловом контакте с резервуаром. Использовать результаты гл. 6 относительно флуктуаций энергии, чтобы показать, что среднеквадратичная относительная флуктуация энергии равна по порядку величины

$$\mathcal{F} = \left[\frac{1}{N} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 \right]^{1/2}.$$

Положить $T = 10^{-2}$ К, $\theta = 200$ К и $N \approx 10^{15}$ для частицы со стороной 0,01 см. Тогда

$$\mathcal{F} \approx 0,01$$

нельзя считать пренебрежимо малой величиной. При 10^{-5} К относительная флуктуация энергии для диэлектрика с объемом 1 см³ порядка единицы.

Задача 16.4. *Теплоемкость жидкого He⁴ при низких температурах.* При температурах ниже 0,6 К скорость продольных звуковых волн в жидком He⁴ равна $2,383 \cdot 10^4$ см·с⁻¹. Поперечные звуковые волны в жидком гелии отсутствуют; его плотность равна $0,145$ г·см⁻³.

а. Вычислить дебаевскую температуру.

б. На основе дебаевской теории вычислить теплоемкость при постоянном объеме на 1 г и сравнить с экспериментальным значением $C_V = 0,024 \cdot T^3$ Дж·г⁻¹·К⁻¹ [86]. Соответствие экспериментальных данных закону T^3 говорит о том, что ниже 0,6 К основной вклад в теплоемкость жидкого He⁴ вносят фононы. Заметим, что экспериментальное значение выражено на 1 г жидкости. Однако в жидком He³ при температуре ниже 0,1 К наибольший вклад в теплоемкость вносит член, пропорциональный T , как и для металлов, что характерно для одночастичных фермионных возбуждений.

ФИЗИКА БОЗОНОВ. БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИЯ И ЖИДКИЙ He^4

«В своих работах, посвященных вырождению газов (1924—1925 гг.), Эйнштейн упоминал о специфическом явлении конденсации идеального бозе-газа.

Однако затем это интересное открытие было почти совсем забыто...»

Ф. Лондон [87]

В газе невзаимодействующих бозонов при некоторой температуре перехода возникает очень интересный эффект: ниже этой температуры заметная доля полного числа частиц в системе начинает занимать одну-единственную орбиталь с наименьшей энергией, которая называется основной орбиталью. Любая другая отдельная орбиталь, в том числе та, которая следует за орбиталью с наименьшей энергией, при той же температуре занята относительно очень малым числом частиц. Полная же заселенность всех орбиталей всегда равна фиксированному числу частиц в системе. Такой эффект называется *конденсацией Бозе — Эйнштейна* или *бозе-конденсацией*.

Этот результат не казался бы нам удивительным, если бы все происходило в непосредственной близости от абсолютного нуля, скажем, ниже 10^{-20} К. Такая температура упомянута потому, что соответствующая ей тепловая энергия мала по сравнению с разностью энергий между наименьшей и следующей за ней орбиталью для системы с объемом 1 см^3 (см. задачу 17.1). Но мы увидим, что температура конденсации для гипотетического газа невзаимодействующих атомов гелия, вычисленная при наблюдаемой плотности жидкого гелия, оказывается намного больше (примерно 3 К).

Вычисленная температура 3 К соблазнительно близка к действительной температуре 2,17 К, при которой в жидком гелии наблюдается переход в новое состояние (рис. 17.1). Считается, что в жидком He^4 ниже 2,17 К происходит конденсация *) значительной доли атомов He^4 на основную орбиталь системы. Повидимому, межатомные силы, вызывающие сжижение He^4 при

*) Такая конденсация отлична от конденсации в координатном пространстве, которая происходит при переходе газа в жидкое состояние. (Здесь речь идет о резком увеличении заселенности орбитали. — Прим. перев.)

4,2 К под давлением в 1 атм, слишком слабы, чтобы разрушить бозе-конденсацию при 2,17 К. В этом отношении жидкий He^4 ведет себя как газ. Конденсация на основную орбиталь связана со свойствами бозонов и она запрещена для фермионов. Подобные изменения свойств жидкого He^3 никогда не наблюдались, по крайней мере вплоть до температур порядка 0,001 К (см. примечание на стр. 124). Атомы He^3 имеют спин $1/2$ и являются фермионами.

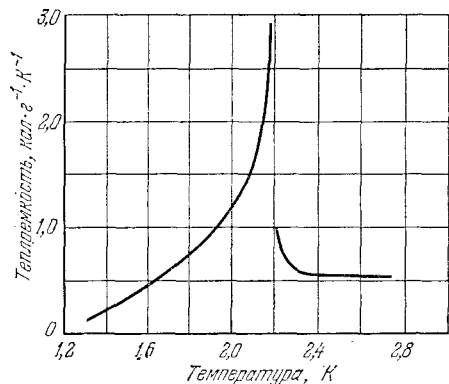


Рис. 17.1. Теплоемкость жидкого гелия (He^4).

Резкое возрастание кривой вблизи 2,17 К указывает на важное изменение в природе жидкости. Выше температуры перехода вязкость жидкости типична для нормальных жидкостей, тогда как ниже перехода вязкость, определяемая по скорости истечения через узкую щель, исчезающе мала, по крайней мере в 10^8 раз меньше вязкости выше точки перехода. Учитывая форму кривой, этот переход часто называют лямбда-переходом.

Риментально, так и теоретически и, исходя из данных о них, можно стандартными и элементарными методами физики твердого тела рассчитать равновесный объем *статической* решетки гелиевых атомов. Для типичного случая найденный таким способом объем равен $9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, тогда как наблюдаемый объем равен $27,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, движение атомов гелия существенным образом воздействует на жидкое состояние, в результате чего возникает пространственно более протяженная структура, в которой атомы могут относительно свободно перемещаться на значительные расстояния. Можно сказать, что квантовое нулевое движение ответственно за увеличение молярного объема.

б. Явления переноса в жидком гелии в нормальном состоянии не очень сильно отличаются от аналогичных явлений в нормальном классическом газе. В частности, для отношения коэффициента теплопроводности K к произведению коэффициента

Мы изложим несколько соображений в обоснование нашего представления о жидком гелии как о газе невзаимодействующих частиц. На первый взгляд это кажется чрезвычайным упрощением задачи, но тем не менее для объяснения некоторых его важных свойств такой подход оказывается плодотворным.

а. Молярный объем жидкого He^4 при абсолютном нуле в 3,1 раза больше объема, рассчитанного по известным данным о взаимодействии атомов гелия. Силы взаимодействия между парой гелиевых атомов точно установлены как экспе-

вязкости η на теплоемкость \hat{C}_V единицы объема имеем

$$\frac{\kappa}{\eta \hat{C}_V} = \begin{cases} 2,6 & \text{при } 2,8 \text{ К,} \\ 3,2 & \text{при } 4,0 \text{ К.} \end{cases}$$

Приведенные значения очень близки к оценкам, полученным для классического газа в гл. 13. Улучшенные расчеты для классического газа дают для данного отношения значения, еще меньше отличающиеся от указанных выше величин, наблюдаемых для жидкого гелия. Значения самих коэффициентов переноса в жидкости совпадают по порядку величины со значениями, вычисленными для газа той же плотности.

в. Силы в жидкости относительно слабы, и жидкий гелий не существует выше критической температуры 5,2 К, являющейся максимальной наблюдаемой точкой кипения. Энергия связи была бы, возможно, в 10 раз больше для равновесной конфигурации статической решетки, но вследствие увеличения молярного объема за счет движения атомов при нулевой энергии эта энергия уменьшается до наблюдаемой величины. Значение критической температуры прямо пропорционально энергии связи.

г. Жидкость находится в устойчивом состоянии при абсолютном нуле до давлений 25 атм. Выше 25 атм устойчивым оказывается твердое состояние.

Вещество в новом состоянии, в которое переходит жидкий He⁴ при охлаждении ниже 2,17 К, обладает рядом удивительных свойств. Вязкость, измеряемая в опытах *) с истечением потока через отверстие, практически равна нулю (см. рис. 9.5), а теплопроводность очень высока. Принято говорить, что жидкий He⁴

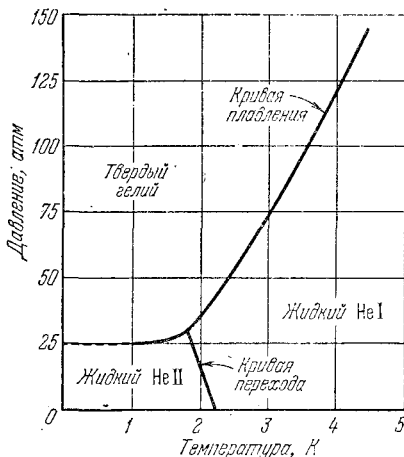


Рис. 17.2. Кривая плавления для жидкого и твердого гелия (He⁴) и кривая перехода между двумя формами жидкого гелия (He I и He II) [88].

Жидкий He II обнаруживает сверхтекучесть вследствие конденсации атомов на основную орбиталь системы. Отметим, что гелий остается жидким при абсолютном нуле при давлениях, меньших 25 атм [67].

*) В других устройствах может наблюдаться эффективная вязкость: это имеет место, например, в случае диска, совершающего крутильные колебания в жидком He⁴ II при любой конечной температуре ниже температуры конденсации. При комбинации двух жидкостей с различными вязкостями в некоторых экспериментах измеряется средняя вязкость, а в других средняя текучесть, т. е. $1/\eta$.

ниже температуры перехода является сверхтекучим. Точнее, жидкий гелий ниже температуры перехода называют жидким гелием II, и говорят, что он представляет собой смесь нормальной жидкости и сверхтекучей компоненты. Нормальная компонента состоит из атомов гелия, находящихся на (термически) возбужденных орбиталях, а сверхтекучая компонента — из атомов гелия, сконденсировавшихся на основную орбиталь.

О жидком He^4 выше температуры перехода говорят как о жидком He I. В жидком He I нет сверхтекучей компоненты, поскольку в данном случае, как мы увидим ниже, заселенность основной орбитали ничтожно мала и по порядку величины равна заселенности любой другой низколежащей орбитали. Области давлений и температур, при которых существуют жидкие гелий I и II, показаны на рис. 17.2.

Появление свойств сверхтекучести нельзя считать автоматическим следствием бозе-конденсации атомов на основную орбиталь. Более точные расчеты показывают, что необходимо существование межатомного взаимодействия определенного вида (почти любого), чтобы атомы, сконденсировавшиеся на основную орбиталь, обнаружили сверхтекучесть.

Химический потенциал вблизи абсолютного нуля

Ключом к пониманию бозе-конденсации является поведение химического потенциала бозонной системы при низких температурах. Химический потенциал ответствен за наблюдаемую стабилизацию большого числа частиц на основной орбитали.

Рассмотрим систему, состоящую из большого числа N не взаимодействующих бозонов. При абсолютном нуле все частицы системы занимают орбиталь с наименьшей энергией, и система находится в состоянии с минимальной энергией. Разумеется, нет ничего удивительного в том, что при $\tau = 0$ все частицы должны находиться на орбитали с наименьшей энергией. Покажем теперь, что заметная доля частиц остается на основной орбитали и при конечной температуре.

Если выбрать энергию основной орбитали, равной нулю, то из функции распределения Бозе — Эйнштейна

$$n(\epsilon, \tau) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/\tau] - 1} \quad (1)$$

для заселенности основной орбитали с $\epsilon = 0$ получаем

$$n(0, \tau) = \frac{1}{\exp(-\mu/\tau) - 1}. \quad (2)$$

При $\tau = 0$ заселенность основной орбитали равна полному числу частиц в системе, так что

$$n(0, 0) = N = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\exp(-\mu/\tau) - 1} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \mu/\tau - 1}. \quad (3)$$

Здесь мы использовали разложение в ряд $e^{-x} = 1 - x + \dots$. Мы знаем, что μ/τ должно быть мало по сравнению с единицей, так как в противном случае полное число частиц N не может быть большим.

Из соотношения (3) находим, что при $\tau \rightarrow 0$

$$N = -\tau/\mu, \quad \mu = -\tau/N. \quad (4)$$

Для проверки этого результата для μ рассмотрим предел

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} n(0, \tau) = \frac{1}{\exp(1/N) - 1} \approx \frac{1}{(1 + 1/N \dots) - 1} \approx N,$$

что справедливо с высокой точностью при $N \gg 1$. Используя (4), заметим далее, что при $\tau \rightarrow 0$

$$\lambda \equiv \exp(\mu/\tau) \approx 1 - 1/N. \quad (5)$$

Отметим, что химический потенциал в бозонной системе всегда должен быть меньше энергии орбитали в основном состоянии, чтобы заселенность каждой орбитали была положительной.

Задача 17.1. Первая возбужденная орбиталь.

а. Вычислить в эргах разность энергий $\Delta\epsilon$ первой возбужденной орбитали и основной орбитали для атома He^4 в кубе объемом 1 см^3 .

б. Сколько атомов находится на первой возбужденной орбитали при $T = 1 \text{ К}$?

Можно использовать λ , определяемое (5), но надо учитывать, что теперь мы вправе пренебречь $1/N$ по сравнению с единицей и по сравнению с $\Delta\epsilon/\tau$.

в. Сравнить результат (б) с интуитивным и неправильным ответом, который получается при использовании фактора Больцмана для нахождения отношения заселенности первой возбужденной орбитали к заселенности основной.

Зависимость заселенности основной орбитали от температуры

В гл. 14 мы показали, что число орбиталей на единичный энергетический интервал для свободных частиц с нулевым спином равно

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (6)$$

Полное число атомов He^4 на основной и возбужденных орбиталях определяется суммой заселенностей всех орбиталей, т. е.

$$N = \sum_j n_j = N_0(\tau) + N_e(\tau) = N_0(\tau) + \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) n(\epsilon, \tau). \quad (7)$$

Мы разбили сумму по j на две части. Здесь $N_0(\tau)$ означает $n(0, \tau)$ — число атомов на основной орбитали при температуре τ .

Интеграл *) в (7) определяет число атомов $N_e(\tau)$ на всех возбужденных орбиталях, причем $n(\varepsilon, \tau)$ — функция распределения Бозе — Эйнштейна. Этот интеграл дает лишь число атомов на возбужденных орбиталях и не учитывает атомы на основной орбитали, так как при $\varepsilon = 0$ функция $\mathcal{D}(\varepsilon)$ равна нулю. Для правильного определения числа атомов мы должны отдельно найти заселенность N_0 орбитали с $\varepsilon = 0$. Хотя речь здесь идет всего только об одной орбитали, значение N_0 для газа бозонов может быть очень велико. Это обстоятельство играет исключительно важную роль лишь для бозонных газов. В дальнейшем мы будем называть N_0 числом атомов *сверхтекучей компоненты*, а N_e — числом атомов *нормальной компоненты* жидкого гелия II. Основная особенность результатов, которые будут получены ниже, состоит в том, что при низких температурах химический потенциал μ в энергетической шкале расположен намного ближе к основной орбитали, чем первая возбужденная орбиталь. Эта близость μ к основной орбитали приводит к тому, что большая часть системы оказывается именно на ней.

Функцию распределения Бозе — Эйнштейна для орбитали с $\varepsilon = 0$ можно записать не только как (2), но и в виде

$$N_0(\tau) = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1}, \quad (8)$$

где λ зависит от температуры τ .

Число частиц на всех возбужденных орбиталях растет как $\tau^{3/2}$; в самом деле,

$$N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{\lambda^{-1} \exp(\varepsilon/\tau) - 1},$$

или, сделав замену $x \equiv \varepsilon/\tau$,

$$N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{\lambda^{-1} e^x - 1}. \quad (9)$$

Здесь важен множитель $\tau^{3/2}$, который определяет температурную зависимость N_e .

При достаточно низких температурах число частиц в основном состоянии будет очень велико. Согласно уравнению (8), для того чтобы N_0 было много больше единицы, λ должно очень мало отличаться от единицы. Таким образом, λ с хорошей точностью может считаться постоянной в температурном интервале существования жидкого гелия II, так как макроскопический характер N_0 «заставляет» λ быть очень близкой к единице.

*) Мы используем интегральную форму для заселенности возбужденных орбиталей потому, что ни для одной из них нельзя говорить о «макроскопической» заселенности.

При $\lambda = 1$ для интеграла *) в (9) имеем

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = 1,306 \pi^{1/2}. \quad (11)$$

Таким образом, число атомов в возбужденных состояниях можно записать в виде

$$N_e = \frac{1,306 V}{4} \left(\frac{2M\tau}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{2,612 V}{V_Q}, \quad (12)$$

где квантовый объем, как и в гл. 11, равен

$$V_Q \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2}. \quad (13)$$

Для определения относительной доли атомов на возбужденных орбиталях разделим N_e на N :

$$N_e/N \approx 2,612 V/NV_Q = 2,612/cV_Q, \quad (14)$$

где $c \equiv N/V$ — концентрация. Приближение $\lambda \approx 1$ или $\lambda \approx 1 - 1/N$, которое ведет к (14), справедливо до тех пор, пока в основном состоянии находится большое число атомов.

Температура бозе-конденсации

Определим *температуру бозе-конденсации* τ_0 как температуру, при которой число атомов в возбужденных состояниях равно полному числу атомов [89]. Иными словами, $N_e(\tau_0) = N$. При температуре выше τ_0 заселенность основной орбитали не является макроскопическим числом, а при температуре ниже τ_0 она макроскопическая. Положим в (12) $N_e = N$ и тогда для температуры конденсации получаем

$$\tau_0 \equiv \frac{2\pi\hbar^2}{M} \left(\frac{N}{2,612V} \right)^{2/3}. \quad (15)$$

*) Для вычисления этого интеграла запишем

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2} e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-sx} = \left(\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^{3/2}} \right) \int_0^{\infty} dy y^{1/2} e^{-y}. \quad (10)$$

Бесконечную сумму легко найти; она равна 2,612. После замены y на u^2 получим (см. (2.48)) $2 \int_0^{\infty} du u^2 \exp(-u^2) = 1/2 \sqrt{\pi}$.

Теперь (14) можно переписать в виде

$$N_e/N \approx (\tau/\tau_0)^{3/2}, \quad (16)$$

где N — полное число атомов. Мы видим, что при температурах, меньших τ_0 , число атомов на возбужденных орбиталях меняется как $\tau^{3/2}$ (рис. 17.3).

Температура бозе-конденсации τ_0 для бозонов сравнима с температурой Ферми для фермионов

$$\tau_\Phi = \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}.$$

Если массы частиц и их концентрации одинаковы, то

$$\begin{aligned} \frac{\tau_\Phi}{\tau_0} &= \frac{T_\Phi}{T_0} = \\ &= \frac{[3\pi^2 (2,612)]^{2/3}}{4\pi} \approx 1,45. \end{aligned} \quad (17)$$

Рис. 17.3. Температурная зависимость относительного числа атомов на основной орбитали N_0/N и на возбужденных орбиталях N_e/N для конденсированного бозе-газа.

В данном случае значительное различие возникает вследствие большой разницы в массах, а из-за различия в заселенностях совершенно различно и физическое поведение бозонов и фермионов ниже T_0 или T_Φ .

Число частиц на основной орбитали легко найти из (16):

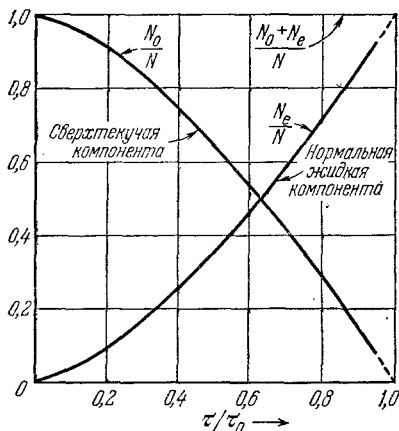
$$N_0 = N - N_e = N [1 - (\tau/\tau_0)^{3/2}]. \quad (18)$$

Заметим, что N может быть порядка 10^{22} . Для τ , даже намного меньших τ_0 , на основной орбитали будет находиться большое число частиц (см. рис. 17.3). Как мы говорили, частицы на основной орбитали ниже τ_0 образуют конденсированную, или сверхтекучую, фазу.

Температура конденсации в градусах Кельвина дается соотношением

$$T_0 = \frac{115}{V_M^{2/3} M} \text{ К}, \quad (19)$$

где V_M — молярный объем в см³ на 1 моль и M — молекулярный



вес. Для жидкого гелия $V_M = 27,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $M = 4$; таким образом, $T_0 = 3,1 \text{ К}$. В жидком He^4 экспериментальное значение температуры перехода между низкотемпературной фазой (He II), обнаруживающей сверхтекучесть, и высокотемпературной фазой (He I), которая ведет себя как нормальная жидкость, равно $2,17 \text{ К}$.

Задача 17.2. Энергия и теплоемкость при температуре ниже τ_0 . Для области $\tau < \tau_0$ найти температурную зависимость энергии и теплоемкости газа из N невзаимодействующих бозонов с нулевым спином, заключенных в объем V . Привести интеграл к безразмерному виду (вычислять его не надо). Вычисленные значения теплоемкости при температурах выше и ниже τ_0 приведены на рис. 17.4; экспериментальная кривая изображена на рис. 17.1. Между кривыми имеется заметное различие, обусловленное влиянием взаимодействия атомов гелия.

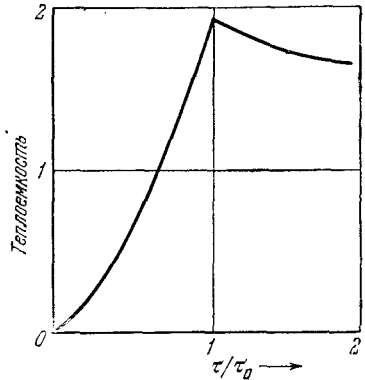


Рис. 17.4. Теплоемкость (в ед. Nk_B) идеального газа Бозе — Эйнштейна при постоянном объеме.

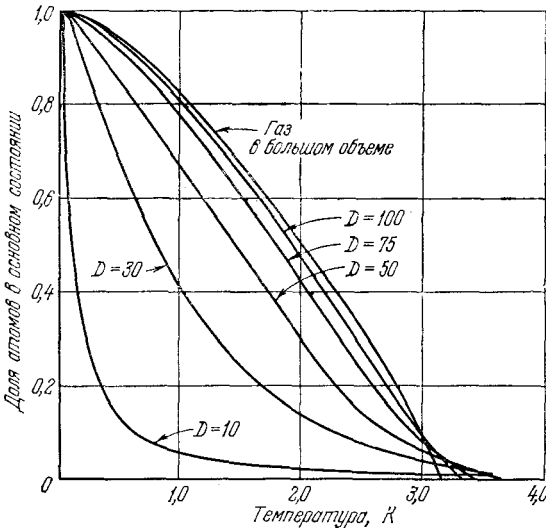


Рис. 17.5. Заселенность основной орбитали невзаимодействующими атомами He^4 , вычисленная для квадратного слоя со стороной 1000 \AA и разной толщиной D [90].

Числа у кривых показывают толщину слоя в ангстремах.

Задача 17.3. Бозонный газ в одномерном случае. Вычислить интеграл для $N_e(\tau)$ в случае одномерного газа невзаимодействующих бозонов и

показать, что этот интеграл расходится. При вычислениях считать, что $\lambda = 1$. (На самом деле задачу нужно решать с помощью суммирования по орбиталам на конечном отрезке.)

Замечание. Задача о заселенности основного состояния в бозонном газе, заключенном в конечном малом объеме, была рассмотрена в работе [90] (из этой работы заимствован рис. 17.5).

Фазовые соотношения для гелия

Часть фазовой диаграммы *) для He^4 показана на рис. 17.2. Кривая жидкость — пар идет от критической точки 5,2 К до абсолютного нуля, причем твердое состояние не возникает (эта часть на рис. 17.2 не показана).

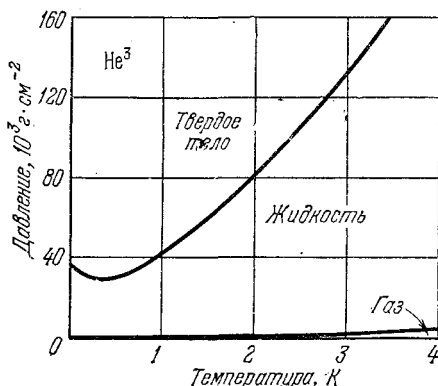


Рис. 17.6. Фазовая диаграмма для жидкого He^3 .

В отличие от диаграммы для жидкого He^4 , эта диаграмма свидетельствует о наличии только одной жидкой модификации. Сверхтекучесть отсутствует. Область отрицательного наклона на фазовой границе указывает на то, что твердое состояние более разупорядочено, чем жидкое (см. гл. 2)). Чтобы заморозить жидкость в этой области, ее нужно нагреть. В твердых фазах как He^3 , так и He^4 существуют в нескольких кристаллических формах; мы не показали их фазовые границы, так как они не имеют отношения к свойствам жидкостей.

В этом случае имеется только одна-единственная жидкая фаза, которая не обнаруживает сверхтекучести. Эта фазовая диаграмма наглядно подтверждает важность фермиоинной природы He^3 , так как отрицательный наклон кривой при низких температурах показывает, что энтропия ферми-жидкости ниже энтропии твердого тела (этот вопрос обсуждается в гл. 20).

*) Фазовые диаграммы обсуждаются в гл. 20.

**) Интересное обсуждение свойств твердого гелия содержится в работе [91]. В зависимости от температуры и давления твердый He^4 может существовать в виде трех кристаллических структур.

При температуре перехода нормальный жидкий гелий (He I) совершает переход в сверхтекучее состояние (He II). Температура, называемая λ -точкой, является тройной точкой, в которой сосуществуют жидкий He I , жидкий He II и пар. Кеззом, впервые получивший твердый гелий **), обнаружил, что твердое состояние не существует при давлениях, меньших 25 атм. Другая тройная точка, показанная на рис. 17.2, находится при 1,743 К: здесь твердое тело находится в равновесии с двумя жидкими модификациями (He I и He II). Две тройные точки соединены линией, разделяющей области существования He I и He II . Фазовая диаграмма для He^3 показана на рис. 17.6. В этом

Квазичастицы и сверхтекучесть

Во многих случаях сверхтекучая компонента жидкого гелия II ведет себя как вакуум или так, как если бы ее совсем не было. N_0 атомов сверхтекучей жидкости конденсируются на основную орбиталь и, значит, по определению, находятся в невозбужденном состоянии. Сверхтекучая жидкость обладает энергией только тогда, когда ее центр масс приобретает скорость относительно лабораторной системы отсчета, т. е. приводится в движение относительно этой системы отсчета.

Сконденсированная компонента из N_0 атомов будет течь с нулевой вязкостью до тех пор, пока поток не создаст в сверхтекучей жидкости возбуждения, т. е. до тех пор, пока хотя бы один из атомов не перейдет с основной орбитали на возбужденную. Такие переходы могут обуславливаться столкновениями атомов гелия с неоднородностями стенок трубки, через которую эти атомы проходят. Если подобные переходы возникают, то они приводят к потерям энергии и импульса у движущейся жидкости, и поток начинает испытывать сопротивление.

В критерий сверхтекучести входит соотношение между энергией и импульсом возбуждений в жидком He II. Если возбужденные орбитали действительно подобны орбиталам свободных атомов, когда между энергией ε и импульсом атома Mv или $\hbar k$ существует соотношение

$$\varepsilon = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2M}(\hbar k)^2, \quad (20)$$

то можно показать, что сверхтекучести ожидать не приходится. Здесь k равно 2π , деленному на длину волны. Однако из-за наличия взаимодействия между атомами низкоэнергетические возбуждения не похожи на возбуждения свободных частиц и имеют вид продольных звуковых волн, продольных фононов. В конце концов даже если бы мы не знали о сверхтекучести, нет ничего противоестественного в том, что продольные звуковые волны могут распространяться в любой жидкости.

Для описания низколежащих состояний системы, состоящей из многих атомов, существует специальный язык. Такие состояния называются *элементарными возбуждениями* или, учитывая их аналогию с частицами, *квазичастицами*. Продольные фононы являются элементарными возбуждениями в жидком He II. В дальнейшем мы продемонстрируем убедительное экспериментальное подтверждение этого положения, но сначала выведем необходимое условие сверхтекучести. Оно покажет нам, почему фононная природа элементарных возбуждений ведет к сверхтекучести жидкого He II.

Обратимся к рис. 17.7 и рассмотрим тело (им может быть сферический объект или нейтрон) массой M_0 , падающее со скоростью V в цилиндре с жидким гелием, который покоится при абсолютном нуле, так что первоначально никаких элементарных возбуждений не существует. Если при движении тела возникают элементарные возбуждения, то на него начнет действовать тормозящая сила. Для создания элементарного возбуждения с энергией ϵ_k и импульсом $\hbar k$ необходимо удовлетворить закону сохранения энергии:

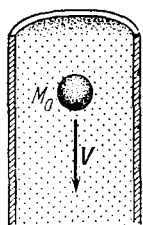


Рис. 17.7. Тело с массой M_0 , движущееся вниз со скоростью V в цилиндре, содержащем жидкий He^4 при абсолютном нуле.

$$\frac{1}{2}M_0V^2 = \frac{1}{2}M_0V'^2 + \epsilon_k, \quad (21)$$

где V' — скорость тела после возникновения элементарного возбуждения. Далее, необходимо выполнение закона сохранения импульса

$$M_0V = M_0V' + \hbar k. \quad (22)$$

Оба закона сохранения не могут всегда выполняться одновременно, даже если не фиксировано направление распространения возбуждения, возникающего в этом процессе. Чтобы показать это, перепишем (22) в виде

$$M_0V - \hbar k = M_0V'$$

и возведем обе части равенства в квадрат:

$$M_0^2V^2 - 2M_0\hbar V k + \hbar^2 k^2 = M_0^2V'^2.$$

Умножив на $1/2M_0$, получаем

$$\frac{1}{2}M_0V^2 - \hbar V k + \frac{1}{2M_0} \hbar^2 k^2 = \frac{1}{2}M_0V'^2. \quad (23)$$

Вычитая теперь (23) из (21), имеем

$$\hbar V k - \frac{1}{2M_0} \hbar^2 k^2 = \epsilon_k. \quad (24)$$

Существует наименьшее значение скорости V , для которого может выполняться последнее соотношение. Оно реализуется тогда, когда направление k параллельно направлению V . Указанное критическое значение скорости определяется соотношением

$$V_c = \min \frac{\epsilon_k + \hbar^2 k^2 / 2M_0}{\hbar k}. \quad (25)$$

Это условие выглядит несколько проще, если масса тела M_0 становится очень большой. Тогда

$$V_c = \min \frac{\epsilon_k}{\hbar k}. \quad (26)$$

Тело, движущееся со скоростью, меньшей V_c , не способно создавать в жидкости возбуждения, и поэтому оно будет двигаться без торможения. При движении с большей скоростью тело будет испытывать торможение из-за возникновения возбуждений.

Приведем простую геометрическую интерпретацию соотношения (26). Построим график зависимости энергии элементарного возбуждения ϵ_k от его импульса $\hbar k$. Проведем из начала координат прямую так, чтобы она касалась нашей кривой снизу. Наклон этой прямой равен критической скорости. Если $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2M$, как в случае возбуждения свободного атома, то такая прямая параллельна оси абсцисс и критическая скорость равна нулю.

Для свободных атомов

$$V_c = \min \frac{\hbar k}{2M} = 0. \quad (27)$$

Энергия фононов с низкими энергиями в жидком He II равна

$$\epsilon_k = \hbar \omega_k = \hbar v_s k. \quad (28)$$

Это справедливо для частотного интервала, соответствующего звуковым волнам, где произведение длины волны на частоту равно скорости звука или где круговая частота ω_k равна произведению v_s на величину волнового вектора k . В таком случае критическая скорость равна

$$V_c = \min \frac{\hbar v_s k}{\hbar k} = v_s. \quad (29)$$

Эта скорость V_c равна скорости звука, если (28) справедливо для всех значений волновых векторов, что не выполняется для

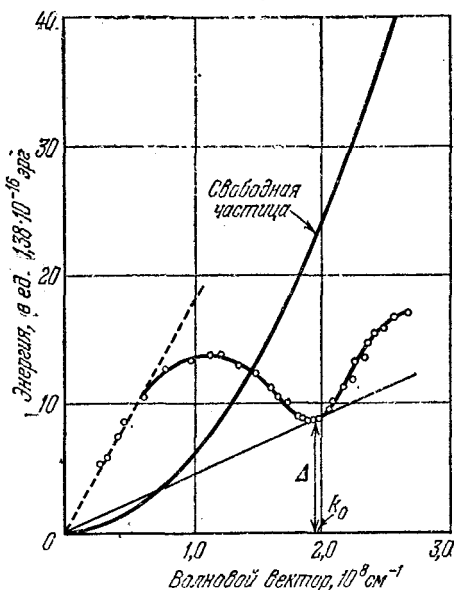


Рис. 17.8. Зависимость энергии ϵ_k от величины волнового вектора k элементарных возбуждений в жидком гелии при 1,12 К [92].

Параболическая кривая, выходящая из начала координат, представляет собой теоретически рассчитанную кривую для свободных атомов гелия при абсолютном нуле. Кружки соответствуют энергии и импульсу измеренных возбуждений. Сплошная кривая проведена через эти точки. Пунктирная линия, выходящая из начала координат, является теоретической фононной ветвью, вычисленной в предположении, что скорость звука равна $273 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Сплошная прямая определяет в соответствующих единицах критическую скорость. Эта прямая позволяет найти минимум ϵ_k/k в области изменения k , охваченной проведенными экспериментами. Линейная область от 0 и до примерно $0,6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ называется *фононной областью*. Область с центром, расположенным близ минимума при $1,9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, называется *ротонной областью* спектра.

жидкого гелия II. Наблюдаемые критические скорости потока действительно не равны нулю, но они значительно меньше скорости звука и обычно меньше наклона пунктирной прямой на рис. 17.8, вероятно, потому, что график зависимости ϵ_h от $\hbar k$ загибается вниз при очень больших $\hbar k$.

Действительный спектр элементарных возбуждений в жидком гелии II был определен в опытах по неупругому рассеянию медленных нейтронов [8] (см. рис. 17.8). Сплошная прямая определяет критическую скорость Ландау для интервала волновых векторов, исследованного в опытах с нейтронами. Для этой линии критическая скорость равна

$$V_c = \frac{\Delta}{\hbar k_0} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (30)$$

где Δ и k_0 определены из рис. 17.8.

Опыты показывают, что заряженные ионы гелия в растворе с жидким гелием II при определенных температурах и давлениях движутся почти так же, как свободные частицы, и их предельная скорость дрейфа примерно равна $5 \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, что совпадает с рассчитанным значением (см. (30) [93, 94]). При других экспериментальных условиях движению ионов с меньшей скоростью препятствует образование вихрей. Для таких вихрей значения волновых векторов лежат вне интервала, рассмотренного на рис. 17.8, и поэтому они там не показаны.

Необходимое условие для критической скорости (29) является более общим результатом, чем приведенные выше результаты расчета. Наши вычисления свидетельствуют о том, что тело будет двигаться без сопротивления через жидкий He II при абсолютном нуле, если скорость тела V меньше критической скорости V_c . Однако при температурах, больших абсолютного нуля, но меньших температуры бозе-конденсации, будет существовать нормальная компонента жидкости, т. е. «нормальная» компонента элементарных возбуждений. Нормальная компонента жидкости служит источником сопротивления движению тела. Впервые сверхтекучесть была обнаружена в опытах, в которых жидкость вытекала из боковой стенки сосуда через тонкую трубку. Нормальная компонента жидкости может оставаться в сосуде, тогда как сверхтекучая компонента вытекает без торможения. Приведенный выше вывод выражения для критической скорости справедлив и в том случае, когда скоростью V считается скорость сверхтекучей жидкости относительно стенок трубки, а M_0 — масса жидкости. При скорости, большей V_c , возбуждения будут возникать в результате взаимодействия потока жидкости с любыми механическими неоднородностями стенок. (Более подробно теория гелия II и его свойства рассмотрены в обзорах [95—97*].)

Г л а в а 18

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим систему, которая может обратимо расширяться при постоянной температуре. При расширении система затрачивает на перемещение поршня работу: эта работа, совершаемая при расширении от объема V_1 до V_2 , определяется интегралом

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

который равен заштрихованной площади под кривой, показанной на рис. 18.1. Указанная работа была проделана системой за счет двух источников: за счет потока тепла в систему через стенки, необходимого для поддержания постоянной температуры, и за счет уменьшения внутренней энергии системы при увеличении объема. Изменение внутренней энергии равно нулю для специального случая идеального газа, но в общем случае оно отлично от нуля.

Вклады обоих источников в работу, совершаемую системой, можно выразить при помощи одной величины — *свободной энергии* F . Именно это ее свойство служит одной из причин, по которой свободная энергия вводится в статистическую термодинамику: она указывает нам величину работы, которую может совершить система в процессе, происходящем при постоянной температуре.

Свободная энергия обладает также и другими важными и полезными свойствами:

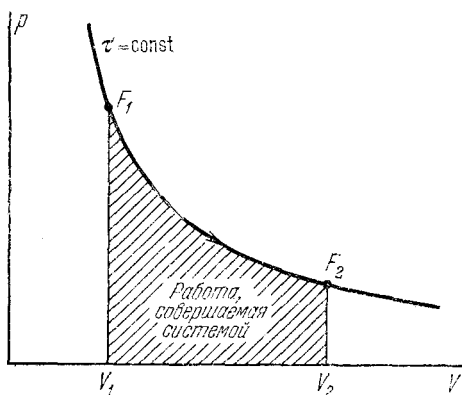


Рис. 18.1. К определению работы, совершаемой при расширении.

Произвольная система (не обязательно идеальный газ) может обратимо расширяться от объема V_1 до объема V_2 при постоянной температуре. Работа, затрачиваемая системой на перемещение внешнего поршня, равна заштрихованной площади под p — V -кривой. Как мы покажем, эта работа равна уменьшению свободной энергии системы $F_1 - F_2$.

а. Она минимальна в равновесии для системы с постоянным объемом и в тепловом контакте с тепловым резервуаром.

б. Ее можно получить непосредственно из статистической суммы Z с помощью соотношения $F = -\tau \ln Z$.

в. Энтропию также можно вычислить непосредственно из свободной энергии.

Давление

Установим сначала связь между свободной энергией и давлением. При введении понятия давления в гл. 7 мы показали, что

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, N}. \quad (1)$$

Таким образом, давление определяется скоростью изменения энергии с объемом, причем производная берется при постоянной энтропии. Постоянство энтропии предполагает постоянство вероятности того, что система при расширении остается в любом данном квантовом l -м состоянии. Желательно выразить давление через производные при постоянной температуре, так как эксперименты часто проводятся именно при неизменной температуре. Последующий результат был получен в задаче 7.2, но он настолько важен, что мы выведем его еще раз.

Для получения искомого выражения будем исходить из термодинамического тождества

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN + p dV. \quad (2)$$

Образует производные по объему при постоянных τ и N :

$$\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tau, N} + p. \quad (3)$$

Отсюда

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tau, N} + \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{\tau, N}. \quad (4)$$

Различие между этим результатом и (1) связано с тем, что в последнем соотношении постоянной остается энтропия, тогда как в (4) постоянна температура.

Отметим, что в соотношении (4) в давление входят два члена. Член $-\left(\partial U/\partial V\right)_{\tau, N}$, грубо говоря, имеет механическое происхождение и подобен упругим силам в кристаллическом твердом теле или в стальной пружине. Этот член равен нулю для идеального газа. Вклад $\tau\left(\partial\sigma/\partial V\right)_{\tau, N}$ в давление обусловлен зависимостью энтропии от объема. Мы знаем, например, что в газе энтропия возрастает с увеличением объема. За давление идеального газа ответствен только этот член. При абсолютном нуле

член $\tau(\partial\sigma/\partial V)_{\tau, N}$ равен нулю: при абсолютном нуле остается только механическое давление. Учитывая форму соотношения (4), разумно ввести величину, называемую *свободной энергией* *):

$$F \equiv U - \tau\sigma. \quad (5)$$

Свободная энергия выступает в роли «эффективной потенциальной энергии» для работы, совершаемой при изотермических изменениях. Чтобы доказать это, продифференцируем при постоянной τ обе стороны тождества (5) по объему:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\tau, N} - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau, N}. \quad (6)$$

Сравнивая последнее соотношение с (4), находим

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N}. \quad (7)$$

Таким образом, давление просто связано с зависимостью свободной энергии от объема. Из сравнения с (1) мы видим, что U является «эффективной потенциальной энергией» при постоянной энтропии, а F — «эффективной потенциальной энергией» при постоянной температуре.

Работа при постоянной температуре

Работа, затрачиваемая системой на перемещение поршня при обратимом изотермическом расширении, находится путем интегрирования обеих частей равенства (7) от начального объема V_1 до конечного объема V_2 :

$$\begin{aligned} \text{Совершаемая работа} &= \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} dV \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N} = \\ &= F(V_1) - F(V_2). \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, работа, совершаемая при обратимом процессе системой, находящейся в тепловом контакте с резервуаром, равна уменьшению свободной энергии системы. Свободная энергия служит мерой энергии, которую система способна создать при изотермическом процессе. За часть этой энергии ответственны

*) Ее называют также свободной энергией Гельмгольца.

механические деформации в системе, а за часть — тепло, поступающее в систему из резервуара, обеспечивающего постоянство температуры.

Задача 18.1. *Сила в линейном полимере.* Найти аналоги (4) и (7) для силы в линейном полимере, выраженные через производные по длине при постоянной температуре.

Энтропия и энергия

Как при заданной свободной энергии системы найти энтропию и энергию? Для получения выражения для энтропии образуем дифференциал свободной энергии

$$dF = d(U - \tau\sigma) = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau. \quad (9)$$

В соответствии с термодинамическим тождеством

$$dU - \tau d\sigma = \mu dN - p dV. \quad (10)$$

Используя последнее соотношение, запишем dF в виде

$$dF = \mu dN - p dV - \sigma d\tau. \quad (11)$$

Здесь dF выражено через dN , dV и $d\tau$ в случае обратимых изменений; μ , p и σ — равновесные значения.

Исходя из (11), можно сказать, что N , V и τ являются независимыми переменными, определяющими свободную энергию F . Пользуясь ими, дифференциал dF можно записать следующим образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V, \tau} dN + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V, N} d\tau. \quad (12)$$

Сравнивая найденное соотношение с (11), имеем

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V, \tau}; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N}; \quad \sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V, N}. \quad (13)$$

Выражение для давления мы получили ранее (см. (7)).

Особенно полезно выражение для энтропии. Используем его сначала для нахождения энергии системы из выражения для свободной энергии. С помощью (13) получаем

$$F \equiv U - \tau\sigma = U + \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V, N}, \quad (14)$$

или

$$U = F - \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V, N} = -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{F}{\tau}\right)_{V, N}. \quad (15)$$

Задача 18.2. *Соотношение Максвелла и модуль всестороннего сжатия.*

а. Доказать, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{V, N} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau, N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\tau, N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\tau, V}. \quad (16a)$$

Полное обсуждение соотношений Максвелла приведено в гл. 7 книги [23].

б. Изотермический модуль всестороннего сжатия определяется следующим образом:

$$B_{\tau} \equiv -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\tau, N}. \quad (166)$$

Используя второе из приведенных выше соотношений Максвелла, доказать, что для газа или жидкости (166) можно записать в виде

$$B = \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\tau, V}. \quad (16в)$$

Такая форма широко используется в теории ферми-жидкостей.

Указание. Учесть, что давление и химический потенциал зависят от числа частиц N и объема V только в комбинации $N/V \equiv c$ (концентрация).

Свободная энергия и статистическая сумма

Свободная энергия простым и непосредственным образом связана со статистической суммой

$$Z = \sum_l \exp(-\epsilon_l/\tau), \quad (17)$$

и поэтому во многих расчетах в статистической термодинамике исходят из свободной энергии.

В задаче 7.2 нужно было с помощью больцмановского определения энтропии (7.46) показать, что

$$F = -\tau \ln Z. \quad (18)$$

Теперь мы просто подтвердим, что (18) согласуется*) с определением F как $U - \tau\sigma$. Запишем

$$\tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} = -\tau \ln Z - \frac{\sum \epsilon_l \exp(-\epsilon_l/\tau)}{Z}. \quad (19)$$

Правая часть, как мы видим, равна $F - U$, и, значит, (19) можно переписать в виде

$$\tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} = F - U, \quad (20)$$

что в точности совпадает с (14).

Иногда оказывается полезным переписать (18) следующим образом:

$$\exp(-F/\tau) = Z. \quad (21)$$

Задача 18.3. Свободная энергия системы с двумя состояниями.

а. Найти выражение для свободной энергии системы с двумя состояниями, одно из которых имеет энергию 0, а другое — энергию ϵ .

*) Грей отметил, что и другие функции удовлетворяют дифференциальному уравнению вида (14), например, $-\tau \ln \alpha Z$, где α — любая положительная константа. Но только функция (18) приводит к значениям, согласующимся с первоначальным определением энтропии $\sigma = \ln g$.

б. Исходя из выражения для свободной энергии, найти выражения для энергии, энтропии и теплоемкости этой системы.

Задача 18.4. Свободная энергия гармонического осциллятора.

а. Показать, что для гармонического осциллятора свободная энергия равна

$$F = \tau \ln(1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)) = \frac{1}{2}\hbar\omega + \tau \ln[2 \operatorname{sh}(\hbar\omega/2\tau)]. \quad (22)$$

Заметим, что при высоких температурах (при $\tau \gg \hbar\omega$) аргумент логарифма можно разложить в ряд, и тогда получим

$$F \approx \tau \ln(\hbar\omega/\tau).$$

б. С помощью среднего выражения в (22) показать, что для энтропии можно написать

$$\sigma = \frac{\hbar\omega/\tau}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} - \ln[1 - \exp(-\hbar\omega/\tau)]. \quad (23)$$

Найти выражение для энтропии при $\tau \gg \hbar\omega$.

Задача 18.5. Давление излучения фотонного газа.

а. Показать, что статистическая сумма для фотонного газа дается выражением

$$Z = \frac{1}{\prod_l [1 - \exp(-\hbar\omega_l/\tau)]}, \quad (24)$$

где произведение проводится по номерам l орбиталей.

б. Показать, что свободная энергия фотонного газа равна

$$F = \tau \sum_l \ln(1 - \exp(-\hbar\omega_l/\tau)). \quad (25)$$

в. Показать, что давление фотонного газа равно

$$p = -\hbar \sum_l \frac{d\omega_l/dV}{\exp(\hbar\omega_l/\tau) - 1}. \quad (26)$$

В задаче 15.3 мы установили, что для фотонов

$$\frac{d\omega_l}{dV} = -\frac{\omega_l}{3V}. \quad (27)$$

Отсюда для давления излучения получаем

$$p = \frac{1}{3}u, \quad (28)$$

где u — энергия на единицу объема. Этот замечательный результат играет важную роль в теории внутреннего строения звезд.

г. Показать, что для фотонного газа

$$F = -\frac{\pi^2 V \tau^4}{45c^3 \hbar^3}. \quad (29)$$

Указание. Здесь удобно воспользоваться соотношением (15) и известным выражением для полной энергии излучения в полости.

Минимум свободной энергии при равновесии

Покажем теперь, что при наиболее вероятной конфигурации система с постоянным объемом, находящаяся в тепловом контакте с резервуаром, обладает минимальной свободной энергией.

Этот минимум имеет место по отношению к обмену энергией с резервуаром, а также по отношению к любой другой величине или внутреннему параметру системы. Подразумевается, что наряду с объемом остаются неизменными число частиц и температура системы.

Полная энергия системы + резервуар всегда постоянна:

$$dU_c + dU_p = 0. \quad (30)$$

Индекс «с» относится к системе, а индекс «р» — к резервуару. Как мы видели в гл. 4, полная энтропия *) системы в наиболее вероятной конфигурации максимальна, т. е.

$$d\sigma_c + d\sigma_p = 0. \quad (31)$$

По определению температуры

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d\sigma_p}{dU_p}; \quad dU_p = \tau d\sigma_p, \quad (32)$$

где, согласно нашему первоначальному предположению, V_p и N_p при дифференцировании постоянны. Таким образом, (30) можно переписать в виде

$$dU_c + \tau d\sigma_p = 0 \quad (33)$$

или с учетом (31)

$$dU_c - \tau d\sigma_c = d(U_c - \tau\sigma_c) = dF_c = 0. \quad (34)$$

Таким образом, при постоянных температуре и объеме свободная энергия системы в наиболее вероятной конфигурации экстремальна.

Для доказательства того, что этот экстремум F_c является минимумом, мы должны рассмотреть конечные изменения $\Delta\sigma_c$ и $\Delta\sigma_p$. Поскольку в равновесии энтропия максимальна, то

$$\Delta\sigma_c + \Delta\sigma_p \leq 0; \quad \Delta\sigma_p \leq -\Delta\sigma_c. \quad (35)$$

Для конечных изменений уравнение (33) запишется в виде

$$\Delta U_c + \tau \Delta\sigma_p = 0; \quad (36)$$

поэтому, переходя к соотношению (34), мы получаем для конечных изменений

$$\Delta F_c = \Delta U_c - \tau \Delta\sigma_c \geq 0. \quad (37)$$

Таким образом, свободная энергия системы возрастает при любом отклонении от наиболее вероятной конфигурации.

Это утверждение имеет совершенно общий характер. Система при тепловом равновесии и с постоянными температурой и объемом обладает минимальной свободной энергией. По отношению

*) Строго говоря, мы имеем в виду обобщенную энтропию, введенную в гл. 4.

к чему минимальна свободная энергия? Этот вопрос разбирается в следующем примере, где рассматривается магнитная система. Для магнитной системы при тепловом равновесии с постоянной температурой и напряженностью магнитного поля свободная энергия минимальна. Последнее утверждение общепринято и справедливо для любого изменения системы в рамках наложенных ограничений. Поучительно, однако, рассмотреть специфическое изменение, например изменение магнитного момента. Введем для свободной энергии такую обобщенную функцию, соответствующую любому (равновесному или неравновесному) значению намагниченности, что минимум этой функции по отношению к намагниченности (при постоянных τ и H) определяет свободную энергию и равновесную величину намагниченности.

Пример. Функция Ландау для свободной энергии и парамагнитная восприимчивость. В качестве примера на применение условия минимума свободной энергии вычислим свободную энергию модельной системы, которая состоит из спинов, находящихся во внешнем магнитном поле с напряженностью H . Как и в гл. 2, эти спины независимы друг от друга. Найдем свободную энергию и равновесное значение намагниченности для системы, находящейся в тепловом контакте с резервуаром при температуре τ .

Введем функцию Ландау для свободной энергии

$$\tilde{F}(m; \tau, H) \equiv U(m; \tau, H) - \sigma(m; \tau, H)\tau.$$

где в соответствии с гл. 2 спиновый избыток $2m$ равен разности между числом спинов, направленных вверх, и числом спинов, направленных вниз. Минимум функции Ландау по отношению к m определяет (равновесную) свободную энергию системы $F(\tau, H)$. До сих пор мы вводили свободную энергию только для теплового равновесия. Функция Ландау \tilde{F} определяется для любой ситуации, равновесной или неравновесной. Значение m или намагниченности при минимуме \tilde{F} задает тепловое равновесное значение m или намагниченности. Введение функции Ландау позволяет избежать многих затруднений, которые часто сопровождают использование экстремальных свойств свободной энергии. Эта функция названа именем советского физика-теоретика, который применял ее во многих задачах, особенно при изучении флуктуаций в жидкостях и при исследовании превращений в ферроэлектриках, сверхпроводниках и антиферромагнетиках. Использование \tilde{F} в качестве свободной энергии, обобщенной на неравновесные условия, аналогично использованию обобщенной энтропии $\sigma_{об}$ в гл. 4; действительно, введенная выше функция $\sigma(m; \tau, H)$ и функция (39) являются примерами выражения для обобщенной энтропии.

Рассмотрим систему в конфигурации с $\frac{1}{2}N + m$ спинами, направленными вверх, и $\frac{1}{2}N - m$ спинами, направленными вниз. Энергия такой системы равна

$$U(m) = -2m\mu_0 H, \quad (38)$$

где μ_0 — спиновый магнитный момент. Энтропия системы при этой конфигурации была найдена в гл. 4, и в приближении $|m| \ll N$ она равна

$$\sigma(m) = N \ln 2 - 2m^2/N. \quad (39)$$

Подобное приближение не обязательно, и мы ввели его для упрощения рассуждений.

Функция Ландау от аргумента m для свободной энергии имеет вид (рис. 18.2, 18.3)

$$\tilde{F}(m; \tau, H) \equiv U(m) - \tau \sigma(m) = -2m\mu_0 H - \tau N \ln 2 + 2\tau m^2/N. \quad (40)$$

Мы видим, что при данном значении m увеличение магнитного поля приводит к понижению свободной энергии, а увеличение температуры — к ее повышению.

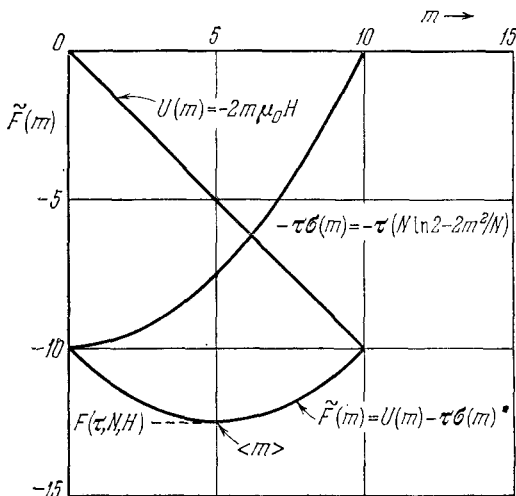


Рис. 18.2. К определению равновесного значения $\langle m \rangle$ спинового избытка $2m$ для конкретных значений температуры τ , числа частиц N и магнитного поля H .

Равновесию соответствует минимум $\tilde{F}(m)$. При низких температурах вклад в F определяется в основном энергией U , но при высоких температурах главную роль может играть слагаемое $-\tau\sigma$.

При равновесных условиях в системе функция $\tilde{F}(m; \tau, H)$ имеет минимум по отношению к m при постоянных τ и H . Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial m} \right)_{\tau, H} = 0 = -2\mu_0 H + 4\tau m/N. \quad (41)$$

Обозначим через $\langle m \rangle$ значение m , удовлетворяющее этому условию равновесия. Тогда из (41) получаем

$$\langle m \rangle = N\mu_0 H / 2\tau. \quad (42)$$

Для получения свободной энергии системы в равновесии подставим значение $\langle m \rangle$ в $\tilde{F}(m; \tau, H)$:

$$F(\tau, H) = -N\tau \ln 2 - N\mu_0^2 H^2 / 2\tau. \quad (43)$$

В этой задаче свободная энергия зависит от независимых переменных H и τ .

В качестве проверки соотношений (42) и (43) используем равенство, вытекающее из (23.37), для единицы объема

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{\tau} = -M.$$

Тогда из (43) получаем в согласии с (42)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_\tau = -\frac{N\mu_0^2 H}{\tau}; \quad M = 2\mu_0 \langle m \rangle = \frac{N\mu_0^2 H}{\tau},$$

где M — намагниченность.

Пример. Теория среднего поля для спин-спинового взаимодействия*). В рассмотренной нами выше модельной системе спины взаимодействовали только с внешним магнитным полем, но не друг

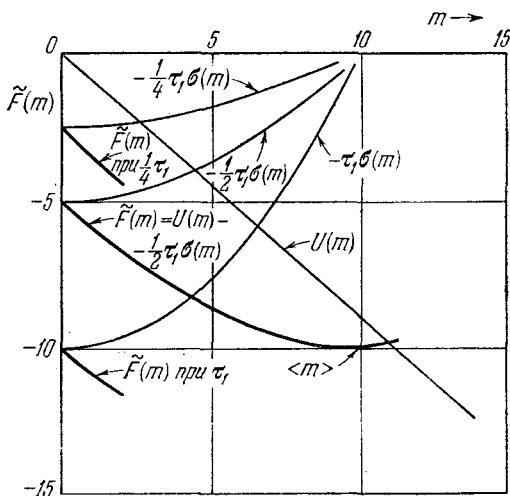


Рис. 18.3. График функций $U(m)$ и $-\tau\sigma(m)$ при фиксированном H для температур $1/4\tau_1$, $1/2\tau_1$ и τ_1 .

Минимум функции свободной энергии Ландау имеет место при $\langle m \rangle = 20$, 10 и 5 соответственно. График для всей величины свободной энергии приведен только для температуры $1/2\tau_1$ (см. график при $\tau = \tau_1$ на рис. 18.2). Отметим различие величин $\langle m \rangle$ по сравнению с рис. 18.2.

с другом. Добавим теперь взаимодействие между спинами, не интересуясь его физическими причинами. Потребуем только, чтобы оно было ферромагнитным, т. е. чтобы энергия системы была тем меньше, чем большее число спинов выстроено параллельно друг другу. Допустим далее, что энергия взаимодействия зависит только от избытка спинов, направленных вверх, по сравнению со спинами, направленными вниз, т. е. от $[2m]$. Такое грубое, но весьма плодотворное приближение называется приближением среднего поля. Оно не учитывает должным образом зависимости взаимодействия от расстояния: в реальном твердом теле взаимодействие пары спинов зависит от расстояния между ними, и значит, вероятность того, что два спина параллельны, зависит от этого расстояния.

Формально, приближение среднего поля заключается в добавлении к функции свободной энергии члена вида $-\alpha m^2$, где α — положительная постоянная. Наличие этого члена обеспечивает уменьшение функции свободной

*) См. также гл. 15 книги [8], где изложен физически более обоснованный метод решения той же проблемы. Настоящее формальное ее решение приведено в качестве примера применения функции свободной энергии.

энергии с увеличением спинового избытка $2m$. Таким образом, при условии, что, как и ранее, $|m| \ll N$, (40) принимает вид

$$\tilde{F}(m) = -\alpha m^2 - 2m\mu_0 H - \tau N \ln 2 + 2\tau m^2/N. \quad (44)$$

В равновесии

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial m}\right)_{\tau, H} = 0 = -2\alpha m - 2\mu_0 H + 4\tau m/N, \quad (45)$$

откуда получаем вместо (42)

$$\langle m \rangle = \frac{1/2 N \mu_0 H}{\tau - 1/2 \alpha N}. \quad (46)$$

Отсюда следует, что при той температуре, при которой знаменатель обращается в нуль, с величиной $\langle m \rangle$ должно случиться что-то необычное. Эта температура

$$\tau_K = 1/2 \alpha N \quad (47)$$

называется *температурой Кюри*, и при ней возникает ферромагнетизм. При температурах, меньших τ_K , величина $\langle m \rangle$ может отличаться от нуля даже при $H = 0$, что характерно для ферромагнетизма. Однако в выражении (39) для $\sigma(m)$ мы воспользовались приближением $|m| \ll N$, а это приближение нельзя считать настолько хорошим, чтобы мы могли обсуждать тонкие детали ферромагнитного состояния.

Задача 18.6. Ферромагнитная область. Прибавить к функции свободной энергии (44) член вида βm^4 , где β положительно. Считать, что $H = 0$, и найти $\langle m \rangle$ как функцию температуры τ для $\tau \leq \tau_K$. Представить результат графически.

Свободная энергия и статистическая сумма для идеального газа

Воспользуемся результатами гл. 11 для нахождения выражения для свободной энергии и статистической суммы для идеального одноатомного газа. Эта задача обнаруживает ряд удивительных особенностей.

Будем исходить из статистической суммы Z_N системы N свободных частиц (см. (21))

$$Z_N = \exp(-F/\tau) = \exp[-(U - \tau\sigma)/\tau]. \quad (48)$$

Используем соотношение $U = 3/2 N\tau$ и уравнение Сакура — Тетроре для σ , найденное в гл. 11. Тогда для атомов с нулевым спином

$$\begin{aligned} Z_N &= \exp(-3/2 N) \left[\left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{N} \right) \right]^N \exp(5/2 N) = \\ &= e^N N^{-N} V^N \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2 N}. \end{aligned} \quad (49)$$

С помощью формулы Стирлинга запишем $e^N N^{-N}$ в виде

$$e^{-N} N^N \approx N! \quad (50)$$

Получаем тогда

$$Z_N = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2 N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_Q} \right)^N, \quad (51)$$

т. е. правильное выражение для статистической суммы в приближении идеального газа. Мы сможем оценить этот результат более полно, если попытаемся вывести его тем сложным путем, который исторически был первым.

Статистическая сумма для идеального газа, состоящего из N атомов, равна

$$Z_N = \sum_l \exp[-\epsilon_l(N)/\tau], \quad (52)$$

где $\epsilon_l(N)$ — собственное значение энергии l -го состояния N -частичной системы. Можно предположить, что (52) представимо в виде произведения отдельных статистических сумм для каждой частицы *)

$$Z_N \stackrel{?}{=} \left[\sum_n \exp(-\epsilon_n/\tau) \right]^N. \quad (53)$$

Такое предположение оправдывается тем, что частицы независимы друг от друга. Далее, из (53) следует, что свободная энергия $F_N = -\tau \ln Z_N$ пропорциональна числу частиц. Здесь ϵ_n — собственное значение энергии отдельной орбитали для свободной частицы (см. гл. 10):

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (54)$$

Тогда (53) принимает вид

$$Z \stackrel{?}{=} \left[\sum_{n_x} \exp(-\alpha n_x^2) \right]^{3N}, \quad (55)$$

где

$$\alpha \equiv \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2\tau}; \quad (56)$$

суммирование производится по всем положительным целым числам n_x . Если мы аппроксимируем в (55) сумму интегралом, то получим

$$\begin{aligned} \sum_{n_x} \exp(-\alpha n_x^2) &= \int_0^{\infty} dn_x \exp(-\alpha n_x^2) = \\ &= (\pi/4\alpha)^{1/2} = (2\pi M\tau)^{1/2} (L/2\pi\hbar). \end{aligned} \quad (57)$$

Так как $L^3 = V$, то (55) принимает вид

$$Z \stackrel{?}{=} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi M\tau)^{3/2 N} = \left(\frac{V}{V_Q} \right)^N. \quad (58)$$

Это выражение отличается от правильного (см. (51)) наличием в правильном результате множителя $1/N!$ Но ведь при выводе

*) Вопросительный знак над знаком равенства в (53) означает, как мы обнаружим ниже, что это соотношение неправильно.

(58) мы использовали квантовую механику, и в ответ даже входит \hbar . Где же мы ошиблись?

Выражение (58) приводит к сильно завышенному значению статистической суммы, увеличенному в $N!$ раз. Это различие обусловлено законами квантовой механики для газа, состоящего из N тождественных частиц. Мы завысили в (58) число состояний N -частичной системы. Даже если частицы полностью независимы, в квантовой механике следует учитывать то, что называется неразличимостью тождественных частиц. Это еще одно следствие принципа Паули, который важен как для фермионов, так и для бозонов. В предшествующих главах он учитывался правильно автоматически. Для задачи об идеальном газе дело сводится к уменьшению числа состояний N -частичной системы в $N!$ раз, т. е. к соответствующему уменьшению суммы по всем состояниям в (53). Именно при написании (53) была совершена ошибка. Все это означает, что мы должны были вместо (53) писать

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\sum \exp(-\varepsilon_n/\tau) \right]^N. \quad (59)$$

Преимущество нашего правильного (и полученного прямым путем) результата (49) с использованием (51) состоит в том, что вся проблема решалась автоматически, без каких-либо оговорок или неясностей. Дальнейшее обсуждение классической статистической механики содержится в Приложении V.

Свободная энергия идеального одноатомного газа из N атомов находится из соотношения $F \equiv U - \tau\sigma$ или $F = -\tau \ln Z$, где Z определяется (49). Таким образом, имеем

$$F = -N\tau \left(1 + \ln \frac{V}{NV_Q} \right), \quad (60)$$

где $V_Q = (2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}$.

Термодинамический потенциал G определяется в следующей главе. Он равен $U - \tau\sigma + pV$ или $F + pV$. Для идеального газа $pV = N\tau$ и, следовательно, согласно (60), находим

$$G = N\tau \ln cV_Q, \quad (61)$$

где $c = N/V$ — концентрация. Обычно принято выражать G через p , τ и N , т. е. для идеального газа имеем

$$G = N\tau \ln (pV_Q/\tau). \quad (62)$$

Используя для химического потенциала соотношение $\mu = (\partial F/\partial N)_{\tau, v}$, получаем, что в идеальном газе (как и в гл. 11)

$$\boxed{\mu = \tau \ln cV_Q.} \quad (63)$$

Сравнивая последнее выражение с (61), находим, что $G = N\mu$. В действительности этот результат имеет общий характер, и он будет получен в следующей главе.

Пример. Свободная энергия возбуждения [98]. Рассмотрим сложную молекулу или систему, содержащую субъединицу, существующую либо в состоянии 1, либо в состоянии 2. Обозначим энергию возбуждения этой субъединицы, изолированной от остатка молекулы, через

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1.$$

Энергия возбуждения изменится и станет равной

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_2 - \varepsilon'_1,$$

если субъединица присоединена к молекуле, так как около точки присоединения молекула испытывает упругую деформацию. Энергия такой деформации может зависеть от того, находится ли субъединица в состоянии 1 или 2. Кроме того, и колебательный спектр энергии молекулы может зависеть от состояния субъединицы. Таким образом, когда субъединица переходит из одного своего состояния в другое, происходит изменение колебательного состояния системы в соответствии с равновесной заселенностью колебательных состояний. Следовательно, влияние состояния субъединицы на энергию системы будет зависеть от температуры последней.

Такая ситуация представляется весьма сложной, поскольку ни разность энергии $\Delta\varepsilon$, ни $\Delta\varepsilon'$ нельзя использовать в выражении для фактора Больцмана, определяющего вероятность того, что субъединица находится в состоянии 1 или 2. Правильное значение разности энергий зависит от температуры, тогда как весь наш вычислительный аппарат был приспособлен для случаев независимости всех энергетических состояний от температуры, поскольку рассматриваемые нами состояния по определению являлись состояниями всей системы. Мы, однако, можем найти величину, аналогичную $\Delta\varepsilon$ или $\Delta\varepsilon'$, которая даст правильный результат для рассматриваемой субъединицы.

Не зависящие от температуры состояния — это состояния всей системы как целого. Для такой системы статистическая сумма равна

$$Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/\tau) = \exp(-F/\tau), \quad (64)$$

где, как и в (21), F — свободная энергия. Предположим теперь, что набор состояний ε_i можно разделить на две части — одну для случаев, когда субъединица находится в состоянии 1, и другую, — когда она находится в состоянии 2. Тогда статистическая сумма равна сумме двух частей:

$$Z = Z_1 + Z_2 = \exp(-F_1/\tau) + \exp(-F_2/\tau), \quad (65)$$

где свободные энергии F_1 и F_2 определяются следующим образом:

$$F_1 \equiv -\tau \ln Z_1; \quad F_2 \equiv -\tau \ln Z_2. \quad (66)$$

Вероятность того, что мы обнаружим систему с субъединицей в состоянии 1, равна

$$P_1 = \frac{Z_1}{Z} = \frac{\exp(-F_1/\tau)}{Z}; \quad (67)$$

аналогичное соотношение получается и для P_2 .

Отношение вероятности того, что субъединица находится в состоянии 1, к вероятности того, что она находится в состоянии 2, равно

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp(-F_2/\tau)}{\exp(-F_1/\tau)} = \exp(-(F_2 - F_1)/\tau) \quad (68)$$

Таким образом, изменение свободной энергии при переходе из одного состояния системы в другое

$$\Delta F = (F_2 - F_1) \quad (69)$$

выступает в распределении Больцмана как эффективная энергия для процесса, в котором на множество энергетических состояний системы влияет специфическое изменение состояния одной из частей системы. Этот результат широко используется в химии, но у физиков он часто вызывает удивление. Величину ΔF можно назвать свободной энергией возбуждения; в общем случае она будет функцией температуры.

Приведенный выше результат был получен для системы с постоянным объемом, но его можно обобщить и на случай системы, находящейся при постоянном давлении. По аналогии с (68) имеем

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp[-(\rho V_2 + F_2)/\tau]}{\exp[-(\rho V_1 + F_2)/\tau]} = \frac{\exp(-G_2/\tau)}{\exp(-G_1/\tau)}; \quad (70)$$

термодинамический потенциал $G \equiv U - \tau\sigma + \rho V$ рассматривается в гл. 19. Соотношение (70) можно получить методами, изложенными в гл. 6 и распространенными на систему, находящуюся в тепловом и механическом контакте с резервуаром. Появление в показателе экспоненты $-\rho V/\tau$ обусловлено изменением энтропии, которое сопровождает «обмен» объемом между системой и резервуаром.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ G , БОЛЬШОЙ ПОТЕНЦИАЛ Ω И ТЕПЛОВАЯ ФУНКЦИЯ N

Понятие свободной энергии очень полезно при рассмотрении равновесной конфигурации системы с постоянными объемом и температурой. Однако многие эксперименты и, в частности, многие химические реакции осуществляются при постоянном давлении, которое часто равно одной атмосфере. При рассмотрении равновесной конфигурации системы при постоянных давлении и температуре удобно поэтому ввести другую функцию; она тесно связана со свободной энергией F .

Определим *термодинамический потенциал G* следующим образом:

$$\boxed{G \equiv U - \tau\sigma + pV.} \quad (1)$$

Его называют еще *свободной энергией Гиббса*; совершенно аналогично тому, как было сделано в гл. 18, мы можем обобщить эту величину и ввести термодинамический потенциал Ландау для рассмотрения неравновесных ситуаций. В дальнейшем через G мы будем обозначать значение термодинамического потенциала системы в тепловом равновесии.

Свойства термодинамического потенциала

Перечислим наиболее важные свойства термодинамического потенциала.

а. В равновесии для системы при постоянном давлении, находящейся в тепловом контакте с тепловым резервуаром, термодинамический потенциал минимален.

б. Для системы, состоящей из одной химической компоненты, термодинамический потенциал, деленный на число частиц, равен химическому потенциалу.

в. В гл. 20 и 21 рассматриваются применения термодинамического потенциала к очень важным вопросам фазового и химического равновесия.

Энтропия и химический потенциал

Дифференциал термодинамического потенциала dG равен

$$dG = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + p dV + V dp. \quad (2)$$

Согласно термодинамическому тождеству при обратимых изменениях имеем

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN + p dV, \quad (3)$$

и, следовательно, соотношение (2) принимает вид

$$\boxed{dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dp.} \quad (4)$$

Мы видим, что G выступает как функция переменных N , τ , p , и, значит, этот дифференциал можно записать как

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau, p} dN + \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} d\tau + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} dp. \quad (5)$$

Сравнивая (4) и (5), получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau, p} = \mu; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} = -\sigma; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} = V. \quad (6)$$

Рассмотрим термодинамический потенциал как функцию N , τ и p . Если τ и p не меняют своих значений при соединении двух одинаковых систем, то величина G линейно зависит от числа частиц N : значение G удваивается при соединении двух одинаковых систем. Это следует из того, что U , σ и V линейны по N , если пренебречь возможными поверхностными эффектами. Таким образом, функциональная зависимость G от N , τ и p должна иметь вид

$$G = N\Phi(p, \tau), \quad (7)$$

где $\Phi(p, \tau)$ — функция только от p и τ , и не зависит от N . Из соотношения (7) получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p, \tau} = \Phi(p, \tau). \quad (8a)$$

Согласно (6)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p, \tau} = \mu, \quad (8b)$$

и, значит, Φ должна совпадать с μ . Мы имеем

$$\boxed{G(N, p, \tau) = N\mu(p, \tau).} \quad (9)$$

Таким образом, для однокомпонентной системы химический потенциал равен термодинамическому потенциалу, рассчитанному на одну частицу, т. е. G/N . При наличии нескольких химических

компонент (9) следует заменить на сумму по всем компонентам, а именно

$$G = \sum_i N_i \mu_i. \quad (10)$$

В гл. 21 мы разовьем теорию химического равновесия, используя то обстоятельство, что $G = \sum N_i \mu_i$ минимально по отношению к изменениям числа реагирующих молекул при постоянных температуре и давлении (см. (21.18) — (21.22)).

Пример. Тепловое расширение при $\tau \rightarrow 0$. Приравняв $\partial^2 G / \partial \tau \partial p$ и $\partial^2 G / \partial p \partial \tau$, легко получить еще одно соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_\tau. \quad (11)$$

Если в соответствии с третьим законом термодинамики при $\tau \rightarrow 0$ энтропия стремится к постоянному предельному значению, то при $\tau \rightarrow 0$ имеем $(\partial \sigma / \partial p)_\tau \rightarrow 0$ и $(\partial V / \partial \tau)_p \rightarrow 0$.

Объемный коэффициент теплового расширения определяется как

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p \quad (12)$$

и при $\tau \rightarrow 0$ он также стремится к нулю.

Пример. Термодинамический потенциал одноатомного идеального газа. Выше мы нашли (см. (18.62)), что

$$G = N\tau \ln V_Q + N\tau \ln (p/\tau). \quad (13a)$$

Используя (8), можно получить для химического потенциала

$$\mu(p, \tau) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, \tau} = \tau \ln V_Q + \tau \ln (p/\tau), \quad (13b)$$

что согласуется с результатом, найденным в гл. 11.

Пример*). Эффективная сила в сверхтекучем гелии. Допустим, что мы добавили один атом He^4 к сверхтекучей компоненте жидкого HeII , поддерживая объем неизменным. Выражение для изменения внутренней энергии системы имеет вид

$$dU = \tau d\sigma + \mu dN - p dV. \quad (14a)$$

Но $dV = 0$, и энтропия сверхтекучей компоненты равна нулю, так что $d\sigma = 0$. Таким образом, для одного атома

$$\Delta U = \mu. \quad (14b)$$

Этот результат свидетельствует о том, что химический потенциал жидкого гелия μ играет роль эффективной потенциальной энергии при движении сверхтекучей компоненты. Механическое уравнение движения принимает поэтому вид

$$M \frac{dv_s}{dt} = - \text{grad } \mu, \quad (14b)$$

где v_s — скорость сверхтекучей жидкости, M — масса атома He^4 . Это уравнение используется в двухкомпонентной модели жидкого HeII .

* При первом чтении этот пример можно опустить.

Минимум термодинамического потенциала при равновесии

Рассмотрим теперь систему, находящуюся в тепловом контакте с тепловым резервуаром 1 при температуре τ и в механическом контакте с резервуаром давления 2, поддерживающим

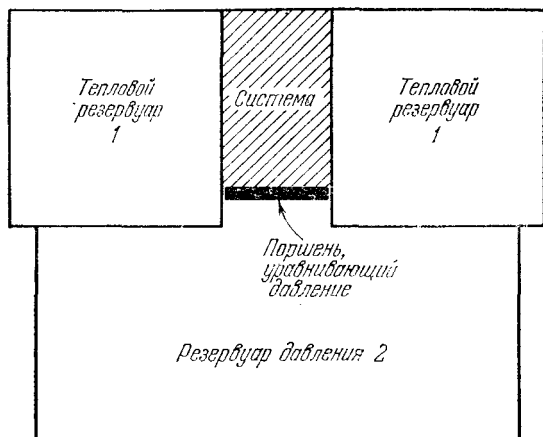


Рис. 19.1. Система, находящаяся в тепловом равновесии с тепловым резервуаром и в механическом равновесии с резервуаром давления, который поддерживает неизменным давление в системе.

Резервуар давления теплоизолирован.

давление p (рис. 19.1). Предполагается, что полная энергия системы вместе с резервуарами остается постоянной, т. е.

$$dU_c + dU_{p1} + dU_{p2} = 0. \quad (15)$$

Полная энтропия системы вместе с тепловым резервуаром в наиболее вероятной конфигурации максимальна:

$$d\sigma_c + d\sigma_{p1} = 0. \quad (16)$$

Мы не включили в это соотношение энтропию резервуара давления, так как последний не находится в тепловом контакте ни с системой, ни с тепловым резервуаром. Из термодинамического тождества и соотношения (16) имеем для обратимого изменения

$$dU_{p1} = \tau d\sigma_{p1} = -\tau d\sigma_c. \quad (17)$$

Резервуар давления поддерживает постоянное давление в системе посредством перемещения подвижного поршня, который отделяет систему от этого резервуара. Уменьшение объема резервуара давления вызывает такое же увеличение объема системы:

$$dV_c = -dV_{p2}. \quad (18)$$

Резервуар давления теплоизолирован, и поэтому его энтропия не меняется при изменении объема. Следовательно,

$$dU_{p_2} = -p dV_{p_2} = p dV_c. \quad (19)$$

Подставляя (17) и (19) в (15), получаем

$$0 = dU_c - \tau d\sigma_c + p dV_c = d(U_c - \tau\sigma_c + pV_c) = dG_c. \quad (20)$$

Таким образом, в случае наиболее вероятной конфигурации системы при постоянных температуре и давлении термодинамический потенциал имеет экстремум.

Для доказательства того, что этот экстремум G_c является минимумом, рассмотрим конечные изменения $\Delta\sigma_c$ и $\Delta\sigma_{p1}$. Так как в равновесии энтропия максимальна, то вместо (16) имеем

$$\Delta\sigma_c + \Delta\sigma_{p1} \leq 0 \quad \text{или} \quad \Delta\sigma_{p1} \leq -\Delta\sigma_c. \quad (21)$$

Для конечных приращений соотношение (20) принимает вид

$$\Delta U_c - \tau \Delta\sigma_c + p \Delta V_c \geq 0 \quad (22)$$

и, значит,

$$\Delta G_c \geq 0. \quad (23)$$

Итак, при постоянных температуре и давлении термодинамический потенциал увеличивается при любом отклонении от наиболее вероятной конфигурации системы.

Большой потенциал Ω

Какая термодинамическая функция так же связана с большой статистической суммой \mathcal{Z} , как свободная энергия со статистической суммой Z ? В гл. 18 мы показали, что

$$F = -\tau \ln Z. \quad (24)$$

По аналогии введем функцию Ω , определяемую следующим образом:

$$\mathcal{Z} \equiv \exp(-\Omega/\tau), \quad \text{или} \quad \Omega \equiv -\tau \ln \mathcal{Z}, \quad (25)$$

где \mathcal{Z} — большая статистическая сумма. Определенную посредством (25) функцию назовем *большим потенциалом*.

Большой потенциал обладает интересными свойствами. Докажем сначала, что определение (25) согласуется с равенством

$$\Omega = U - \tau\sigma - N\mu. \quad (26)$$

Образуя дифференциал

$$d\Omega = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau - \mu dN - N d\mu \quad (27)$$

и используя термодинамическое тождество $\tau d\sigma = dU + p dV - \mu dN$, получим соотношение

$$d\Omega = -\sigma d\tau - p dV - N d\mu, \quad (28)$$

справедливое для обратимых процессов. Таким образом, Ω является функцией τ , V и μ . Из выражения (28) находим

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\right)_{V, \mu} = -\sigma; \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\tau, \mu} = -p; \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\tau, V} = -N. \quad (29)$$

Для доказательства того, что $\Omega = U - \tau\sigma - N\mu$, воспользуемся определением большой статистической суммы

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_I \exp[(N\mu - e_I)/\tau].$$

Тогда, дифференцируя равенство $\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z}$, получим

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} (-\tau \ln \mathcal{Z}) = -\ln \mathcal{Z} + \frac{1}{\tau} (N\mu - U) = (\Omega + N\mu - U)/\tau. \quad (30)$$

Левая часть, согласно (29), равна $-\sigma$, а правая часть в соответствии с (26) также равна $-\sigma$. Таким образом, соотношения (25) и (26) согласуются друг с другом. В их равенстве можно непосредственно убедиться подстановкой фактора Гиббса в определение энтропии (7.50) с использованием (9).

Так как, согласно (1) и (9),

$$G = U - \tau\sigma + pV = N\mu, \quad (31)$$

то большой потенциал (26) можно записать в виде

$$\boxed{\Omega = -pV = -\tau \ln \mathcal{Z}.} \quad (32)$$

Это простое соотношение оказывается полезным в теории реальных, неидеальных, газов. Такой газ может быть вырожденным, и его атомы могут взаимодействовать друг с другом.

Обобщенный потенциал Ξ равен

$$\Xi(\tau, p, N) \equiv \sum_s \sum_I \exp[-(e_I + pV_s)/\tau], \quad (33)$$

и он обладает тем интересным свойством, что $G = -\tau \ln \Xi$. Для доказательства образуем дифференциал от $(\ln \Xi)$, считая независимыми переменными τ , p и N . Затем следует использовать равенство $\mu = \partial U / \partial N$ и сравнить его с дифференциалом от $-G/\tau$ с учетом термодинамического тождества.

Задача 19.1. Уравнение состояния ферми-газа.

а. Показать, что для ферми-газа

$$pV = \tau \int_0^{\infty} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \ln [1 + \exp[(\mu - \epsilon)/\tau]], \quad (34)$$

где $\mathcal{D}(\epsilon)$ — число орбиталей на единичный энергетический интервал,

б. Воспользовавшись точным выражением для $\mathcal{D}(\varepsilon)$ в случае свободных частиц и проинтегрировав (34) по частям, получить соотношение

$$pV = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1} = \frac{2}{3} U, \quad (35)$$

согласующееся с общим результатом, приведенным в задаче 11.4.

Задача 19.2. Уравнение состояния невзаимодействующего решеточного газа.

а. Показать, что для решеточного газа (см. Приложение II) справедливо соотношение

$$\mathcal{Z} = (1 + \lambda)^{N_0}, \quad (36)$$

где N_0 — число узлов, а λ связано с числом частиц N равенством

$$\frac{N}{N_0} = \frac{\lambda}{1 + \lambda}. \quad (37)$$

б. Показать, что

$$pV = N_0 \tau \ln \frac{N_0}{N_0 - N}. \quad (38)$$

в. Показать, что при $N \ll N_0$ это соотношение сводится к закону идеального газа

$$pV \approx N\tau \quad (39)$$

в согласии с Приложением II.

Тепловая функция

Тепловая функция H определяется соотношением

$$\boxed{H \equiv U + pV.} \quad (40)$$

Ее называют также *энтальпией* или *теплосодержанием*. При использовании обозначения H для тепловой функции не следует путать его с обозначением магнитного поля или гамильтониана.

Дифференциал dH равен

$$dH = dU + p dV + V dp. \quad (41)$$

С помощью термодинамического тождества

$$\tau d\sigma = dU - \mu dN + p dV \quad (42)$$

получаем

$$dH = \tau d\sigma + V dp + \mu dN. \quad (43)$$

Если тепло поступает в систему с постоянным составом ($dN = 0$) обратимо при постоянном давлении ($dp = 0$), то

$$dH = \tau d\sigma = DQ. \quad (44)$$

Изменение H при таких условиях равно полученному теплу. Этим и объясняется, что функция $H = U + pV$ получила название тепловой функции.

Из (43) следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{p, H} = \tau; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{\sigma, p} = \mu;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\sigma, N} = V. \quad (45)$$

Заметим, кроме того, что, согласно (43),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{p, N} = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_{p, N} \quad (46)$$

и, следовательно, теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, N}. \quad (47)$$

Обычно C_p измеряется экспериментально проще, чем C_v . Поэтому химики часто приводят таблицы тепловой функции, полученные интегрированием соотношения (47):

$$H(T) = H(0) + \int_0^T dT C_p(T). \quad (48)$$

На рис. 19.2 графически представлены результаты для жидкой воды.

Пример. Общее соотношение между C_v и C_p . Удобно выразить $C_p - C_v$ через $(\partial V/\partial T)_p$ и $(\partial V/\partial p)_T$, так как эти производные легко поддаются прямому измерению. Ранее в гл. II мы показали, что для 1 моля идеального газа $C_p - C_v = R$. Приведенный далее общий результат служит наиболее ярким примером применения термодинамических соотношений.

Рассмотрим энтропию S как функцию температуры T и давления p . Составим дифференциал

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (49)$$

Образуем $(\partial S/\partial T)_v$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad (50)$$

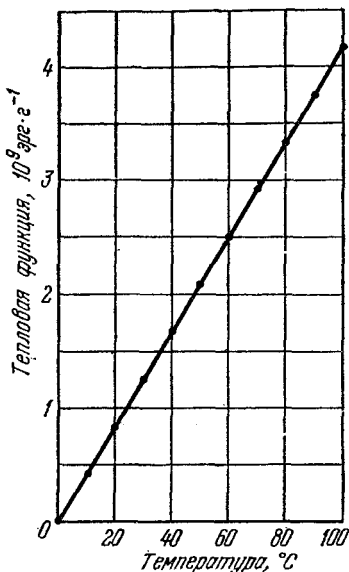


Рис. 19.2. Тепловая функция воды (насыщенной воздухом) при давлении 1 атм.

За нуль принято ее значение при 0°C . Зависимость H от T примерно линейна, так как в этой области C_p не зависит от температуры.

после умножения на T получаем

$$C_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (51)$$

Согласно соотношению Максвелла (см. (11)) имеем

$$C_V = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (52)$$

Чтобы продвинуться дальше, образуем дифференциал

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp, \quad (53)$$

откуда для процесса с постоянным объемом находим

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (54)$$

или после перегруппировки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(\partial V / \partial p)_T}. \quad (55)$$

Объединяя (52) и (55), получим

$$C_V = C_p + T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T}. \quad (56)$$

Это важное соотношение можно выразить через коэффициент *теплового расширения*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (57)$$

и *изотермическую сжимаемость*

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (58)$$

Таким образом, разность теплоемкостей равна

$$\boxed{C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{K_T}}, \quad (59)$$

где C_p и C_V относятся к объему вещества, равному V . В соответствии с (12) $\alpha \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, тогда как сжимаемость реального вещества стремится к конечному пределу. Поэтому $C_p \rightarrow C_V$ при $T \rightarrow 0$.

Отношение C_p/C_V — теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме — равно, согласно (59),

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{TV\alpha^2}{C_V K_T}. \quad (60)$$

СВОДКА ПОЛЕЗНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ

а. Если задана энтропия $\sigma(U, N, V)$, то

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N,V}, \quad - \frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V}, \quad \frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U,N}.$$

б. Если задана энергия $U(\sigma, V, N)$, то

$$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{V, N}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\sigma, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\sigma, V}.$$

в. Если задана энергия $U(\tau, V, N)$, то

$$\sigma = \int_0^U \frac{dU}{\tau}, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{V, N}.$$

г. Если задан химический потенциал $\mu(\tau, V, N)$, то

$$\sigma = - \int_0^N dN (\mu/\tau).$$

д. Если задана статистическая сумма Z или свободная энергия $F(\tau, V, N) = U - \tau\sigma = -\tau \ln Z$, то

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} = \tau \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z + \ln Z,$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \tau \frac{\partial}{\partial V} \ln Z,$$

$$U = -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{F}{\tau} \right)_{V, N} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z,$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} = -\tau \frac{\partial}{\partial N} \ln Z.$$

е. Если задана большая статистическая сумма $\mathcal{Z}(\tau, \mu, V)$, то

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau \ln \mathcal{Z}) \quad (\text{см. (29)}),$$

$$pV = \tau \ln \mathcal{Z},$$

$$N = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \mathcal{Z}.$$

ж. Если задан термодинамический потенциал $G(\tau, p, N) = U - \tau\sigma + pV$, то

$$\sigma = - \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{p, N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\tau, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\tau, p}, \quad G = N\mu.$$

з. Если задана тепловая функция $H(\sigma, p, N)$, то

$$\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_{p, N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{\sigma, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{\sigma, p},$$

$$G_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N} = k_B \left(\frac{\partial H}{\partial \tau} \right)_{p, N}.$$

Глава 20

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Изотермы

Кривая зависимости давления от объема для заданного количества вещества, поддерживаемого при постоянной температуре,

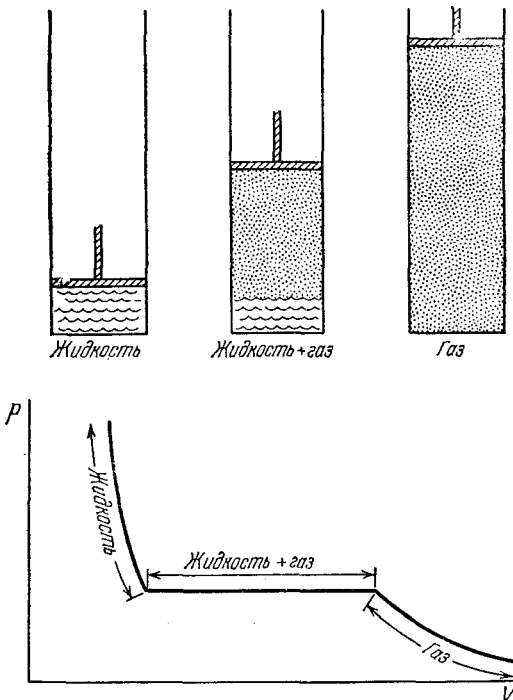


Рис. 20.1. Изотерма давление — объем для реального газа при температуре, при которой жидкая и газообразная формы могут сосуществовать, т. е. при $T < T_K$.

В двухфазной области системы жидкость + газ давление постоянно, но объем может изменяться. При некоей заданной температуре существует только одно значение давления, при котором жидкость и ее пар находятся в равновесии. Если при этом давлении перемещать поршень вниз, то некоторое количество газа сконденсируется, но давление остается постоянным до тех пор, пока не сконденсируется весь газ.

определяется его термодинамическими свойствами. Такая кривая называется *изотермой*. В настоящей главе мы будем иметь дело

с изотермами реального газа, атомы и молекулы которого взаимодействуют друг с другом и при определенных условиях могут объединяться вместе, образуя жидкую или твердую фазу. Фаза — это однородная часть системы, которая занимает определенную область.

Изотерма реального газа может определять на $p - V$ плоскости область, где жидкость и газ сосуществуют в равновесии друг с другом. Как видно из рис. 20.1, одна часть объема содержит атомы в газовой фазе, другая — атомы в жидкой фазе. Термин «пар» *) используется для обозначения газа, находящегося в равновесии со своей жидкой или твердой фазой.

При низких температурах изотермам может соответствовать сосуществование газа и твердого тела. Все сказанное о равновесии жидкость — газ справедливо и для равновесия газ — твердое тело и твердое тело — жидкость.

Жидкость и пар могут сосуществовать на участке изотермы, только если соответствующая ей температура ниже некоторой критической температуры T_k . Выше критической температуры на изотерме существует одна-единственная фаза независимо от того, насколько велико давление. (Здесь нет оснований называть данную фазу жидкой или газообразной, и в этом смысле тут нет различия между газом и жидкостью). Значения критической температуры для различных газов приведены в таблице.

Жидкость и газ никогда не могут сосуществовать на всем протяжении изотермы от нулевого до бесконечного объема, а лишь на отдельном ее участке. При фиксированных температуре

и числе атомов существует объем, при превышении которого все атомы будут находиться в газовой фазе. Маленькая капля воды, помещенная в закрытый сосуд с низким давлением при комнатной температуре, полностью испарится, так что сосуд окажется заполненным газом молекул H_2O при некотором низком давлении. Капля воды, помещенная в обычный воздух в комнате, также полностью испарится. Существует, однако, такой объем, что при сколь угодно малом его уменьшении атомы будут переходить из парообразного в жидкое состояние. Соответствующие объемы можно определить из рис. 20.1.

Таблица

Критические температуры некоторых газов

	T_k , К		T_k , К
He	5,2	H_2	33,2
Ne	44,4	N_2	126,0
Ar	151	O_2	154,3
Kr	210	H_2O	647,1
Xe	289,7	CO_2	304,2

*) Часто также используется термин «насыщенный пар». (Прим. перев.)

Фазовое равновесие

Термодинамическими условиями сосуществования двух фаз являются условия равновесия для двух систем, находящихся в тепловом, диффузионном и механическом контакте, т. е.

$$\tau_{\text{ж}} = \tau_{\text{г}}; \quad \mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}; \quad p_{\text{ж}} = p_{\text{г}}, \quad (1)$$

где индексы «ж» и «г» обозначают соответственно жидкую и газообразную фазы.

Наиболее интересно здесь условие равенства химических потенциалов двух сосуществующих фаз. Значения химического потенциала берутся при общем давлении и общей температуре жидкости и газа, т. е.

$$\mu_{\text{ж}}(p, \tau) = \mu_{\text{г}}(p, \tau). \quad (2)$$

В произвольной точке на плоскости $p - \tau$, где эти две фазы не сосуществуют, равенство (2) нарушается: если $\mu_{\text{ж}} < \mu_{\text{г}}$, то стабильна только жидкая фаза, а если $\mu_{\text{г}} < \mu_{\text{ж}}$, то стабильна только газообразная фаза. Следует иметь в виду, что могут существовать также метастабильные фазы, например переохлажденная и перегретая.

Вывод уравнения для кривой сосуществования

Пусть p_0 — давление, при котором две фазы, жидкая и газообразная, сосуществуют при температуре τ_0 . Предположим, что эти две фазы сосуществуют также в близкой точке $p_0 + dp$, $\tau_0 + d\tau$. Кривая в плоскости $p - \tau$, вдоль которой сосуществуют обе фазы, разделяет эту плоскость на области сосуществования разных фаз (рис. 20.2). Такой рисунок изображает фазовую диаграмму. Из условия сосуществования следует, что

$$\mu_{\text{г}}(p_0, \tau_0) = \mu_{\text{ж}}(p_0, \tau_0), \quad (3)$$

а также

$$\mu_{\text{г}}(p_0 + dp, \tau_0 + d\tau) = \mu_{\text{ж}}(p_0 + dp, \tau_0 + d\tau). \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) дают соотношение между dp и $d\tau$.

Разложив обе части (4) в ряд, получаем

$$\begin{aligned} \mu_{\text{г}}(p_0, \tau_0) + \left(\frac{\partial \mu_{\text{г}}}{\partial p}\right)_{\tau} dp + \left(\frac{\partial \mu_{\text{г}}}{\partial \tau}\right)_{p} d\tau + \dots = \\ = \mu_{\text{ж}}(p_0, \tau_0) + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ж}}}{\partial p}\right)_{\tau} dp + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ж}}}{\partial \tau}\right)_{p} d\tau + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Используя (3) и (5), находим, устремив dp и $d\tau$ к нулю,

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{г}}}{\partial p}\right)_{\tau} dp + \left(\frac{\partial \mu_{\text{г}}}{\partial \tau}\right)_{p} d\tau = \left(\frac{\partial \mu_{\text{ж}}}{\partial p}\right)_{\tau} dp + \left(\frac{\partial \mu_{\text{ж}}}{\partial \tau}\right)_{p} d\tau, \quad (6)$$

откуда после соответствующей перегруппировки имеем

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{(\partial\mu_{ж}/\partial\tau)_p - (\partial\mu_{г}/\partial\tau)_p}{(\partial\mu_{г}/\partial p)_\tau - (\partial\mu_{ж}/\partial p)_\tau} \quad (7)$$

Последнее соотношение является дифференциальным уравнением кривой сосуществования или кривой для давления пара.

Входящие в (7) производные химического потенциала можно выразить через величины, легко поддающиеся измерению. При рассмотрении термодинамического потенциала в гл. 19 мы получили соотношение

$$\begin{aligned} G &= N\mu(p, \tau); \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} &= V; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} &= -\sigma. \end{aligned} \quad (8)$$

Используя определения

$$v \equiv V/N; \quad s \equiv S/N, \quad (9)$$

находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} &= \frac{V}{N} = \\ &= v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_\tau; \quad (10) \\ \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} &= -\frac{S}{N} = \\ &= -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}$$

Напомним, что $\tau = k_B T$ и $S = k_B \sigma$. Тогда из выражения (7) получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_g - s_{ж}}{v_g - v_{ж}}, \quad (11)$$

где $s_g - s_{ж}$ — возрастание энтропии при перемещении одной молекулы из жидкости в газ, а $v_g - v_{ж}$ — увеличение объема системы при таком же перемещении одной молекулы.

Важно понимать, что производную dp/dT в (11) нельзя определить, просто продифференцировав уравнение состояния газа. Ее нельзя вычислить из соотношения $pV = Nk_B T$ или из уравне-

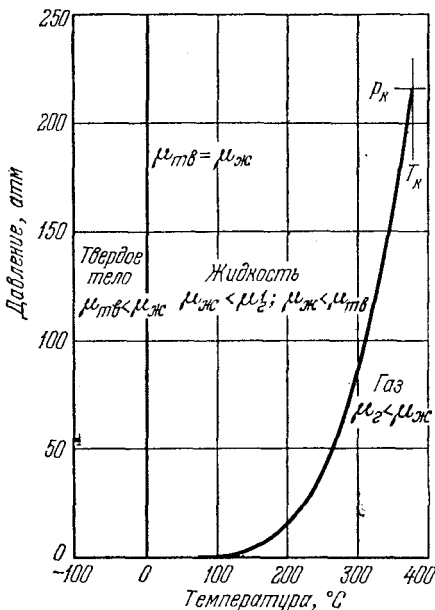


Рис. 20.2. Фазовая диаграмма для H_2O [99, 100].

Показаны соотношения между химическими потенциалами $\mu_{ТВ}$, $\mu_{Ж}$ и $\mu_{Г}$ в твердой, жидкой и газообразной фазах. Фазовая граница между льдом и водой не строго вертикальна, в действительности ее наклон отрицателен, хотя и очень велик.

ния состояния в какой-либо иной форме. Эта производная относится к особому изменению p и T , при котором газ и жидкость продолжают сосуществовать. При изменении объема число атомов в каждой фазе меняется, но должно выполняться единственное условие $N_{\text{г}} + N_{\text{ж}} = N$, т. е. полное число частиц должно оставаться неизменным. Здесь $N_{\text{ж}}$ и $N_{\text{г}}$ — число атомов в жидкой и газовой фазе соответственно.

Величина $s_{\text{г}} - s_{\text{ж}}$ непосредственно связана с количеством тепла, которое необходимо сообщить системе, чтобы квазистатически перенести одну молекулу из жидкости в газовую фазу при сохранении постоянной температуры системы. (Если при этом процессе тепло извне не сообщается системе, то при переходе молекулы в газовую фазу температура будет понижаться.) Используя связь между теплом и изменением энтропии в квазистатическом процессе, получаем следующее выражение для количества тепла, поступающего в систему при квазистатическом переходе:

$$DQ = T (s_{\text{г}} - s_{\text{ж}}). \quad (12)$$

Величина

$$\mathcal{L} \equiv T (s_{\text{г}} - s_{\text{ж}}) \quad (13)$$

определяет *скрытую теплоту парообразования*, которая легко измеряется калориметром.

Пусть

$$\Delta v = v_{\text{г}} - v_{\text{ж}} \quad (14)$$

обозначает изменение объема при перемещении одной молекулы из жидкой фазы в газовую. Объединяя (11), (13) и (14), получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{T \Delta v}. \quad (15)$$

Это уравнение называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса* или *уравнением для давления пара*. Вывод этого уравнения рассматривался в свое время как замечательное достижение термодинамики. Величины, стоящие в обеих частях соотношения (15), легко определяются экспериментально, и само уравнение было подтверждено с высокой точностью.

Можно получить чрезвычайно удобную форму уравнения (15), если сделать два предположения:

а. Предположим, что $v_{\text{г}} \gg v_{\text{ж}}$, т. е. объем, занимаемый атомом в газовой фазе, значительно больше, чем в жидкой (или твердой) фазе, и, следовательно, можно заменить Δv на $v_{\text{г}}$:

$$\Delta v \approx v_{\text{г}} = V_{\text{г}}/N_{\text{г}}. \quad (16)$$

При атмосферном давлении $v_{\text{г}}/v_{\text{ж}} \sim 10^3$, и поэтому такое приближение является очень хорошим.

б. Предположим, что к газовой фазе применим закон идеального газа $pV_T = N_T k_B T$ и, следовательно, (16) можно переписать в виде

$$\Delta v \approx k_B T / p. \quad (17)$$

При этих предположениях уравнение Клапейрона — Клаузиуса принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{k_B T^2} p; \quad \frac{d}{dT} \ln p = \frac{\mathcal{L}}{k_B T^2}, \quad (18)$$

где \mathcal{L} — скрытая теплота парообразования в расчете на одну молекулу. Если известна зависимость \mathcal{L} от температуры, то последнее уравнение можно проинтегрировать и, таким образом, найти кривую сосуществования.

Если, кроме того, \mathcal{L} не зависит от температуры в интересующем нас температурном интервале, то $\mathcal{L} = \mathcal{L}_0$ можно вынести за знак интеграла. Тогда, интегрируя (18), получаем

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{\mathcal{L}_0}{k_B} \int \frac{dT}{T^2}, \quad (19)$$

откуда

$$\ln p = -\mathcal{L}_0 / k_B T + \text{const}; \quad p(T) = p_0 \exp(-\mathcal{L}_0 / k_B T), \quad (20)$$

где p_0 — константа. Напомним, что мы определили \mathcal{L}_0 как скрытую теплоту парообразования в расчете на одну молекулу. Если считать, что \mathcal{L}_0 относится к одному молю, то (20) принимает вид

$$p(T) = p_0 \exp(-\mathcal{L}_0 / RT), \quad (21)$$

где $R \equiv N_0 k_B$ — газовая постоянная, как и в (11.39).

Зависимость давления паров воды и льда показана на рис. 20.3, где по оси абсцисс отложено $1/T$, а по оси ординат $\ln p$. Эта зависимость на значительных участках линейна, как и следует из приближенного результата (20).

Давление паров He^4 показано на рис. 20.4. Эта кривая широко используется при измерениях температуры между 1 и 5 К.

На рис. 17.2 была изображена фазовая диаграмма для He^4 при низких температурах. Заметим, что ниже 1,4 К кривая жидкость — твердое тело почти горизонтальна. Следовательно, согласно (11), в этой области энтропия жидкости очень близка к энтропии твердого тела, и здесь скрытая теплота плавления, по-видимому, равна нулю. Кажется весьма удивительным, что энтропии этих двух фаз могут столь мало отличаться друг от

друга, так как нормальная жидкость значительно более разупорядочена, чем твердое тело. Для He^3 при низких температурах (см. рис. 17.6) наклон кривой жидкость — твердое тело отрицателен. Так как объем твердого тела меньше объема жидкости,

то из (11) следует, что в этой области энтропия жидкости меньше энтропии твердого тела. Твердое тело более разупорядочено, чем жидкость*)!

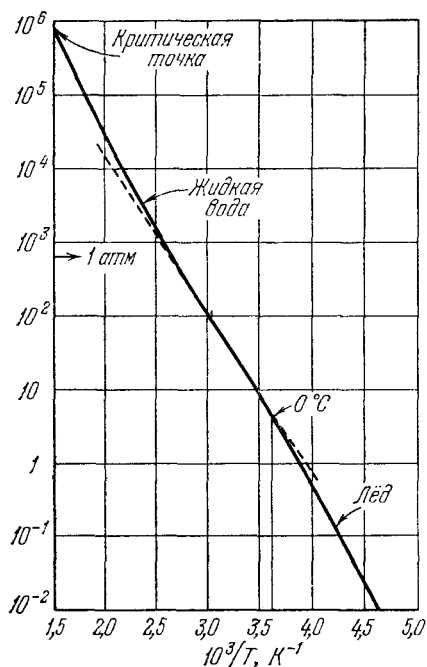


Рис. 20.3. Давление паров воды и льда в зависимости от $1/T$.

Ось ординат (в мм рт. ст.) в логарифмическом масштабе. Пунктиром проведена прямая линия.

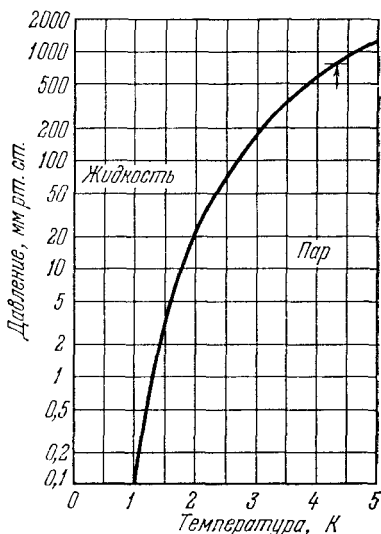


Рис. 20.4. Зависимость давления пара от температуры для He^4 [101].

Вдоль кривой жидкость и пар сосуществуют в равновесии. Во всех остальных местах, т. е. вне кривой, вся система находится либо в жидком, либо в газообразном состоянии. Стрелкой показано давление в 1 атм (точка кипения). При значительно больших давлениях возникает твердая фаза.

Пример. Модельная система для равновесия газ — твердое тело. Построим простую модель для описания твердого тела, находящегося в равновесии с газом (рис. 20.5). Для этой модели легко построить кривую сосуществования газ — твердое тело. Мы будем рассматривать твердое тело, а не жидкость, именно потому, что в таком случае модель проще.

Представим себе, что твердое тело состоит из N атомов, каждый из которых подобен гармоническому осциллятору с частотой ω , связанному с фиксированным центром силового поля. Энергия связи каждого атома в основ-

*) В качестве дополнительной литературы к этой главе см. [100—105].

ном состоянии равна ϵ_0 , т. е. энергия атома в его основном состоянии равна $-\epsilon_0$ по отношению к энергии атома в покое. Энергетические состояния для одного осциллятора равны $n\hbar\omega - \epsilon_0$, где n — положительные целые числа или нуль (рис. 20.6). Предположим для простоты, что каждый атом может колебаться только в одном направлении. Случай трех измерений будет предложен в качестве задачи.

Статистическая сумма для одного осциллятора в твердом теле равна

$$\begin{aligned} Z_{\text{ТВ}} &= \sum_n \exp [-(n\hbar\omega - \epsilon_0)/\tau] = \\ &= \exp (\epsilon_0/\tau) \sum_n \exp (-n\hbar\omega/\tau) = \\ &= \frac{\exp (\epsilon_0/\tau)}{1 - \exp (-\hbar\omega/\tau)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Свободная энергия $F_{\text{ТВ}}$ одного осциллятора в твердом теле равна

$$F_{\text{ТВ}} = U_{\text{ТВ}} - \tau\sigma_{\text{ТВ}} = -\tau \ln Z_{\text{ТВ}}. \quad (23)$$

Для термодинамического потенциала в твердом теле в расчете на один атом имеем

$$\begin{aligned} G_{\text{ТВ}} &= U_{\text{ТВ}} - \tau\sigma_{\text{ТВ}} + p v_{\text{ТВ}} = \\ &= F_{\text{ТВ}} + p v_{\text{ТВ}} = \mu_{\text{ТВ}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Давление в твердом теле равно давлению газа, с которым оно находится в контакте, но объем на один атом $v_{\text{ТВ}}$ в твердой фазе значительно меньше объема на атом $v_{\text{Г}}$ в газовой фазе, т. е. $v_{\text{ТВ}} \ll v_{\text{Г}}$.

Если пренебречь членом $p v_{\text{ТВ}}$, то для химического потенциала твердого тела имеем $\mu_{\text{ТВ}} \approx F_{\text{ТВ}}$ и, следовательно, абсолютная активность равна

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{ТВ}} &\equiv \exp (\mu_{\text{ТВ}}/\tau) \approx \exp (F_{\text{ТВ}}/\tau) = \exp (-\ln Z_{\text{ТВ}}) = \\ &= \frac{1}{Z_{\text{ТВ}}} = \exp (-\epsilon_0/\tau) (1 - \exp (-\hbar\omega/\tau)). \end{aligned} \quad (25)$$

Для описания газовой фазы перейдем к приближению идеального газа и будем считать спин атома равным нулю. Согласно результатам, приведенным в гл. 11, имеем

$$\lambda_{\text{Г}} = \frac{N_{\text{Г}} V_{\text{Г}} Q}{V} = \frac{p V_{\text{Г}}}{\tau} = \frac{p}{\tau} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2}. \quad (26)$$

Газ находится в равновесии с твердым телом, когда

$$\lambda_{\text{Г}} = \lambda_{\text{ТВ}},$$

или

$$\frac{p}{\tau} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2} = \exp (-\epsilon_0/\tau) (1 - \exp (-\hbar\omega/\tau)). \quad (27)$$

Отсюда находим давление как функцию температуры:

$$p = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{5/2} \exp (-\epsilon_0/\tau) [1 - \exp (-\hbar\omega/\tau)]. \quad (28)$$

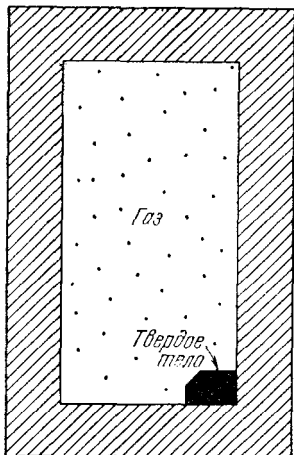


Рис. 20.5. Атомы твердого тела в равновесии с атомами газообразной фазы.

Равновесное давление зависит от температуры. Энергия атомов в твердой фазе меньше, чем в газовой, но их энтропия в газе стремится к увеличению. Равновесная конфигурация определяется взаимным влиянием этих двух факторов. При низких температурах большая часть атомов находится в твердой фазе, а при высоких температурах все или почти все атомы могут оказаться в газовой фазе.

Рассмотрим теперь два предельных случая — случаи низких и высоких температур.

а. При $\tau \ll \hbar\omega$ пренебрежем членом $\exp(-\hbar\omega/\tau)$. Закон для давления пара содержит производную $dp/d\tau$. Она запишется в виде

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{5}{2\tau} + \frac{\epsilon_0}{\tau^2} \right) p = \frac{\epsilon_0 + 5/2\tau}{\tau} \frac{p}{\tau} = \frac{(\epsilon_0 + 5/2\tau)}{\tau} \frac{N_r}{V}, \quad (29)$$

и, следовательно, в низкотемпературном пределе скрытая теплота парообразования в расчете на один атом равна $\epsilon_0 + 5/2\tau$.

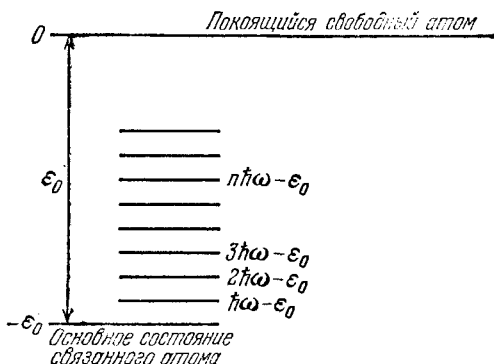


Рис. 20.6. Состояния атома, рассматриваемого как гармонический осциллятор с частотой ω .

Предполагается, что энергия основного состояния на ϵ_0 меньше энергии покоящегося свободного атома в газовой фазе.

б. При $\tau \gg \hbar\omega$ произведем разложение

$$1 - \exp(-\hbar\omega/\tau) = [1 - (1 - \hbar\omega/\tau + \dots)] \approx \hbar\omega/\tau. \quad (30)$$

Таким образом,

$$p = \left(\frac{M}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\tau^{3/2} \omega}{\hbar^2} \exp(-\epsilon_0/\tau) \quad (31)$$

и

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{(\epsilon_0 + 3/2\tau)}{\tau} \frac{N_r}{V}. \quad (32)$$

Задача 20.1. Равновесие газ — твердое тело. Рассмотрим теперь для предыдущего примера более реальную ситуацию: будем считать, что осцилляторы в твердом теле колеблются в трех направлениях.

а. Показать, что в области высоких температур ($\tau \gg \hbar\omega$) для давления пара имеем

$$p \approx \left(\frac{M}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\omega^3}{\tau^{1/2}} \exp(-\epsilon_0/\tau). \quad (33)$$

б. Показать, что скрытая теплота парообразования в расчете на один атом равна $\epsilon_0 - 1/2\tau$.

Задача 20.2. Вычисление dp/dT для воды. Из уравнения для давления пара вычислить значение dT/dp вблизи $p = 1$ атм для воды, находящейся в равновесии со своим паром. Приведенная в справочниках теплота испарения при 100°C равна $539,5 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$. Выразить результат в $\text{К}\cdot\text{атм}^{-1}$,

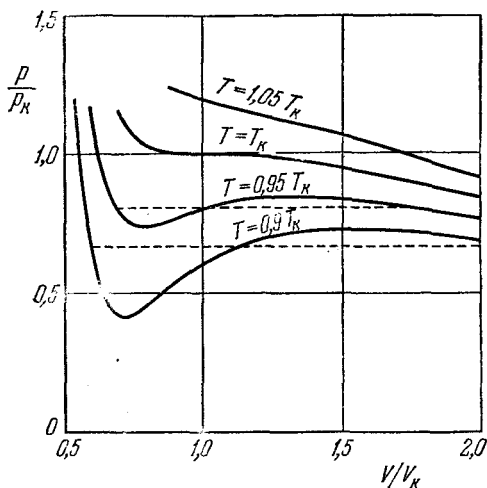


Рис. 20.7. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса вблизи критической температуры.

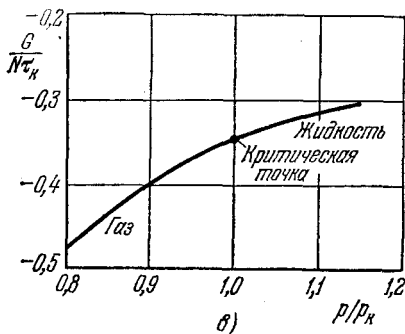
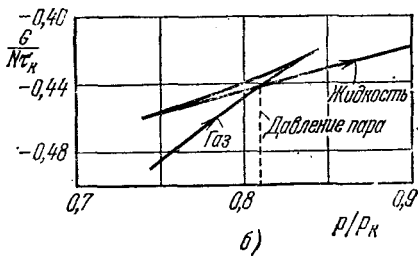
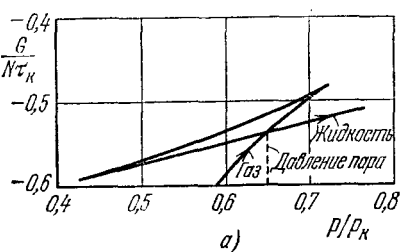


Рис. 20.8. Зависимость термодинамического потенциала от давления в случае справедливости уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.

а) $T = 0.90 T_k$, б) $T = 0.95 T_k$, в) $T = T_k$.

Задача 20.3. *Теплота испарения льда.* Давление водяных паров над льдом при -2°C равно 3,88; а при 0°C равно 4,58 мм рт. ст. Определить теплоту испарения льда при -1°C и выразить ее в Дж·моль $^{-1}$.

Задача 20.4. *Критическая точка уравнения Ван-дер-Ваальса.* Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса упоминалось в задаче 12.2. Для n молей это уравнение записывается в виде

$$[p + a(n/V)^2](V - nb) = nRT. \quad (34)$$

Введем обозначения

$$p_K = a/27b^2; \quad V_K = 3nb; \quad RT_K = 8a/27b. \quad (35)$$

а. Показать, что уравнение Ван-дер-Ваальса можно переписать в виде

$$\left(\frac{p}{p_K} + \frac{3}{(V/V_K)^2}\right)\left(\frac{V}{V_K} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8T}{3T_K}. \quad (36)$$

Это уравнение представлено графически на рис. 20.7 для нескольких температур вблизи критической температуры. С помощью безразмерных переменных

$$\rho \equiv p/p_K; \quad \hat{V} \equiv V/V_K; \quad \hat{T} = T/T_K \quad (37)$$

соотношение (36) можно записать следующим образом:

$$\left(\rho + \frac{3}{\hat{V}^2}\right)\left(\hat{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\hat{T}. \quad (38)$$

Этот результат известен как закон соответственных состояний.

б. В критической точке кривая зависимости ρ от \hat{V} при постоянной \hat{T} имеет точку перегиба. В точке перегиба

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \hat{V}}\right)_{\hat{T}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \hat{V}^2}\right)_{\hat{T}} = 0. \quad (39)$$

Показать, что эти условия удовлетворяются, если

$$\rho = 1; \quad \hat{V} = 1; \quad \hat{T} = 1. \quad (40)$$

в. Показать, что термодинамический потенциал газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, можно записать в виде (*Указание.* Сначала найти F):

$$G = \frac{nRTV}{V - nb} - \frac{2n^2a}{V} - nRT \ln(V - nb) + f(T, n), \quad (41)$$

где $f(T, n)$ не зависит от объема. Этот результат нельзя представить аналитически как функцию давления и температуры. Кривые на рис. 20.8 получены численными методами. При $T \geq T_K$ каждому значению давления соответствует только одно значение термодинамического потенциала. Для $T < T_K$ в некоторой области давлений существуют три значения термодинамического потенциала. Наинизшее из них представляет стабильное состояние. Другие ветви соответствуют нестабильным состояниям. Давление, при котором кривые пересекаются, определяет переход между газом и жидкостью при данной температуре. Это давление равно давлению паоа.

РАВНОВЕСИЕ В РЕАКЦИЯХ

Те, кому приходится иметь дело с термодинамикой, часто используют ее для предсказания равновесных концентраций реагирующих друг с другом частиц или для определения энергий образования реагирующих веществ по данным об их концентрациях. Реагирующими компонентами могут быть атомы, молекулы, электроны, ионы или ядра. Эти исследования очень важны в таких областях, как физика низких температур, астрофизика, геофизика, молекулярная биология, биохимия и химия. В настоящей главе мы сначала обсудим простые реакции, а затем рассмотрим общую теорию условий равновесия между реагирующими веществами.

Адсорбция атомов узлами. Изотерма Ленгмюра

Рассмотрим идеальный газ в контакте с поверхностью, содержащей независимые узлы, которые могут адсорбировать или связывать отдельные атомы газа. Отметим, что адсорбция атома узлом является простейшей формой химической реакции. Задача состоит в том, чтобы найти долю поверхностных узлов, занятых атомами, как функцию концентрации последних в газовой фазе. Мы будем пренебрегать любыми взаимодействиями между узлами. Такая задача встает при изучении некоторых важных биохимических реакций.

Поверхностные узлы независимы, и поэтому для вычисления средней заселенности узла достаточно рассмотреть один-единственный узел. Большая статистическая сумма для одного поверхностного узла равна (рис. 21.1)

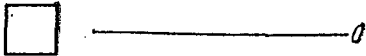
$$\mathcal{Z} = 1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau), \quad (1)$$

где ϵ — энергия адсорбированного атома по отношению к энергии атома, удаленного от узла на бесконечно большое расстояние. Если для удаления атома из узла требуется затратить энергию, то ϵ отрицательна. Первое слагаемое в (1) обусловлено нулевой заселенностью узла, а второе соответствует его единичной заселенности. Предположим, что этим исчерпываются все возможности.

Атомы на поверхности находятся в равновесии с атомами газа и, значит, химические потенциалы для поверхности и для газа равны

$$\begin{aligned}\mu(\text{поверхность}) &= \mu(\text{газ}), \\ \lambda(\text{поверхность}) &= \lambda(\text{газ}),\end{aligned}\quad (2)$$

где $\lambda \equiv \exp(\mu/\tau)$. Для идеального одноатомного газа атомов с нулевым спином *) величина λ как функция давления определяется в соответствии с гл. 11 соотношением



Свободный узел


$$\lambda = NV_Q/V = pV_Q/\tau, \quad (3)$$

где V_Q — квантовый объем. Для идеального газа при постоянной температуре величина λ (газ) прямо пропорционально давлению p .

Доля занятых поверхностных узлов f находится из (1):

Рис. 21.1. Адсорбция атома узлом решетки.

Если для удаления атома из узла требуется затратить энергию, то ϵ будет отрицательной величиной.



Узел с одним адсорбированным атомом

$$\begin{aligned}f &= \frac{\lambda \exp(-\epsilon/\tau)}{1 + \lambda \exp(-\epsilon/\tau)} = \\ &= \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\epsilon/\tau) + 1},\end{aligned}\quad (4)$$

что совпадает с функцией распределения Ферми — Дирака. Подставляя (3) в (4), получаем

$$f = \frac{1}{\frac{\tau \exp(\epsilon/\tau)}{pV_Q} + 1} = \frac{p}{\frac{\tau \exp(\epsilon/\tau)}{V_Q} + p}, \quad (5)$$

*) Если молекулы обладают ненулевым спином и тем, что мы называем внутренними степенями свободы, то, согласно (11.96а), выражение (3) заменяется на

$$\lambda = \frac{NV_Q}{V} \exp(F_{\text{внутр}}/\tau), \quad (3а)$$

где свободная энергия внутренних степеней свободы связана с внутренней статистической суммой равенством

$$F_{\text{внутр}} = -\tau \ln Z_{\text{внутр}} \quad (3б)$$

Для целей, которые мы себе ставим в данной главе, переопределим понятие внутренних степеней свободы так, чтобы включить спиновое вырождение $2I + 1$ в выражение для внутренней статистической суммы.

или, вводя обозначение $p_0 \equiv (\tau/V_Q) \exp(\epsilon/\tau)$,

$$f = \frac{p}{p_0 + p}, \quad (6)$$

где p_0 не зависит от давления, но зависит от температуры. Кривая, описываемая (6), называется *изотермой адсорбции Ленгмюра* (рис. 21.2). Она была получена для описания адсорбции газов на поверхности твердых тел. При низких давлениях доля адсорбированных атомов прямо пропорциональна давлению, а при высоких давлениях, когда $p \gg p_0$, наступает насыщение, так как в этом случае большинство узлов оказывается занятым.

Соотношение (6) можно использовать для того, чтобы выразить долю занятых узлов через концентрацию атомов в газовой или жидкой фазе:

$$f = \frac{c}{c_0 + c}; \quad c_0 \equiv \frac{\exp(\epsilon/\tau)}{V_Q}, \quad (7)$$

где c_0 — константа, не зависящая от концентрации.

Соотношение (7) тесно связано с уравнением Михаэлиса — Ментена, применяемым в биохимической кинетике [106, 107].

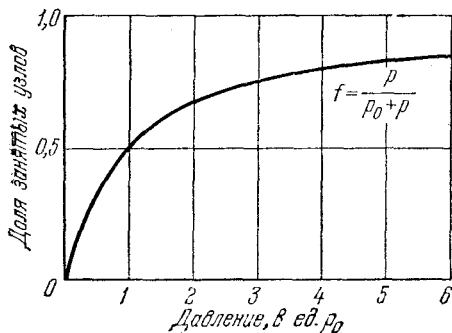
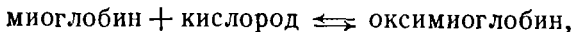


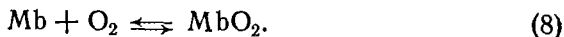
Рис. 21.2. Реакция атомов с адсорбирующими узлами в соответствии с изотермой адсорбции Ленгмюра.

Адсорбция кислорода

Соотношения (6) и (7) описывают важные химические и биологические процессы [112, 113]. В качестве хорошего примера биохимической реакции укажем на реакцию



или в других обозначениях



Миоглобин представляет собой один из очень важных белков. Структура его молекулы известна, а молекулярный вес равен 17 000. Для наших целей нам нужно знать лишь, что каждая молекула Mb может присоединять одну молекулу кислорода в форме молекулярного кислорода. Реакция (8) изучается в водном растворе.

Нас интересует доля молекул миоглобина, присоединивших молекулу кислорода. Обозначим через $[Mb]$ концентрацию миоглобина, через $[O_2]$ — концентрацию кислорода и через $[MbO_2]$ — концентрацию оксимиоглобина. Тогда для искомой доли молекул можно написать:

$$f = \frac{[MbO_2]}{[MbO_2] + [Mb]},$$

или

$$f = \frac{1}{\frac{[Mb]}{[MbO_2]} + 1} = \frac{[O_2]}{\frac{[Mb][O_2]}{[MbO_2]} + [O_2]}. \quad (9)$$

Это выражение (как и (7)) имеет форму $f = c/(c_0 + c)$, где теперь c — концентрация молекул кислорода в водном растворе. Заметим, что член

$$\frac{[Mb][O_2]}{[MbO_2]},$$

который выступает в роли c_0 , образован множителями, являющимися переменными величинами. Возможно, поэтому, что в данной конкретной комбинации он действительно не зависит от давления, а зависит только от температуры. Далее мы увидим, что этот результат соответствует частному случаю закона действующих масс.

Зависимости долей молекул Mb , присоединивших кисло-

род, от концентрации для различных температур показаны на рис. 21.3. На рис. 21.4 сравниваются кривые насыщения кислородом для миоглобина и гемоглобина (гемоглобин — компонента крови, переносящая кислород; он состоит из четырех молекулярных единиц, каждая из которых почти идентична молекулярной цепочке миоглобина и способна присоединять одну кислородную молекулу). Классическая работа по адсорбции кислорода гемоглобином была выполнена Христианом Бором [111],

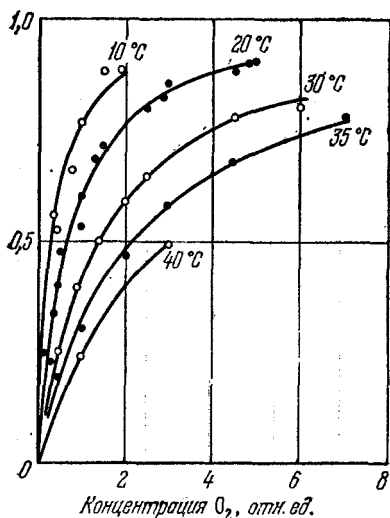


Рис. 21.3. Реакция молекулы миоглобина Mb с кислородом может рассматриваться как пример адсорбции молекулы O_2 каким-либо узлом большой молекулы миоглобина [108].

По оси ординат отложена функция $f = \frac{[MbO_2]}{[Mb] + [MbO_2]}$. Результаты очень хорошо согласуются с изотермой Ленгмюра. Каждая молекула миоглобина может адсорбировать одну молекулу O_2 . Полученные кривые показывают зависимость доли миоглобина, содержащего адсорбированный O_2 , от парциального давления O_2 . Кривые построены для раствора миоглобина человека. Миоглобин содержится в мышцах; он, в частности, определяет цвет мяса.

отцом Нильса Бора. Кривая насыщения кислородом для гемоглобина Mb указывает на более медленное нарастание при низких давлениях, т. е. свидетельствует о том, что энергия связи O₂ с молекулой Mb ниже, чем с Mb. При более высоких давлениях кислорода кривая для Mb имеет участок с вогнутостью; это никогда не наблюдается для Mb и играет важную физиологическую роль для человека.

Задача 21.1. Адсорбция O₂ на Mb и Mb. Показать, что если четыре узла на молекуле Mb, адсорбирующие кислород, не взаимодействуют друг с другом, то кривая насыщения должна быть такой же, как и для Mb.

Задача 21.2. Термическая ионизация водорода. Рассмотрим образование атомарного водорода в реакции $e + H^+ \rightleftharpoons H$, где e — электрон, как адсорбцию электрона протоном H⁺. Показать, что равновесные концентрации реагирующих компонент удовлетворяют соотношению

$$\frac{[e][H^+]}{[H]} = \frac{\exp(-\theta/\tau)}{V_Q}, \quad (10)$$

где θ — энергия, необходимая для ионизации атомарного водорода, квантовый объем V_Q относится к электрону

$$V_Q = \left(\frac{2\pi h^2}{m\tau}\right)^{3/2} \quad (11)$$

и m — масса электрона. Здесь мы пренебрегаем спинами частиц, но это предположение не влияет на окончательный результат.

Если все электроны и протоны появляются в результате ионизации водородных атомов, то концентрации протонов и электронов одинаковы, т. е.

$$[e] = [H]^{1/2} V_Q^{-1/2} \exp(-\theta/2\tau). \quad (12)$$

(Аналогичная задача возникает в физике полупроводников в связи с термической ионизацией атомов примеси, которые служат донорами электронов.) Отметим следующие особенности приведенного соотношения.

а. Экспонента содержит $1/2\theta$, а не θ , откуда следует, что мы здесь имеем дело не с задачей о простом учете фактора Больцмана (θ — энергия ионизации).

б. Концентрация электронов пропорциональна корню квадратному из концентрации атомов водорода.

в. Соотношение (10) указывает на то, что при добавлении избыточных электронов в систему концентрация протонов уменьшается.

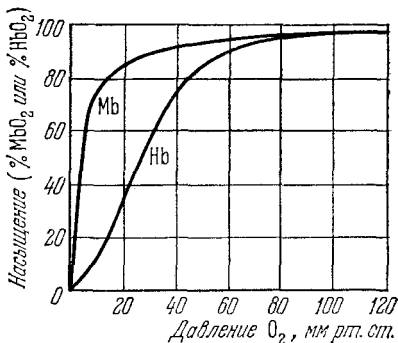
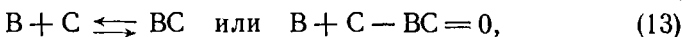


Рис. 21.4. Кривая насыщения O₂, адсорбируемого молекулами миоглобина (Mb) и гемоглобина (Hb) в водном растворе [109].

По оси абсцисс отложено парциальное давление O₂, по оси ординат — доля молекул Mb, содержащих одну связанную молекулу O₂ или долю гемоглобиновых цепочек с одной связанной молекулой O₂. Концентрация кислорода в гемоглобине изменяется весьма сильно в интервале давлений от артериального до венозного, и, очевидно, последнее обстоятельство играет важную физиологическую роль. Кривая для миоглобина имеет форму, предсказанную для реакции $Mb + O_2 \rightleftharpoons MbO_2$, кривая для гемоглобина — другую форму, возможно, из-за взаимодействия молекул O₂, связанных с четырьмя цепочками молекулы Hb (другое объяснение см. в [110]).

Общая теория равновесия в реакциях

Мы успешно исследовали реакции, которые можно записать в виде химических уравнений типа



где молекулы веществ B и C находятся в равновесии с BC . Теперь нам нужно рассмотреть сложные реакции с большим числом реагирующих компонент, и для этого следует развить более общую теорию.

В общем виде уравнение химической реакции можно записать в виде

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_l A_l = 0, \quad (14)$$

или

$$\sum_j \nu_j A_j = 0, \quad (15)$$

где A_j — химическое вещество, а ν_j — коэффициенты при химических компонентах в уравнении реакции. Для реакции (13) имеем

$$A_1 = B; \quad A_2 = C; \quad A_3 = BC; \quad \nu_1 = 1; \quad \nu_2 = 1; \quad \nu_3 = -1. \quad (16)$$

Рассмотрение химического равновесия обычно проводится для реакций при постоянных давлении и температуре. Мы знаем, что при этих условиях термодинамический потенциал в равновесии

$$G = U - \tau\sigma + pV \quad (17)$$

минимален по отношению к изменению концентраций реагентов (см. гл. 19). Согласно (19.4) прирост термодинамического потенциала равен

$$dG = -\sigma d\tau + V dp + \sum_j \mu_j dN_j, \quad (18)$$

где в соответствии с определением (5.13) μ_j — химический потенциал j -го вещества.

При постоянных давлении и температуре $dp = 0$ и $d\tau = 0$. Тогда (18) сводится к соотношению

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j. \quad (19)$$

Как мы видим, изменение термодинамического потенциала при реакции тесно связано с химическими потенциалами реагентов. В равновесии это изменение должно равняться нулю.

Изменение dN_j числа молекул j -го вещества пропорционально коэффициенту ν_j в химическом уравнении $\sum \nu_j A_j = 0$. Можно записать dN_j в виде

$$dN_j = \nu_j d\hat{N}, \quad (20)$$

где $d\hat{N}$ — приращение числа случаев осуществления реакции. Следовательно, (19) можно записать следующим образом:

$$dG = \left(\sum_j \nu_j \mu_j \right) d\hat{N}. \quad (21)$$

В равновесии при постоянных температуре и давлении $dG = 0$ и, значит,

$$\boxed{\sum_j \nu_j \mu_j = 0.} \quad (22)$$

Таково общее условие равновесия при превращении вещества при постоянных давлении и температуре.

Равновесие для идеальных газов. Закон действующих масс

Предполагая, что каждое реагирующее вещество является идеальным газом, мы получим простую и очень полезную форму общего условия равновесия $\sum \nu_j \mu_j = 0$, причем газ не обязательно должен быть одноатомным. Тогда химический потенциал j -го реагента определяется из (3а) соотношением

$$\exp(\mu_j/\tau) = \frac{N_j}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_j\tau} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{F_{j, \text{внутр}}}{\tau} \right), \quad (23)$$

где $F_{j, \text{внутр}}$ — внутренняя свободная энергия молекулы j -го вещества. Во внутренние возбуждения входят колебания, вращения, электронные возбуждения и все возбуждения, связанные с ориентацией ядер.

Пусть

$$c_j \equiv N_j/V \quad (24)$$

обозначает концентрацию молекул j -го вещества. Прологарифмировав обе части (23), умножив результат на τ , получим химический потенциал j -го вещества

$$\mu_j = \tau \ln c_j + 3/2\tau \ln \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_j\tau} \right) + F_{j, \text{внутр}}. \quad (25)$$

Это соотношение для химического потенциала представляется в виде суммы слагаемого, содержащего логарифм концентрации, и слагаемого, зависящего только от температуры:

$$\mu_j = \tau \ln c_j + \tau \chi_j(\tau), \quad (26)$$

где по определению

$$\chi_j(\tau) \equiv 3/2 \ln \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_j\tau} \right) + \frac{F_{j, \text{внутр}}}{\tau}. \quad (27)$$

Отметим, что внутренняя свободная энергия входит как слагаемое в химический потенциал j -го реагента.

Условие равновесия $\sum \nu_j \mu_j = 0$ принимает теперь вид

$$\sum \nu_j \mu_j = \tau \sum (\nu_j \ln c_j + \nu_j \chi_j) = 0, \quad (28)$$

или

$$\sum \ln c_j^{\nu_j} = - \sum \nu_j \chi_j. \quad (29)$$

Подставив обе стороны равенства (29) в показатель экспоненты, получаем

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = \exp(-\sum \nu_j \chi_j). \quad (30)$$

Определим константу равновесия следующим образом:

$$K_c(\tau) \equiv \exp(-\sum \nu_j \chi_j). \quad (31)$$

Индекс «с» в K_c связан с наличием концентрации c_j в левой части соотношения (30); позже мы введем еще константу равновесия K_p , выраженную через парциальные давления химических компонент. Объединив (30) и (31), получаем

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = K_c(\tau). \quad (32)$$

Этот важный результат известен как *закон действующих масс*. Он указывает на то, что это произведение концентраций является функцией только температуры. Как мы видим, изменение концентрации любого одного реагента вызовет изменение концентрации одного или нескольких других реагентов.

Пример. Равновесие атомарного и молекулярного водорода. Для реакции диссоциации молекулярного водорода на атомарный водород $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} = 0$, закон действующих масс (32) имеет вид

$$[\text{H}_2] [\text{H}]^{-2} = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}]^2} = K_c(\tau), \quad (33)$$

где $[\text{H}_2]$ — концентрация молекулярного водорода, $[\text{H}]$ — концентрация атомарного водорода. Отсюда следует, что

$$[\text{H}] = \frac{[\text{H}_2]^{1/2}}{K_c^{1/2}}. \quad (34)$$

Иными словами, концентрация атомарного водорода при данной температуре пропорциональна корню квадратному из концентрации молекулярного водорода. Этот результат сходен с результатом (12), полученным в задаче 21.2.

Изменения стандартной свободной энергии

Химики нашли очень удобную форму для выражения равновесных констант реакций через изменения стандартной свободной энергии. Обсуждаемые в этом разделе понятия могут ока-

заться полезными для понимания химической и биохимической литературы.

Мы записали химический потенциал j -й компоненты в виде (см. (26))

$$\mu_j = \tau \ln c_j + \tau \chi_j(\tau), \quad (35)$$

где χ_j определяется посредством (27). Последнее соотношение можно также переписать в форме

$$\mu_j = \mu_j^0 + \tau \ln c_j, \quad (36)$$

где

$$\mu_j^0 \equiv \tau \chi_j(\tau). \quad (37)$$

Определение (36) таково, что μ_j равно μ_j^0 , когда концентрация c_j равна единице. Можно считать, что в μ_j^0 входят части химического потенциала, не зависящие от концентрации. Такие вклады связаны со структурой молекулы j -го вещества.

Величину μ_j^0 можно назвать *стандартным химическим потенциалом*, стандартизованным в том смысле, что он представляет собой химический потенциал j -го вещества при единичной концентрации. Приводимые в обычных таблицах значения часто относятся к концентрации, равной одному молю на литр.

Константу равновесия в (31) можно выразить через стандартный химический потенциал: в этом состоит одно из преимуществ введения μ_j^0 . С помощью (31) получаем

$$K_c(\tau) \equiv \exp\left(-\sum \nu_j \chi_j\right) = \exp\left(-\sum \nu_j \mu_j^0 / \tau\right) = \exp\left(-\Delta\mu^0 / \tau\right), \quad (38)$$

где

$$\Delta\mu^0 \equiv \sum \nu_j \mu_j^0 \quad (39)$$

называется изменением стандартного химического потенциала в реакции *).

Задача 21.3. *Теплота реакции и соотношение Вант-Гоффа.* Мы определили $d\hat{N}$ так, что $dN_j = \nu_j d\hat{N}$.

а. Показать, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \hat{N}}\right)_{\tau, p} = \frac{\partial G}{\partial \hat{N}} - \tau \frac{\partial}{\partial \hat{N}} \frac{\partial G}{\partial \tau} = -\tau \sum \nu_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \tau}\right)_p, \quad (40)$$

где $H \equiv U + pV$ — тепловая функция, введенная в гл. 19.

Величина, стоящая слева, называется *теплотой реакции*. Это количество тепла, получаемое системой при $\Delta\hat{N} = 1$ в ходе обратимого изменения при постоянных температуре и давлении. ($\Delta\hat{N} = 1$ означает, что химическая реакция происходит только один раз; $\Delta\hat{N}$ определено (20).)

*) Значения, приводимые в химических таблицах, можно назвать изменениями стандартной свободной энергии.

б. Показать, что для идеального газа закон действующих масс можно записать в виде

$$\prod_j p_j^{\nu_j} = K_p(\tau), \quad (41)$$

где p_j — парциальное давление j -го реагента, а $K_p(\tau)$ зависит только от температуры, но не так, как функция $K_c(\tau)$ в (31).

в. Показать, что теплота реакции удовлетворяет равенству

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \hat{N}} \right)_{\tau, p} = \tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \ln K_p(\tau) \right)_p. \quad (42)$$

Это соотношение называется *законом Вант-Гоффа*. Он связывает теплоту реакции с константой равновесия K_p . Интегральная форма соотношения (42) часто используется для экспериментального определения $K_p(\tau)$ путем измерения теплоты реакции и экстраполяции полученных величин на соответствующий температурный интервал.

**СИСТЕМЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ.
РАБОТА И ЭНЕРГИЯ**

Одно из наиболее интересных физических приложений статистической термодинамики касается изменений, происходящих в системе при ее помещении в электрическое и магнитное поля *). В самой этой задаче не возникают особые трудности, но прежде всего нужно иметь соответствующее выражение для работы, совершаемой над системой приложенным полем. Существуют,

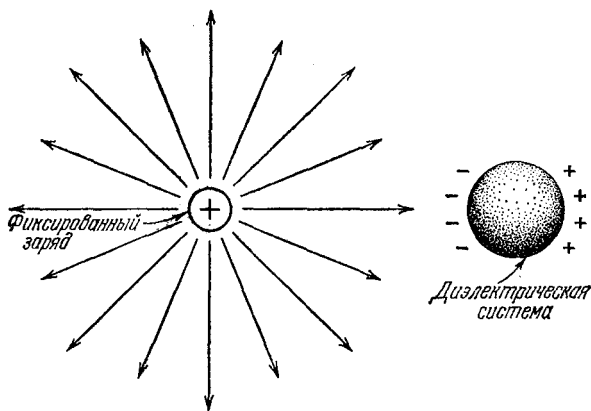


Рис. 22.1. Поляризация диэлектрической системы путем внесения ее в поле фиксированного электрического заряда.

Система перемещается из бесконечности в поле, создаваемое фиксированным зарядом

однако, два различных способа наложения поля, и каждый из них приводит к своему выражению для работы, совершаемой над системой, причем оба способа одинаково важны. Один из них мы назовем *способом А*, другой — *способом Б*. Различие между ними связано с тем, какая часть энергии поля рассматривается как часть системы. Главная задача настоящей главы состоит в рассмотрении обоих случаев при наложении электрического поля. В гл. 23 мы используем полученные результаты для обсуждения экспериментов в магнитных полях.

*) При чтении данной главы целесообразно познакомиться со статьями [116, 117].

Мы обсудим два различных способа поляризации диэлектрической системы электрическим полем [8, 114]: при способе *A* система поляризуется путем внесения ее в поле фиксированного заряда (рис. 22.1), при способе *B* — путем приложения постоянного напряжения к пластинам конденсатора, внутри которого находится рассматриваемая система (рис. 22.2).

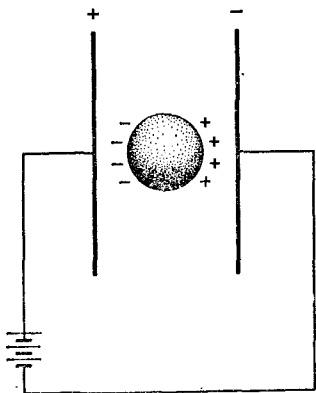


Рис. 22.2 Поляризация диэлектрической системы путем зарядки пластин конденсатора.

рассмотрим нейтральную молекулу (или совокупность молекул), расположенную в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} . Представим дипольный момент молекулы в виде двух разноименных зарядов $\pm q$, расположенных на расстоянии R друг от друга (рис. 22.3). Дипольный момент может быть либо собственным, либо индуцированным электрическим полем, либо может являться комбинацией того и другого. Суммарная сила, действующая на молекулу со стороны приложенного электрического поля, равна разности сил, действующих на противоположные концы молекулы, т. е.

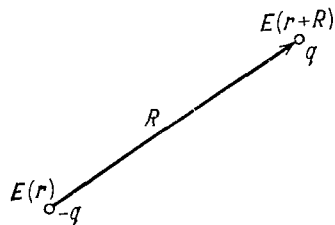


Рис. 22.3. К определению силы, действующей на диполь.

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = q \{ \mathbf{E}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) - \mathbf{E}(\mathbf{r}) \}. \quad (1)$$

Дипольный момент молекулы \mathbf{p} определяется как

$$\mathbf{p} = q\mathbf{R}. \quad (2)$$

Разложим выражение (1) в ряд. Главный член разложения x -компоненты силы равен

$$\begin{aligned} F_x(\mathbf{r}) &= q \{ E_x(\mathbf{r} + \mathbf{R}) - E_x(\mathbf{r}) \} = \\ &= q \left\{ R_x \frac{\partial E_x}{\partial x} + R_y \frac{\partial E_x}{\partial y} + R_z \frac{\partial E_x}{\partial z} \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно уравнению Максвелла в статическом поле $\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$ и, следовательно,

$$\frac{\partial E_x}{\partial y} = \frac{\partial E_y}{\partial x}; \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{\partial E_z}{\partial x}. \quad (4)$$

Таким образом, x -компоненту силы, действующей на молекулу, можно записать в виде

$$F_x(\mathbf{r}) = q \left\{ R_x \frac{\partial E_x}{\partial x} + R_y \frac{\partial E_y}{\partial x} + R_z \frac{\partial E_z}{\partial x} \right\}, \quad (5)$$

откуда

$$F_x(\mathbf{r}) = qR \frac{\partial E}{\partial x} = p \frac{\partial E}{\partial x}. \quad (6)$$

В выражение для силы входит дипольный момент и градиент электрического поля.

Такова сила, действующая на молекулу со стороны приложенного электрического поля. В этом воображаемом эксперименте мы можем представить себе такую же по величине, но

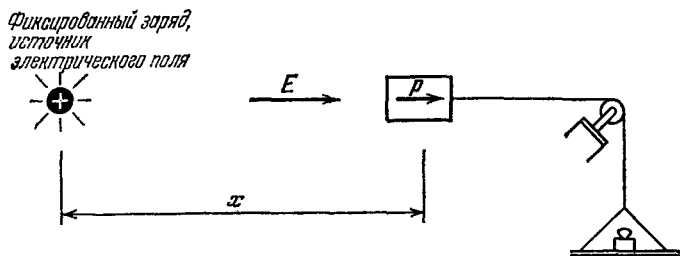


Рис. 22.4. К определению работы, совершаемой над диполем.

Диполь притягивается фиксированным зарядом и движется по направлению к нему. Работа, совершаемая над диполем подвешенным грузом, равна

$$W_A = - \int_0^{E_1} p dE.$$

противоположно направленную силу, а именно, силу, которую нужно приложить к диполю, чтобы удерживать его в состоянии покоя в точке \mathbf{r} или квазистатически переместить из бесконечности в \mathbf{r} . Посредством этой силы

$$\mathbf{F}' = -\mathbf{F}, \quad (7)$$

$$F'_x = -p \frac{\partial E}{\partial x} \quad (8)$$

внешнее механическое устройство (например, груз на рис. 22.4) совершает работу над диполем или же диполь совершает работу над ним.

Работа, совершаемая при перемещении диполя в электрическом поле

Работа, совершаемая внешним устройством при перемещении диполя из бесконечности в точку r_1 во внешнем электрическом поле, определяет работу W_A в способе *A*. Эта работа равна интегралу от произведения силы F' на элемент перемещения dr :

$$W_A = \int_{\infty}^{r_1} \mathbf{F}' dr = \int_{\infty}^{r_1} (F'_x dx + F'_y dy + F'_z dz). \quad (9)$$

Используя для F'_x выражение (8) (и аналогичные соотношения для F'_y и F'_z), получаем для работы, совершаемой над диполем:

$$W_A = - \int_{\infty}^{r_1} p \left(\frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy + \frac{\partial E}{\partial z} dz \right) = - \int_0^{E_1} p dE, \quad (10)$$

где 0 — напряженность электрического поля на бесконечности, а E_1 — его напряженность в точке r_1 . Такова работа в способе *A*.

Работа, совершаемая при поляризации диполя в нулевом поле

Поставим теперь другой вопрос: какую работу нужно совершить, чтобы поляризовать диполь в нулевом внешнем электрическом поле? Это работа, совершаемая в способе *B*. Можно представить себе не прямой процесс, позволяющий осуществить такую поляризацию. В этом процессе работа, совершаемая над диполем, целиком переходит в его внутреннюю энергию (в данном случае энергия взаимодействия с внешним полем равна нулю, так как внешнее поле равно нулю). Вычисление работы производится путем рассмотрения обратимого процесса, состоящего из следующих этапов:

a) молекула переносится из бесконечности в точку r_1 в поле внешнего заряда; *б)* дипольный момент p_1 , существующий, когда молекула находится в r_1 , жестко фиксируется при этом значении p_1 ; *в)* фиксированный дипольный момент p_1 перемещается из r_1 в бесконечность, где электрическое поле равно нулю.

Мы начинаем процесс в нулевом электрическом поле с собственным дипольным моментом p_0 (который может равняться нулю) и заканчиваем процесс с дипольным моментом p_1 также в нулевом поле. Какова суммарная работа, совершаемая над диполем в таком процессе?

На этапе *a)* совершаемая работа равна работе W_A , определяемой (10). На этапе *б)* никакой работы не совершается. На

этапе *в*) совершается работа при перемещении диполя из поля E_1 в нулевое поле. Эту работу можно найти с помощью (10), приравняв p фиксированному дипольному моменту p_1 :

$$-\int_{E_1}^0 p_1 dE = -p_1 \int_{E_1}^0 dE = p_1 E_1. \quad (11)$$

Нижний и верхний пределы интегрирования соответствуют изменению электрического поля при перемещении из r_1 в бесконечность.

Пусть W_B — суммарная работа, совершаемая над диполем в ходе всех последовательных этапов *а*), *б*), *в*):

$$W_B = W_A + 0 + p_1 E_1 = -\int_0^{E_1} p dE + p_1 E_1. \quad (12)$$

Этот результат легко упростить с помощью следующих двух соотношений:

$$d(pE) \equiv p dE + E dp \quad (13)$$

и

$$p_1 E_1 \equiv \int_0^{p_1 E_1} d(pE) = \int_0^{E_1} p dE + \int_{p_0}^{p_1} E dp. \quad (14)$$

Тогда (12) принимает вид

$$W_B = -\int_0^{E_1} p dE + \int_0^{E_1} p dE + \int_{p_0}^{p_1} E dp,$$

откуда

$$\boxed{W_B = \int_{p_0}^{p_1} E dp.} \quad (15)$$

Такова работа, совершаемая при изменении дипольного момента от p_0 до p_1 в нулевом электрическом поле. Это работа, которая совершается над диполем *способом Б*. Отметим, что хотя в приведенной схеме мы оперируем понятиями поляризационного процесса в нулевом электрическом поле, выражение для работы содержит электрическое поле, с помощью которого достигается желаемая поляризация.

Связь между W_A , W_B и p_1 , E_1 дается соотношением (12) и иллюстрируется рис. 22.5. Мы видим, что в соответствии с данными нами определениями W_A и W_B измеряют работу, совершаемую в ходе двух различных процессов.

Пример. Собственный электрический дипольный момент. Предположим, что молекула не имеет индуцированного момента, а обладает только собственным электрическим моментом p_0 . Тогда работа, совершаемая при перемещении молекулы из бесконечности в r_1 , равна

$$W_A = - \int_0^{E_1} p_0 dE = - p_0 E_1 \quad (16)$$

Работа, затрачиваемая на поляризацию в нулевом электрическом поле, равна

$$W_B = \int_{p_0}^{p_1} E dp = 0 \quad (17)$$

поскольку $p_1 = p_0$.

Мы видим, что над собственным моментом не совершается никакой «внутренней механической работы», так как его величина не меняется на этапах а), б), в). Работа $W_A = -p_0 E_1$ является просто энергией взаимодействия собственного момента с полем.

Пример. Индуцированный дипольный момент. Допустим, что молекула не обладает собственным моментом, но имеет индуцированный электрический дипольный момент, который связан с внешним электрическим полем соотношением

$$p = \alpha E \quad (18)$$

где α — поляризуемость. Записывая момент в виде (18), мы предполагаем, что молекула изотропна, т. е. величина и направление индуцированного дипольного момента не зависят от угла между E

и осями молекулы. Если допустить, что заряды $\pm q$ связаны в диполе силами, подчиняющимися закону Гука, то α не будет зависеть от E . Согласно (10) работа по перемещению молекулы из бесконечности в r равна

$$W_A = - \int_0^{E_1} p dE = - \int_0^{E_1} \alpha E dE = - 1/2 \alpha E_1^2 \quad (19)$$

Для работы, затрачиваемой на поляризацию молекулы в нулевом электрическом поле, имеем в соответствии с (15)

$$W_B = \int_0^{p_1} E dp = \frac{1}{\alpha} \int_0^{p_1} r dp = \frac{1}{2\alpha} p_1^2 \quad (20)$$

Так как $p_1 = \alpha E_1$, то мы можем записать W_A в виде

$$W_A = - 1/2 p_1 E_1 = - \frac{1}{2\alpha} p_1^2$$

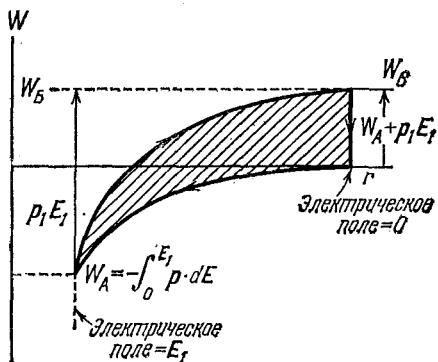


Рис. 22.5. Соотношение между W_A и W_B для поляризуемой молекулы.

что отличается от результата для W_B . Можно представлять себе W_A как сумму работы на поляризацию $W_B = \frac{1}{2\alpha} p_1^2$ и энергии взаимодействия $-p_1 E_1$ индуцированного дипольного момента p_1 с полем E_1 .

Связь W_A и W_B с энергией

В соответствии со способом, которым осуществляется работа, совершаемая в электрическом поле, термодинамическое тождество (см. гл. 7) для обратимого процесса может иметь две разные формы. Если работа совершается путем перемещения диполя в поле фиксированного заряда (*способ А*), то с учетом (10) для W_A имеем

$$\boxed{dU_A = \tau d\sigma + \mu dN - p dE.} \quad (21)$$

Если же работа совершается посредством поляризации диполя в нулевом электрическом поле (*способ Б*), то используя (15) для W_B , получаем

$$\boxed{dU_B = \tau d\sigma + \mu dN + E dp.} \quad (22)$$

Различным выражениям для изменения энергии должен соответствовать и различный смысл энергии системы. Энергия, естественно, зависит от того, что включено в определение системы, и именно в этом причина различия между найденными величинами. Мы видим из (12), что в способе *А* энергия взаимодействия, равная $-p_1 E_1$, считается частью энергии системы. В способе *Б* энергия взаимодействия не включается в энергию системы, а связана с внешним устройством, которое совершает работу над системой. В Приложении VI мы покажем, что при теоретических расчетах удобнее работать с U_A .

Если энтропия и число частиц постоянны, то

$$dU_A = -p dE, \quad (23)$$

$$dU_B = E dp. \quad (24)$$

Поляризационные энергии U_A и U_B индуцированного электрического дипольного момента в зависимости от величины последнего приведены на рис. 22.6.

В гл. 18 мы показали, что изменение свободной энергии $F = U - \tau\sigma$ определяет работу, совершаемую над системой с постоянным числом частиц при обратимом изменении с постоянной температурой. В соответствии с (21) дифференциал функции

$$F_A \equiv U_A - \tau\sigma \quad (25)$$

равен

$$dF_A = dU_A - \tau d\sigma - \sigma d\tau = \mu dN - p dE - \sigma d\tau; \quad (26)$$

отсюда при постоянных τ и N имеем

$$dF_A = -p dE. \quad (27)$$

Таким образом, работа, совершаемая над диполем в электрическом поле в процессе A при постоянных τ и N , равна изменению F_A .

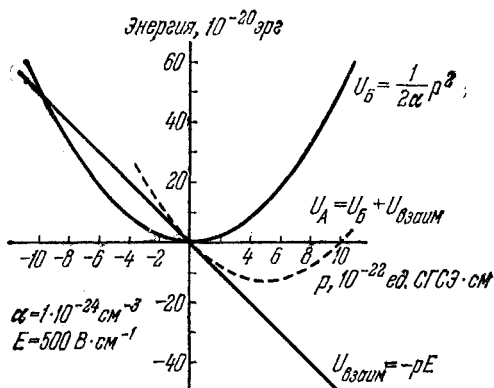


Рис. 22.6. Зависимости поляризационных энергий U_A , U_B и энергии взаимодействия $U_{\text{взаим}} = -pE$ от величины индуцированного дипольного момента для системы с постоянной энтропией.

Энергия взаимодействия рассчитана для $E = 500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, а p рассматривается как изменяющийся параметр. Минимум кривой $U_A = U_B + U_{\text{взаим}}$ определяет равновесное значение дипольного момента, которое для выбранного E равно $p = 5 \cdot 10^{22}$ ед. СГСЭ·см.

Свободная энергия F_B определяется как

$$F_B \equiv U_B - \tau \sigma, \quad (28)$$

а ее дифференциал равен (см. (22))

$$dF_B = dU_B - \tau d\sigma - \sigma d\tau = \mu dN + E dp - \sigma d\tau. \quad (29)$$

При постоянных τ и N имеем

$$dF_B = E dp, \quad (30)$$

т. е. изменение F_B равно работе, совершаемой в процессе B .

Из (27) получаем полезное соотношение для случая, когда p параллельно E :

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial E} \right)_{\tau, N} = -p. \quad (31)$$

Полагая теперь, что F_A относится к единичному объему и диф-

ференцируя еще по E , находим

$$\left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial E^2}\right)_{\tau, N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{\tau, N} = -\chi. \quad (32)$$

Здесь P — дипольный момент единицы объема, или *поляризация*, а χ — *диэлектрическая восприимчивость*.

Измерение W_A

Можно измерить частоту фотона, испущенного системой в нулевом электрическом поле при переходе из состояния l в состояние l' :

$$\hbar\omega(0) = \varepsilon_l(0) - \varepsilon_{l'}(0), \quad (33)$$

где аргументы энергии ε и частоты ω указывают на то, что напряженность приложенного электрического поля равна нулю. Результаты спектроскопических экспериментов можно использовать для определения энергии отдельных состояний относительно выбранного начала отсчета.

Энергии состояний l и l' зависят от напряженности электрического поля. Энергия фотона также зависит от него, так как

$$\hbar\omega(E) = \varepsilon_l(E) - \varepsilon_{l'}(E) \quad (34)$$

отлично от $\hbar\omega(0)$ в результате наложения электрического поля. Зависимость частоты спектральной линии от напряженности статического электрического поля называется эффектом Штарка. Энергии $\varepsilon_l(E)$ можно определять спектроскопическими методами так же, как и $\varepsilon_l(0)$.

Предположим, что система в состоянии l обратимо перемещается из бесконечности в точку с напряженностью электрического поля E . Работа, совершаемая над системой при таком перемещении, равна

$$W_A = \varepsilon_l(E) - \varepsilon_l(0) = \Delta U_A. \quad (35)$$

Это перемещение определяет W_A . При этом процессе изменения энтропии не происходит, так как система все время остается в состоянии l и, следовательно, совершаемая над ней работа равна изменению энергии ΔU_A . Связь между U_A и U_B в рамках квантовой теории дается в Приложении VI.

Измерение W_B

Как можно измерить W_B , определенную как поляризационную энергию в отсутствие электрического поля? Такое измерение можно осуществить в опыте с конденсатором.

Рассмотрим изменение энергии в процессе, при котором диэлектрическая система находится между пластинами конденса-

тора. Будем обратимо заряжать пластины конденсатора при помощи внешнего источника напряжения V ; тогда $E = V/L$, где L — расстояние между параллельными пластинами конденсатора (рис. 22.7).

Работа, совершаемая источником при зарядке пластин до данного напряжения V , больше при наличии между пластинами диэлектрика, чем в его отсутствие. Мы сейчас покажем, что разница между ними равна W_B .

Пусть Q — заряд на положительной пластине конденсатора, когда напряжение равно V . В присутствии диэлектрической системы между пластинами заряд на положительной пластине возрастает от Q до $Q + Q'$, заряд на отрицательной пластине равен при этом $-(Q + Q')$. Для добавочного заряда Q' , индуцируемого на пластинах диполем с моментом \mathcal{P}_1 , имеем *)

$$|Q'| = \frac{|\mathcal{P}_1|}{L}, \quad (36)$$

если считать, что направление \mathcal{P}_1 нормально к пластинам. Добавочный заряд создает на пластинах дипольный момент, равный по величине, но противоположный по направлению моменту \mathcal{P}_1 ; из-за этого индуцированного дипольного момента конденсатор экранирует поле исходного диполя в точках вне конденсатора.

Работа, совершаемая внешним источником напряжения при обратимой зарядке «пустого» конденсатора, равна

$$W(\text{пуст}) = \int_0^Q V dQ = L \int_0^Q E(Q) dQ = \int_0^{QL} E d(QL). \quad (37)$$

Рассмотрим теперь конденсатор, между пластинами которого помещен диэлектрик. При наличии собственного дипольного момента диэлектрика, скажем, \mathcal{P}_0 , нижний предел в приведенном ниже интеграле, определяющем совершаемую при зарядке работу, равен \mathcal{P}_0 . Для работы, совершаемой при сообщении конденсатору заряда $Q + Q' = Q + \mathcal{P}_1/L$, имеем

$$W = L \int_{\mathcal{P}_0/L}^{Q + \mathcal{P}_1/L} E(Q) dQ = \int_{\mathcal{P}_0}^{QL + \mathcal{P}_1} E d(QL). \quad (38)$$

*) Доказательства этого результата обсуждаются в [115].

Разность между (38) и (37) определяет работу, совершенную над диэлектриком при зарядке конденсатора:

$$\int_{\mathcal{P}_0}^{\mathcal{P}_1} E d(QL) = \int_{\mathcal{P}_0}^{\mathcal{P}_1} E d\mathcal{P}. \quad (39)$$

Это в точности совпадает с полученным выше результатом для \mathcal{W}_B (см. (15)). Таким образом, в эксперименте с конденсатором действительно измеряется \mathcal{W}_B , определенная как работа, совершаемая при поляризации системы в нулевом электрическом поле.

Задача 22.1. Зависимость поляризации от температуры вблизи абсолютного нуля.

а. Доказать, что для единицы объема вещества справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_\tau. \quad (40)$$

б. Вывести из одного только третьего закона термодинамики, что при $\tau = 0$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_E = 0. \quad (41)$$

Этот результат применим, например, для нахождения температурной зависимости спонтанной поляризации ферроэлектрического кристалла.

СИСТЕМЫ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ.
РАБОТА И ЭНЕРГИЯ

Выражения для работы, совершаемой внешним устройством над системой в магнитном поле, можно сразу получить из соответствующих результатов, приведенных в гл. 22 для систем в электрических полях (см. также [118, 119*]). Обозначим полный магнитный момент образца через \mathcal{M} . Нам остается только подставить в результаты гл. 22 магнитное поле \mathbf{H} вместо электрического поля \mathbf{E} и магнитный момент \mathcal{M} вместо электрического момента \mathbf{p} . Поляризация \mathbf{P} заменяется на намагниченность \mathbf{M} , причем обе величины определены как соответствующий момент единицы объема. (Отсутствие в физическом мире магнитных зарядов не приводит к каким-либо изменениям в нашем подходе к вычислению работы W_A .) Таким образом, по аналогии с (22.10) в способе A

$$W_A = - \int_0^{H_1} \mathcal{M} dH \quad (1)$$

представляет собой работу, которую следует совершить, чтобы переместить систему из поля с напряженностью 0 в поле \mathbf{H} , где \mathbf{H} — напряженность поля постоянного магнита, внешнего по отношению к системе.

Предполагается, что поле \mathbf{H} является полем в вакууме, создаваемым фиксированным внешним постоянным источником. Здесь нет необходимости различать \mathbf{B} и \mathbf{H} , так как в вакууме $\mathbf{B} = \mathbf{H}$. Исследователи, работающие в области магнетизма и физики твердого тела, обычно обозначают магнитное поле в вакууме через \mathbf{H} , и мы последуем их примеру. Определим W_B как работу, необходимую для намагничивания образца в отсутствие приложенного магнитного поля. По аналогии с (22.15) для способа B можно написать

$$W_B = \int_{\mathcal{M}_0}^{\mathcal{M}_1} \mathbf{H} d\mathcal{M}. \quad (2)$$

Термодинамическое тождество для магнитных систем имеет вид

$$\text{в способе А} \quad dU_A = \tau d\sigma + \mu dN - \mathcal{M} dH, \quad (3)$$

$$\text{в способе Б} \quad dU_B = \tau d\sigma + \mu dN + H d\mathcal{M}. \quad (4)$$

Эти соотношения связаны с (1) и (2) и подобны (22.21) и (22.22) (здесь μ — химический потенциал, а не магнитный момент).

Аналогия между магнитным и электрическим диполями определяет физический смысл \mathcal{W}_A . В гл. 22 мы показали также, что \mathcal{W}_B можно найти из работы, совершаемой при зарядке конденсатора. Нам теперь нужен магнитный аналог такого процесса, и мы покажем, что \mathcal{W}_B равна работе, совершаемой при намагничивании системы в соленоиде.

Определение работы \mathcal{W}_B

Ток i , протекающий по длинному «пустому» соленоиду, создает магнитное поле величиной

$$H = \frac{4\pi}{c} ni, \quad (5)$$

где n — число витков на единицу длины. Теперь равномерно заполним соленоид магнитным материалом. Если A — площадь поперечного сечения соленоида, то изменение намагниченности ΔM материала вызовет изменение потока, равное $4\pi A \Delta M$. Это изменение потока создает напряжение на концах соленоида, равное

$$V = -\frac{1}{c} 4\pi n l A \frac{dM}{dt}. \quad (6)$$

При длине соленоида l полное число витков составит nl . Ток i совершает работу, и при этом мощность равна *) $-iV$. Из (5) и (6) следует, что совершаемая источником тока работа равна

$$-i \int V dt = \frac{1}{c} 4\pi n i (lA) \Delta M = \Omega H \Delta M, \quad (7)$$

где $\Omega = lA$ — объем соленоида. Таким образом, работа намагничивания единицы объема материала равна $\int H dM$, что аналогично величине \mathcal{W}_B , определенной с помощью (2).

*) Движущийся против поля заряд Q совершает над внешним устройством работу $-QV$; при этом мощность равна $-(dQ/dt)V$ или, используя определение тока i , $-iV$.

Связь W_A с гамильтонианом *)

Собственные значения энергии в уравнении Шредингера с гамильтонианом

$$\mathcal{H}(H) = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu_s H \quad (8)$$

являются энергетическими уровнями системы, состоящей из одной частицы с зарядом q и спиновым магнитным моментом μ_s . Здесь \mathbf{A} — векторный потенциал магнитного поля \mathbf{H} , а \mathbf{p} — импульс частицы. В Приложении VI показано, что работа W_A равна среднему по ансамблю от $\mathcal{H}(H) - \mathcal{H}(0)$, т. е.

$$W_A = \langle \mathcal{H}(H) - \mathcal{H}(0) \rangle. \quad (9)$$

Это соотношение аналогично выражению (VI. 12), полученному для случая электрического поля. Способ A имеет большое значение при нахождении работы W_A , так как он позволяет установить ее прямую связь с изменением энергии системы, определенной с помощью обычного гамильтониана атомной системы.

Пусть свободная энергия при использовании способа A равна

$$F_A \equiv U_A - \tau \sigma; \quad (10)$$

тогда

$$dF_A = dU_A - \tau d\sigma - \sigma d\tau = \mu dN - \sigma d\tau - \mathcal{M} dH, \quad (11)$$

где для dU_A использовано соотношение (3). Свободную энергию F_A можно, учитывая обычное соотношение $F = -\tau \ln Z$, вычислить с помощью статистической суммы

$$Z(H) = \sum_i \exp(-\varepsilon_i(H)/\tau), \quad (12)$$

где $\varepsilon_i(H)$ — собственные значения энергии гамильтониана $\mathcal{H}(H)$.

Рассматривая единичный объем и переходя к скалярным величинам, получаем из (11)

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial H} \right)_{\tau, N} = -M, \quad \left(\frac{\partial^2 F_A}{\partial H^2} \right)_{\tau, N} = -\chi, \quad (13)$$

где M — намагниченность и χ — магнитная восприимчивость.

Задача 23.1. Зависимость энтропии от поля. Показать, что

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{\tau, N} = \left(\frac{\partial M}{\partial \tau} \right)_{H, N}. \quad (14)$$

Это соотношение позволяет найти зависимость энтропии от поля из температурной зависимости намагниченности.

*) Материал, приведенный в данной части настоящего раздела (см. соотношения (8)–(13)), изложен на том же уровне сложности, что и Приложение VI, и поэтому студенты младших курсов могут его пропустить.

Указание. Известно, что для единичного объема вещества

$$dF_A = \mu dN - \sigma d\tau - M dH \quad (15)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial \tau}\right)_{H, N} = -\sigma \quad \left(\frac{\partial F_A}{\partial H}\right)_{\tau, N} = -M. \quad (16)$$

Задача 23.2. Идеальный парамагнетик. Показать, что $(\partial U_B / \partial H)_{\tau, N} = 0$ для идеального парамагнетика, определяемого как вещество, намагниченность которого является функцией только H/τ .

Указание. Термодинамическое тождество имеет вид

$$dU_B = \tau d\sigma + \mu dN + H dM, \quad (17)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_{\tau, N} = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{\tau, N} + H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\tau, N}. \quad (18)$$

В задаче 23.1 мы показали, что $(\partial \sigma / \partial H)_{\tau, N} = (\partial M / \partial \tau)_{H, N}$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial H}\right)_{\tau, N} = \tau \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_{H, N} + H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\tau, N}. \quad (19)$$

Пример. Стабилизирующая энергия сверхпроводящего состояния. У многих металлов при низких температурах наблюдается переход из нормального состояния с конечной электропроводностью в сверхпроводящее состояние с бесконечной электропроводностью*). В свинце, например, сверхпроводящее состояние стабильно при температуре ниже 7,19 К, а при более высоких температурах стабильно нормальное состояние. Насколько мы можем судить по измерениям, проводимость в сверхпроводящем состоянии бесконечна: в одном из экспериментов время затухания тока в сверхпроводящем кольце оценивалось не менее чем в 100 000 лет.

Интересной термодинамической задачей является определение стабилизирующей энергии сверхпроводящего состояния по отношению к нормальному состоянию. Эту энергию можно определить прямыми измерениями теплоемкости обоих состояний в температурном интервале от нуля до температуры перехода T_K . Такие измерения возможны в обоих состояниях, так как образец можно вернуть в нормальное состояние путем наложения достаточно сильного магнитного поля. Для свинца поле в 800 Гс всегда разрушает сверхпроводящее состояние. Таким образом, теплоемкость ниже T_K измеряется для нормального металла в магнитном поле, а для сверхпроводника — в нулевом магнитном поле. Проинтегрировав данные относительно теплоемкости, мы получим разность энергий $U_n - U_s$, разность энтропий $\sigma_n - \sigma_s$ и разность свободных энергий $F_n - F_s$ для двух состояний. Назовем разность энергий при абсолютном нуле *стабилизирующей энергией* сверхпроводящего состояния, а разность свободных энергий при температуре τ — стабилизирующей свободной энергией**).

Стабилизирующую энергию и свободную энергию можно также получить просто из величины приложенного магнитного поля H_n , достаточного для разрушения сверхпроводящего состояния и перевода образца в нормальное состояние. Это связано с почти идеальным диамагнетизмом сверхпроводника (или, по крайней мере, обычного «мягкого» сверхпроводника, который здесь рассматривается). В соответствии с эффектом Мейснера магнитная индук-

*) Обзор свойств полупроводников приведен в гл. 11 книги [8].

**) При использовании данных относительно теплоемкости мы предполагаем, что термодинамические свойства нормального состояния слабо зависят от поля и, значит, $F_n(H) \approx F_n(0)$. Мы также используем равенство свободных энергий обеих фаз при критической температуре.

ция \mathbf{B} в сплошном сверхпроводнике равна нулю, так что он ведет себя как идеальное диамагнитное вещество с намагниченностью, определяемой соотношением

$$\mathbf{B} \equiv \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} = 0 \quad \text{или} \quad \mathbf{M} = -\mathbf{H}/4\pi. \quad (20)$$

Чтобы понять воздействие приложенного магнитного поля \mathbf{H}_a на переход из сверхпроводящего в нормальное состояние, проще всего рассмотреть работу, совершаемую над сверхпроводником при перемещении его из бесконечности (где приложенное поле равно нулю) в точку поля постоянного магнита

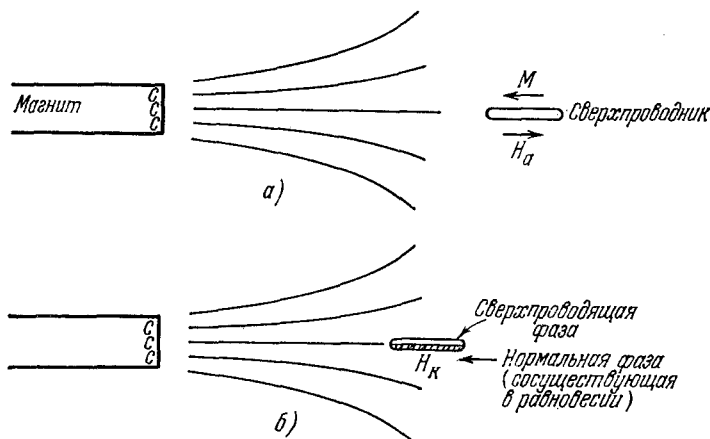


Рис. 23.1. К определению работы, совершаемой над сверхпроводником.

a — для сверхпроводника (если эффект Мейснера реализуется полностью) $\mathbf{B} = 0$, и он ведет себя так, как если бы его намагниченность \mathbf{M} равнялась $-\mathbf{H}_a/4\pi$; работа (в расчете на единицу объема), совершаемая над сверхпроводником при перемещении из бесконечности в точку, где напряженность поля постоянного магнита равна \mathbf{H}_a , определяется выражением

$$W = - \int \mathbf{M} d\mathbf{H}_a = \frac{1}{8\pi} H_a^2$$

b — когда приложенное поле достигает критического значения H_k , нормальное состояние может сосуществовать в равновесии со сверхпроводящим; при сосуществовании состояний плотности свободной энергии одинаковы: $F_n(\tau, H) = F_c(\tau, H)$.

с радиусом-вектором \mathbf{r} . Для определения этой работы удобно воспользоваться способом А. Совершаемая в таком процессе работа в расчете на единицу объема образца равна (рис. 23.1)

$$W = - \int_0^{H_a} \mathbf{M} d\mathbf{H}_a. \quad (21)$$

Если образец имеет форму длинного стержня, ось которого параллельна приложенному полю, то \mathbf{H}_a и является тем полем, которое следует подставить в (20). Тогда имеем

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}/4\pi \quad (22)$$

или для единичного объема образца

$$W_c = \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_a} H_a dH_a = \frac{1}{8\pi} H_a^2. \quad (23)$$

Отметим, что работа, совершаемая при таком перемещении сверхпроводника, положительна. Сверхпроводящие токи индуцируются в поверхностном слое стержня, препятствуя какому бы то ни было возрастанию потока через стержень при его движении из поля с нулевой напряженностью в поле с напряженностью H_a .

Термодинамическое тождество для этого процесса (при способе A) имеет вид

$$dU = \tau d\sigma - M dH_a \quad (24)$$

или для сверхпроводника

$$dU_c = \tau d\sigma + \frac{1}{4\pi} H_a dH_a \quad (25)$$

Таким образом, при абсолютном нуле перенос сверхпроводника из точки, где приложенное поле равно нулю, в точку, где оно равно H_a , приводит к следующему изменению плотности его энергии:

$$U_c(H_a) - U_c(0) = \frac{1}{8\pi} H_a^2. \quad (26)$$

(При $\tau = 0$ нет необходимости учитывать в термодинамическом тождестве член $\tau d\sigma$.)

Сопоставим соотношения (23) и (26) для сверхпроводника с соответствующими результатами для нормальных немагнитных металлов. Если пренебречь небольшой парамагнитной восприимчивостью*) электронов проводимости металла в нормальном состоянии, то совершаемая работа равна

$$\mathcal{W}_H = - \int_0^{H_a} M dH_a = 0, \quad (27)$$

так как намагниченность M равна нулю. Отсюда следует, что при переносе образца из точки, в которой приложенное поле равно нулю, в точку, где оно равно H_a , для изменения плотности его энергии получаем

$$U_H(H_a) - U_H(0) = 0 \quad (28)$$

Этих результатов достаточно для определения стабилизирующей энергии сверхпроводящего состояния при абсолютном нуле, если из эксперимента известно значение критического магнитного поля H_K при $\tau = 0$. При критическом значении магнитного поля энергии нормального и сверхпроводящего состояний одинаковы, т. е.

$$U_H(H_K) = U_c(H_K). \quad (29)$$

Если приложенное поле равно H_K , то образец стабилен и в том и в другом состоянии. Из (28) имеем

$$U_H(H_K) = U_H(0) \quad (30)$$

и, используя (26)

$$U_c(H_K) = U_c(0) + \frac{1}{8\pi} H_K^2 \quad (31)$$

Таким образом, условие равновесия (29) принимает вид

$$U_H(0) = U_c(0) + \frac{1}{8\pi} H_K^2. \quad (32)$$

*) Это предположение выполняется хотя и часто, но не всегда. Теорию легко построить и без такого предположения.

Плотность стабилизирующей энергии сверхпроводящего состояния (на единицу объема вещества) при абсолютном нуле равна

$$\Delta U \equiv U_n(0) - U_c(0) = \frac{1}{8\pi} H_K^2 \quad (33)$$

Например, экспериментальное значение H_K для алюминия при абсолютном нуле равно 105 Гс, и следовательно,

$$\Delta U = \frac{(105)^2}{8\pi} \approx 440 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} \quad (34)$$

что хорошо согласуется с результатом тепловых измерений.

Мы сейчас покажем, что при конечных температурах нормальная и сверхпроводящая фазы находятся в равновесии не при равенстве их энергии, а при равенстве их свободных энергий. Рассмотрим свободную энергию

$$F(\tau, H) = U - \tau\sigma \quad (35)$$

Ее дифференциал имеет вид

$$dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau \quad (36)$$

Подставив сюда $dU = \tau d\sigma - M dH_a$ (см. (24)), получаем

$$dF = -\sigma d\tau - M dH_a \quad (37)$$

При изменении с постоянной температурой и в постоянном приложенном магнитном поле, создаваемом постоянным магнитом, $d\tau = 0$ и $dH_a = 0$. Следовательно, условие термодинамического равновесия запишется в виде

$$dF = 0 \quad (38)$$

В критическом поле $H_K(\tau)$ сосуществуют две фазы. Если V_c — объем сверхпроводящей фазы, а V_n — объем нормальной фазы, то полная свободная энергия равна

$$F = F_n \frac{V_n}{V} + F_c \frac{V_c}{V}; \quad V_n + V_c = V \quad (39)$$

Для того чтобы, как требует (38), dF равнялось нулю при независимых бесконечно малых изменениях относительных объемов обеих фаз, должно выполняться соотношение

$$F_n(\tau, H_K) = F_c(\tau, H_K) \quad (40)$$

Таким образом, при равновесии свободные энергии обеих фаз одинаковы. Из приведенного выше обсуждения следует, что плотность стабилизирующей свободной энергии равна

$$\Delta F \equiv F_n(\tau, 0) - F_c(\tau, 0) = \frac{1}{8\pi} H_K^2 \quad (41)$$

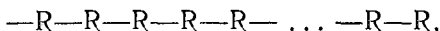
где критическое поле H_K берется теперь при температуре τ . Мы предположили, что свободная энергия нормальной фазы не зависит от магнитного поля.

Для этой задачи способ А (постоянный магнит) проще, чем способ В (соленоид + батарея), так как в первом способе (сверхпроводящая и нормальная фазы сосуществуют в тепловом равновесии при фиксированном H_K) относительные объемы этих фаз могут изменяться без того, чтобы магнит совершил какую-либо работу. В случае с соленоидом для поддержания фиксированного $H_a = H_K$ батарее необходимо совершать работу, так как при изменении относительных объемов двух фаз меняется поток через соленоид.

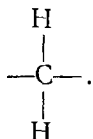
ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Состояния линейного полимера

Рассмотрим модельную систему, аналогичную системе магнитных моментов, рассмотренной в гл. 2. Линейная полимерная молекула представляет собой длинную неразветвленную цепь, состоящую из небольших одинаковых химических единиц *)



где R — повторяющаяся химическая единица. Простейший линейный полимер — это полиметилен (обычно называемый полиэтиленом), где R обозначает следующую единицу:



Ординарные связи соединяют соседние повторяющиеся единицы в цепочку. Можно получить длинные цепные молекулы, которые содержат 10^6 или даже больше единиц в каждой цепи.

Будем изображать повторяющуюся единицу полимера R стрелкой \rightarrow длиной ρ , направленной от «хвоста» к «голове» единицы. Хотя не известно ни одного полимера с вытекающими из этой модели свойствами, поучительно все же рассмотреть в качестве модельной системы полимер, в котором углы между связями, соединяющими соседние единицы, могут быть равны с одинаковой вероятностью либо 0, либо 180° . Допустимыми являются только эти углы. Иными словами, две единицы R можно представить либо как



либо как



*) Хорошее обсуждение статистических свойств линейных полимеров содержится в книгах [120—122].

(здесь стрелки слегка сдвинуты по вертикали, во избежание их наложения друг на друга).

Состояние полимера из N единиц определяется последовательностью «левых» и «правых» стрелок, например,

$$\overrightarrow{1} \overrightarrow{2} \overleftarrow{3} \overrightarrow{4} \overrightarrow{5} \overleftarrow{6} \dots \overrightarrow{N}. \quad (1)$$

Эту линию, образованную стрелками, следует понимать символически. Расстояние по прямой от «хвоста» молекулы 1 к «голове» молекулы N не равно $N\rho$, как можно было бы ожидать, глядя на линию (1). Оно определяется величиной

$$r \equiv \sum_{s=1}^N \rho_s, \quad (2)$$

которая и называется длиной.

Точно так же, как и в модельной системе N элементарных магнитов, здесь имеется 2^N состояний полимера. Состояния различаются относительной ориентацией субъединиц. По аналогии с (2.11) классификация состояний, основанная на длине молекулы, определяется производящей функцией

$$(\rightarrow + \leftarrow)^N. \quad (3)$$

В данном случае стрелки направлены по горизонтали, так как мы произвольно выбрали оси химических единиц R горизонтальными, тогда как в магнитной задаче мы считали оси спинов вертикальными.

Задача 1.1. Средняя квадратичная длина модельного полимера. Показать, что, если допустить равновероятность всех состояний, то средняя квадратичная длина введенного выше полимера будет равна

$$\langle r^2 \rangle = N\rho^2. \quad (4)$$

Указание. Вычислить

$$\langle rr \rangle = \left\langle \left(\sum_{s=1}^N \rho_s \right) \left(\sum_{t=1}^N \rho_t \right) \right\rangle = \sum_s \rho_s^2 + \left\langle \sum_{s \neq t} \rho_s \rho_t \right\rangle. \quad (5)$$

Каково значение $\langle \rho_s \rho_t \rangle$, если $s \neq t$ и направления ρ_s и ρ_t не коррелированы, как предполагается в нашей модели? Утверждение, что ρ_s и ρ_t не коррелированы, означает, что между ориентацией \leftarrow или \rightarrow для ρ_t и ориентацией \leftarrow или \rightarrow для ρ_s не существует никакой связи.

Значение $\langle r^2 \rangle$ существенно влияет на физические свойства макромолекул в растворе, например на вязкость или рассеяние света. (Полимер часто называют *макромолекулой*, если $N \geq 100$.) Если $N = 10^6$ и $\rho = 3\text{Å}$, то средняя квадратичная длина молекулы $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 3000\text{Å}$, тогда как общая ее длина составляет $N\rho = 3 \cdot 10^6\text{Å}$.

Задача 1.2. Произвольное связывание полимерных единиц. Предположим теперь, что углы между последовательными группами R совершенно произвольны и не ограничены 0 или 180° . Направление ρ_2 совершенно не зависит от направления ρ_1 и с равной вероятностью может располагаться в любом

элементе телесного угла. Такая модель более реальна, чем модель, приведенная выше. Показать, что средняя квадратичная длина молекулы равна

$$\langle r^2 \rangle = N\rho^2. \quad (6)$$

где r — расстояние по прямой между «хвостом» первой группы и «головой» N -й группы. Такая модель называется полимерной цепью без ограничения (рис. 1.1).

Задача 1.3.*). Валентные углы с заторможенным вращением. Предположим, что последовательные химические единицы в цепи образуют друг с другом фиксированный угол θ , но во всех остальных отношениях вращение свободно. Как показано на рис. 1.2, единицы ρ_s и ρ_{s+1} образуют друг с другом угол θ и такой же угол образуют друг с другом единицы ρ_{s+1} и ρ_{s+2} . Можно ожидать, что в полиметиленовой цепи θ равно примерно 70° , а точнее, 180° минус тетраэдрический угол $109^\circ 28'$. Плоскость, в которой лежат векторы ρ_s и ρ_{s+1} , составляет произвольный угол φ с плоскостью, где расположены

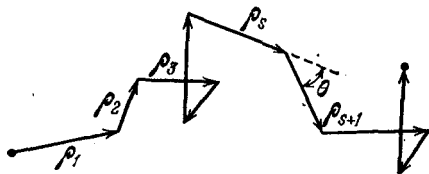


Рис. 1.1. Полимерная цепь без ограничений.

Длины связей ρ одинаковы, но вектор ρ_s может оканчиваться с равной вероятностью в любой точке поверхности сферы с центром в «голове» ρ_{s-1} .

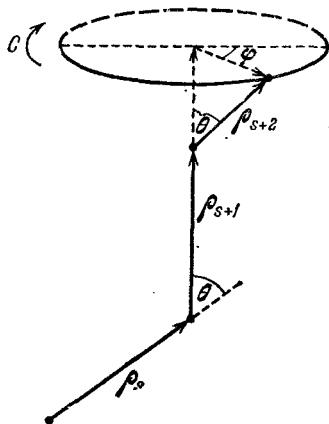


Рис. 1.2. Три последовательных звена полиметиленовой цепи.

Первые два звена лежат в плоскости рисунка. Конец вектора ρ_{s+2} может лежать в любой точке на окружности C .

ρ_{s+1} и ρ_{s+2} . В этой модели векторы ρ_s и ρ_{s+1} нельзя считать некоррелированными, так как

$$\langle \rho_s \rho_{s+1} \rangle = \rho^2 \cos \theta. \quad (7)$$

Нетрудно убедиться, что любые две единицы коррелируют друг с другом, поскольку

$$\langle \rho_s \rho_{s+n} \rangle = (\cos \theta)^n \rho^2. \quad (8)$$

Этот результат является ключевым в данной задаче. Суммированием соответствующих рядов показать, что для $N \gg 1$

$$\langle r^2 \rangle = N\rho^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}. \quad (9)$$

Используя соответствующее θ для тетраэдрической связи (70°), показать, что для полиметиленовой цепи $\langle r^2 \rangle = 2N\rho^2$.

Эта модель все еще оставляет последовательным связям больше свободы для вращения, чем в реальных полимерах. В реальных полимерах ограничения на вращения приводят к тому, что для тетраэдрической связи величина

*) Эта задача очень интересна, но она значительно сложнее задачи 1.2.

отношения $\langle r^2 \rangle / N\rho^2$ превышает 2. Флори [121] приводит следующие экспериментальные значения:

Полимер	Химическая единица	$\langle r^2 \rangle / N\rho^2$
Полиметилен	$-\text{CH}_2-$	6,7
Полиоксиметилен	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	от 8 до 10
Полипептиды	$-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2\text{R}'}{\text{CH}}-\text{CO}-$	от 8,5 до 9,5

II. Невзаимодействующий решеточный газ

Уравнение состояния идеального газа свободных атомов имеет вид (см. гл. 11)

$$pV = N\tau. \quad (1)$$

Можно встретиться с утверждением, что физическое происхождение давления идеального газа целиком обусловлено кинетической энергией атомов, сталкивающихся со стенкой сосуда. Интересно, что мы можем указать простую модель, не обладающую кинетической энергией, но приводящую к такому же уравнению состояния, $pV = N\tau$. Эта математическая модель называется *невзаимодействующим решеточным газом*. (Подобная модель представляется несколько искусственной, так как в отсутствие энергии нет и способа определить температуру.)

Невзаимодействующий решеточный газ состоит из N невзаимодействующих атомов, распределенных по N_0 узлам, причем каждый узел может быть либо незанятым, либо занятым одним атомом. Каждый атом находится в каком-либо узле, но не каждый узел занят. Для системы с полным числом спинов N_0 для данных N_0 и N число независимых конфигураций в точности равно числу состояний с N спинами \downarrow и $N_0 - N$ спинами \uparrow .

Задача о спинах была рассмотрена в гл. 2, и ее решение для числа состояний или распределений имеет вид

$$g(N_0, N) = \frac{N_0!}{(N_0 - N)! N!}, \quad (2)$$

где произведены замены

$$1/2 N - m \rightarrow N, \quad 1/2 N + m \rightarrow N_0 - N.$$

Энтропия такой системы равна

$$\sigma(N_0, N) = \ln g(N_0, N). \quad (3)$$

Используя формулу Стирлинга $\ln x! \approx x \ln x - x$, получаем

$$\sigma(N_0, N) \approx N_0 \ln N_0 - (N_0 - N) \ln (N_0 - N) - N \ln N. \quad (4)$$

Это приближение оказывается хорошим, если $x \gg 1$.

Как мы видели в гл. 7, давление связано с энтропией соотношением

$$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{N, U} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{N, U} \frac{dN_0}{dV}. \quad (5)$$

Отметим, что в данной задаче число атомов N остается постоянным при изменении объема. Распределение атомов по узлам показано на рис. II. 1.

Из (4) имеем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{N, U} = \ln \frac{N_0}{N_0 - N} = - \ln \left(1 - \frac{N}{N_0} \right). \quad (6)$$

Теперь у нас есть все необходимое для нахождения давления при любом значении относительной заселенности N/N_0 . Полученный

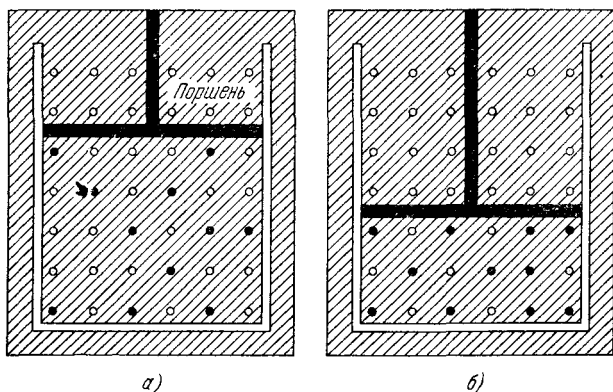


Рис. II.1. Сжатие решеточного газа.

Светлые кружки представляют узлы решетки, зачерненные — атомы в узлах решетки. Предполагается, что поршень сжимает только атомы и не действует на узлы.

результат переходит в закон для идеального газа в случае малой относительной заселенности. При $N \ll N_0$ логарифм можно разложить в ряд и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{N, U} = \frac{N}{N_0}. \quad (7)$$

Число узлов N_0 связано с их концентрацией n_0 и объемом V соотношениями

$$N_0 = n_0 V, \quad \frac{dN_0}{dV} = n_0. \quad (8)$$

Допустим, что число узлов, приходящееся на единицу объема, постоянно и от объема не зависит.

Тогда, используя (7) и (8), перепишем соотношение (5) в виде

$$p/\tau = (N/N_0) n_0 = (N/n_0 V) n_0 = N/V, \quad (9)$$

или

$$pV = N\tau. \quad (10)$$

Таково уравнение состояния решеточного газа, если между атомами или узлами нет взаимодействия и если доля занятых узлов значительно меньше 1. В этой задаче давление обусловлено только увеличением энтропии с увеличением объема. Кинетической энергии здесь нет. Энтропия стремится возрасти с увеличением объема, и это стремление ограничивается давлением.

III. Численный расчет химического потенциала ферми-газа

Очень важным является нахождение химического потенциала как функции температуры. При этом приходится прибегать к численному интегрированию, которое облегчается в случае применения опубликованных таблиц, относящихся к распределению Ферми — Дирака [123—125]. Эти таблицы содержат также величины, требуемые для вычисления энергии и магнитной восприимчивости.

В гл. 14 мы показали, что число электронов ферми-газа при температуре τ дается формулой

$$N \equiv \langle N \rangle = \int_0^{\infty} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon, \tau) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\mathcal{D}(\varepsilon)}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1}. \quad (1)$$

Если число электронов в образце постоянно, то для того, чтобы N имело фиксированное значение, значение μ должно изменяться с температурой. В этом существо данной задачи. Трудность здесь состоит в том, что решение не записывается в простом виде, и приходится прибегать к численным расчетам.

Если записать

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}, \quad (2)$$

где константа A определяется соотношением (6), то

$$N = A \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1} = A\tau^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{\exp(x - \eta) + 1}, \quad (3)$$

причем для того, чтобы записать интеграл в безразмерном виде, мы ввели новые переменные

$$x = \varepsilon/\tau, \quad \eta = \mu/\tau.$$

Введем обозначение

$$\Theta(\eta) \equiv \int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (4)$$

Тогда, согласно (3), химический потенциал $\mu = \tau\eta$ должен определяться следующим соотношением:

$$\vartheta(\eta) = \frac{N}{A\tau^{3/2}}. \quad (5)$$

В задаче (14.2) мы нашли, что $\mathcal{D}(\epsilon_F) = 3N/2\epsilon_F$. Сравнивая это с (2) при $\epsilon = \epsilon_F$, находим

$$A = \frac{3N}{2\epsilon_F^{3/2}}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$\vartheta(\eta) = \frac{\Sigma}{3} \left(\frac{\epsilon_F}{\tau} \right)^{3/2}. \quad (7)$$

Теперь займемся вычислением η . На рис. III. 1 мы построили график зависимости ϑ от η , используя табл. III. 1. Значение ϵ_F выражается через концентрацию электронов

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi N/V)^{2/3}. \quad (8)$$

На рис. III. 1 приведена зависимость $\tau(\eta, \epsilon_F)$ от η для специального случая $2/3\epsilon_F^{3/2} = 1$. Эта величина выбрана для удобства,

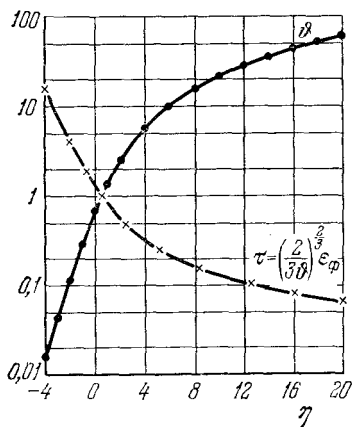


Рис. III.1. График зависимости интеграла Ферми—Дирака ϑ от $\eta (= \mu/\tau)$ [123], а также график функции $\vartheta^{-2/3}$, пропорциональной температуре τ .

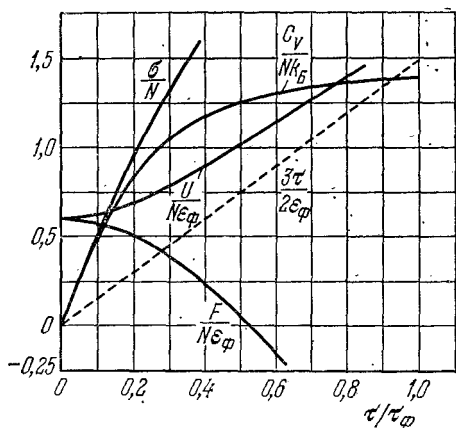


Рис. III.2. Термодинамические функции ферми-газа.

Графики построены для приведенных энергий, энтропии, теплоемкости и свободной энергии в зависимости от приведенной температуры; показан также график отношения классической энергии $3/2 k \epsilon_F$

и ее можно получить соответствующим подбором концентрации. Умножая η на τ , находим химический потенциал μ , зависимость которого от τ изображена графически на рис. 14.9.

Интеграл Ферми—Дирака ϑ как функция $\eta \equiv \mu/\tau$ [123]

η	ϑ	η	ϑ	η	ϑ	η	ϑ	η	ϑ
-4,0	0,016	0,0	0,678	4,0	5,770	8,0	15,380	12,0	27,951
-3,9	0,017	0,1	0,733	4,1	5,965	8,1	15,662	12,1	28,297
-3,8	0,019	0,2	0,792	4,2	6,163	8,2	15,945	12,2	28,645
-3,7	0,021	0,3	0,854	4,3	6,363	8,3	16,231	12,3	28,994
-3,6	0,023	0,4	0,920	4,4	6,566	8,4	16,518	12,4	29,344
-3,5	0,026	0,5	0,990	4,5	6,772	8,5	16,807	12,5	29,696
-3,4	0,029	0,6	1,063	4,6	6,980	8,6	17,097	12,6	30,050
-3,3	0,032	0,7	1,141	4,7	7,191	8,7	17,390	12,7	30,404
-3,2	0,035	0,8	1,222	4,8	7,404	8,8	17,684	12,8	30,760
-3,1	0,039	0,9	1,307	4,9	7,620	8,9	17,980	12,9	31,118
-3,0	0,043	1,0	1,396	5,0	7,837	9,0	18,277	13,0	31,477
-2,9	0,047	1,1	1,489	5,1	8,058	9,1	18,576	13,1	31,837
-2,8	0,052	1,2	1,586	5,2	8,281	9,2	18,877	13,2	32,199
-2,7	0,058	1,3	1,687	5,3	8,506	9,3	19,180	13,3	32,562
-2,6	0,064	1,4	1,792	5,4	8,733	9,4	19,484	13,4	32,927
-2,5	0,070	1,5	1,900	5,5	8,962	9,5	19,790	13,5	33,293
-2,4	0,077	1,6	2,013	5,6	9,194	9,6	20,097	13,6	33,660
-2,3	0,085	1,7	2,130	5,7	9,428	9,7	20,407	13,7	34,028
-2,2	0,094	1,8	2,250	5,8	9,665	9,8	20,717	13,8	34,398
-2,1	0,104	1,9	2,374	5,9	9,903	9,9	21,030	13,9	34,770
-2,0	0,114	2,0	2,502	6,0	10,144	10,0	21,344	14,0	35,142
-1,9	0,126	2,1	2,634	6,1	10,387	10,1	21,660	14,1	35,517
-1,8	0,138	2,2	2,769	6,2	10,631	10,2	21,977	14,2	35,892
-1,7	0,152	2,3	2,908	6,3	10,878	10,3	22,296	14,3	36,269
-1,6	0,167	2,4	3,050	6,4	11,127	10,4	22,616	14,4	36,647
-1,5	0,183	2,5	3,196	6,5	11,378	10,5	22,938	14,5	37,026
-1,4	0,201	2,6	3,345	6,6	11,632	10,6	23,262	14,6	37,407
-1,3	0,221	2,7	3,498	6,7	11,887	10,7	23,587	14,7	37,789
-1,2	0,242	2,8	3,654	6,8	12,144	10,8	23,913	14,8	38,172
-1,1	0,265	2,9	3,814	6,9	12,403	10,9	24,242	14,9	38,557
-1,0	0,290	3,0	3,976	7,0	12,664	11,0	24,571	15,0	38,943
-0,9	0,317	3,1	4,142	7,1	12,927	11,1	24,903	15,1	39,330
-0,8	0,346	3,2	4,311	7,2	13,192	11,2	25,235	15,2	39,718
-0,7	0,378	3,3	4,483	7,3	13,459	11,3	25,570	15,3	40,108
-0,6	0,412	3,4	4,658	7,4	13,728	11,4	25,905	15,4	40,499
-0,5	0,449	3,5	4,837	7,5	13,999	11,5	26,243	15,5	40,892
-0,4	0,489	3,6	5,018	7,6	14,271	11,6	26,581	15,6	41,285
-0,3	0,531	3,7	5,202	7,7	14,546	11,7	26,922	15,7	41,680
-0,2	0,577	3,8	5,388	7,8	14,822	11,8	27,263	15,8	42,076
-0,1	0,626	3,9	5,578	7,9	15,100	11,9	27,607	15,9	42,474
0,0	0,678	4,0	5,770	8,0	15,380	12,0	27,951	16,0	42,873

Таблица III.2

Термодинамические функции ферми-газа [124]

τ/τ_F	μ/ϵ_F	$U/N\epsilon_F$	$F/N\epsilon_F$	σ/N
0,00	1,00000	0,60000	0,60000	0,00000
0,05	0,99794	0,60615	0,59384	0,24612
0,10	0,99164	0,62428	0,57545	0,48831
0,15	0,98073	0,65336	0,54516	0,72132
0,20	0,96458	0,69152	0,50357	0,93975
0,25	0,94262	0,73671	0,45147	1,14095
0,30	0,91458	0,78724	0,38976	1,32493
0,35	0,88045	0,84181	0,31925	1,49303
0,40	0,84035	0,89949	0,24069	1,64699
0,45	0,79449	0,95960	0,15475	1,78854
0,50	0,74311	1,02164	0,06202	1,91925
0,55	0,68649	1,08525	-0,03701	2,04048
0,60	0,62487	1,15014	-0,14189	2,15338
0,65	0,55850	1,21609	-0,25223	2,25895
0,70	0,48761	1,28294	-0,36768	2,35802
0,75	0,41242	1,35054	-0,48793	2,45130
0,80	0,33314	1,41879	-0,61272	2,53939
0,85	0,24994	1,48760	-0,74180	2,62282
0,90	0,16300	1,55690	-0,87493	2,70204
0,95	0,07248	1,62663	-1,01194	2,77744
1,00	-0,02146	1,69674	-1,15262	2,84935
1,05	-0,11305	1,68303	-1,23507	2,91810
1,10	-0,19918	1,67084	-1,31307	2,98391
1,15	-0,28047	1,65994	-1,38710	3,04704
1,20	-0,35743	1,65015	-1,45754	3,10769
1,25	-0,43050	1,64132	-1,52472	3,16604
1,30	-0,50005	1,63332	-1,58893	3,22225
1,35	-0,56640	1,62605	-1,65044	3,27648
1,40	-0,62984	1,61941	-1,70945	3,32886
1,45	-0,69061	1,61334	-1,76617	3,37951
1,50	-0,74893	1,60775	-1,82077	3,42853
1,55	-0,80499	1,60262	-1,87340	3,47603
1,60	-0,85895	1,59788	-1,92421	3,52209
1,65	-0,91098	1,59350	-1,97331	3,56681
1,70	-0,96120	1,58943	-2,02082	3,61025
1,75	-1,00974	1,58565	-2,06684	3,65248
1,80	-1,05671	1,58212	-2,11146	3,69358
1,85	-1,10220	1,57883	-2,15476	3,73359
1,90	-1,14632	1,57576	-2,19682	3,77258
1,95	-1,18913	1,57288	-2,23772	3,81060
2,00	-1,23072	1,57018	-2,27750	3,84768

Зависимость энергии, энтропии, теплоемкости и свободной энергии ферми-газа от температуры в трехмерном случае изображена на рис. III. 2. Значения некоторых термодинамических функций приведены в табл. III. 2.

IV. Доказательство теоремы вириала

Теорема вириала устанавливает связь между средней кинетической энергией частиц, связанных силами, меняющимися по закону обратных квадратов, и их средней потенциальной энергией:

$$\langle \text{кинетическая энергия} \rangle = -1/2 \langle \text{потенциальная энергия} \rangle, \quad (1)$$

где теперь угловые скобки обозначают среднее для системы по очень большому промежутку времени. Потенциальная энергия определена так, что она равна нулю при бесконечном удалении всех частиц друг от друга.

Мы докажем теорему вириала для сил, которые меняются обратно пропорционально квадрату расстояния, например для гравитационных сил. Рассмотрим N частиц, снабженных индексами 1, 2, 3, ..., N и имеющих массы M_1, M_2, \dots, M_N . Потенциальная энергия i -й и j -й частиц равна

$$U_{ij} = C_{ij}/r_{ij}, \quad (2)$$

где $C_{ij} = -GM_iM_j = C_{ji}$ и $r_{ij} = r_i - r_j$. Здесь G — гравитационная постоянная. Полная потенциальная энергия равна

$$U = 1/2 \sum_{i=1}^{N'} \sum_{j=1}^N \frac{C_{ij}}{r_{ij}}. \quad (3)$$

Множитель $1/2$ входит сюда потому, что в двойной сумме каждая пара учитывается дважды. Штрих при знаке суммы \sum означает, что мы исключаем из суммирования члены с $i = j$.

Запишем теперь N уравнений движения, по одному для каждой частицы:

$$M_i \frac{dv_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N'} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^3} (r_i - r_j). \quad (4)$$

Умножив обе стороны скалярно на r_i и просуммировав по всем частицам, получим

$$\sum_{i=1}^N M_i \left(r_i \frac{dv_i}{dt} \right) = \sum_{i=1}^{N'} \sum_{j=1}^N \frac{C_{ij}}{r_{ij}^3} (r_i - r_j) r_i. \quad (5)$$

Левую часть этого равенства можно записать в виде

$$\sum M_i \left(\mathbf{r}_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right) = \sum \left[-M_i v_i^2 + \frac{d}{dt} M_i (\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i) \right], \quad (6)$$

если воспользоваться соотношением

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{r}\mathbf{v}) = v^2 + \mathbf{r} \frac{d\mathbf{v}}{dt}. \quad (7)$$

Правая часть (5) равна

$$\sum'_i \sum_j \frac{C_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_i}{r_{ij}^3}. \quad (8)$$

Здесь индексы i и j можно заменить на любые другие, не меняя самого выражения величины. Таким образом, (8) равно

$$\sum'_i \sum_j \frac{C_{ji} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_j}{r_{ji}^3}. \quad (9)$$

Но $r_{ij} = r_{ji}$ и $C_{ij} = C_{ji}$, и значит, соотношение (9) можно переписать в виде

$$- \sum'_i \sum_j \frac{C_{ji}}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_j. \quad (10)$$

Добавляя половину от (8) к половине от (9) и используя равенство

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = r_{ij}^2,$$

получаем для правой части соотношения (5)

$$\frac{1}{2} \sum'_i \sum_j C_{ij} / r_{ij} = U, \quad (11)$$

т. е. потенциальную энергию.

Из равенства выражений (6) и (11) следует, что

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\sum M_i \mathbf{r}_i \mathbf{v}_i \right) + (\text{полная кинетическая энергия}) = \\ = -\frac{1}{2} (\text{полная потенциальная энергия}). \end{aligned} \quad (12)$$

Усреднение первого слагаемого в левой части (12) по большому промежутку времени дает ноль, если частицы бесконечно долго остаются в пределах конечного объема. Усреднение охватывает множество циклов движения, и $\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i$ оказывается положительным столь же часто, как и отрицательным. Таким образом, остается равенство

$$\begin{aligned} \langle \text{полная кинетическая энергия} \rangle = \\ = -\frac{1}{2} \langle \text{полная потенциальная энергия} \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

справедливое для системы частиц, связанных гравитационными или электростатическими силами.

V. Статистическая механика в классическом пределе

Рассмотрение статистической механики на языке квантовых состояний оказывается простым потому, что энтропию замкнутой системы можно ясно и четко определить как логарифм числа квантовых состояний, доступных для системы (см. гл. 4),

$$\sigma = \ln g. \quad (1)$$

При попытке сформулировать классический, неквантовый вариант статистической механики мы немедленно сталкиваемся с трудностями, так как квантовое состояние не имеет точного аналога в классической механике. В отсутствие квантования мы не знаем, что именно мы должны подсчитать. И хотя возникающая здесь проблема очень серьезна, тем не менее ее решение существует.

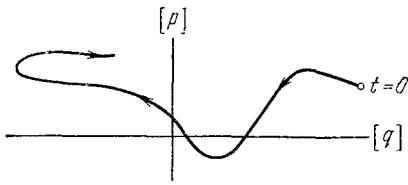


Рис. V.1. Траектория системы в фазовом пространстве.

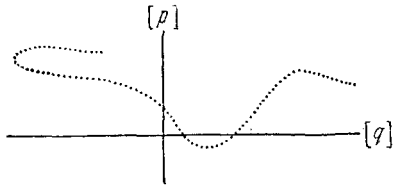


Рис. V.2. Часть ансамбля.

Эта часть представляет отрезок траектории, изображенной на рис. V.1. Каждая точка соответствует системе из ансамбля. В действительном ансамбле системы будут распределены почти непрерывно вдоль траектории или около нее.

Точка, представляющая систему, движется по некоторой траектории. Физические характеристики системы вычисляются как средние по времени вдоль этой траектории. Можно также сконструировать ансамбль (рис. V.2) и вычислять средние по ансамблю для одного момента времени.

Наиболее близкий аналог квантового состояния — элемент объема в фазовом пространстве системы

$$dp_1 \dots dp_{3N} dq_1 \dots dq_{3N} \equiv dp dq. \quad (2)$$

Можно показать, что для замкнутых систем объем фазового пространства, связанный с данным числом систем ансамбля, не за-

висит от времени. (Этот результат известен как теорема Лиувилля, и ее доказательство содержится в большинстве пособий по статистической механике.) Пусть, более точно, ансамбль определяется заданием числа систем

$$P(p, q) dp dq \quad (3)$$

в элементе объема фазового пространства $dp dq$. С течением времени точка, представляющая систему, перемещается в фазовом пространстве; можно сказать, что она движется вдоль линии тока. Теорема Лиувилля утверждает, что скорость изменения со временем величины P вдоль линии тока равна нулю. Таким образом, объем, связанный с данным числом представительных точек (точек, представляющих системы из ансамбля), сохраняется при движении. Сохранение объема в фазовом пространстве в классической механике самым тесным образом связано с сохранением числа допустимых квантовых состояний.

Отсюда следует, что при классическом описании мы должны связать некоторый объем фазового пространства с каждым квантовым состоянием. Но каковы размеры этого элемента объема? Будем теперь искать выражение для элемента объема V_P в фазовом пространстве, соответствующее (18.58) для одной-единственной свободной частицы в объеме V для трехмерного случая:

$$Z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi M\tau)^{3/2}. \quad (4)$$

Этот квантовый результат является строгим, если иметь в виду одну-единственную частицу. Попытаемся получить то же с помощью классической статистической суммы

$$Z = \frac{1}{V_P} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \int_V dq_x dq_y dq_z \exp(-p^2/2M\tau), \quad (5)$$

где теперь интеграл по элементу объема $dp dq$ заменяет квантовую сумму по состояниям. Выражение $p^2/2M$ в экспоненте равно энергии системы ϵ . Наличие элемента объема V_P делает статистическую сумму безразмерной, и наша цель состоит в определении V_P .

Интегрируя по dq , получаем объем V , и после несложных преобразований находим

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{V_P} 4\pi \int_0^{\infty} p' \exp(-p^2/2M\tau) dp = \\ &= \frac{V}{V_P} 4\pi (2M\tau)^{3/2} \int_0^{\infty} s^2 e^{-s^2} ds = \frac{V}{V_P} (2\pi M\tau)^{3/2}, \quad (6) \end{aligned}$$

что совпадает с квантовым результатом (4), если

$$V_p = (2\pi\hbar)^3. \quad (7)$$

Для системы из N частиц получаем

$$V_p = (2\pi\hbar)^{3N}. \quad (8)$$

Это подтверждает, что величина Z безразмерна. (Интегрирование проводится по $6N$ -мерному фазовому пространству.) Для N одинаковых частиц в классическом пределе, когда $V \gg NV_Q$, мы должны в соответствии с (18.59) ввести в статистическую сумму множитель $1/N!$ Таким образом, классическая статистическая сумма имеет вид

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \iint \exp[-\mathcal{H}(p, q)/\tau] dp dq. \quad (9)$$

Это приближение позволяет получать правильные результаты только в классическом пределе.

VI. Работа и гамильтониан в электрическом поле

Движение системы зарядов q_i во внешнем статическом электрическом поле описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_i q_i \varphi(\mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал электростатического поля:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\text{grad } \varphi(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Разложим функцию $\varphi(\mathbf{r}_i)$ вблизи начала \mathbf{r}_0 :

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \varphi(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \nabla \varphi(\mathbf{r}_0) + \dots; \quad (3)$$

тогда

$$\sum q_i \varphi(\mathbf{r}_i) = (\sum q_i) [\varphi(\mathbf{r}_0) - \mathbf{r}_0 \nabla \varphi(\mathbf{r}_0)] + (\sum q_i \mathbf{r}_i) \nabla \varphi(\mathbf{r}_0) + \dots \quad (4)$$

Для нейтральной системы полный заряд $\sum q_i = 0$. Кроме того, по определению полного дипольного момента имеем

$$\mathcal{P} = \sum q_i \mathbf{r}_i, \quad (5)$$

откуда получаем, используя $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$,

$$\mathcal{H}(\mathbf{E}) = \mathcal{H}_0 - \mathcal{P} \mathbf{E} + \dots \quad (6)$$

Отброшенные члены в разложении (4) имеют более высокий порядок; их называют квадрупольным вкладом, октупольным вкладом и т. д. Здесь в \mathcal{H}_0 входят те части гамильтониана, которые не имеют отношения к электрическому полю неподвижных зарядов, внешних по отношению к системе.

Собственное значение энергии $\varepsilon_l(E)$ l -го состояния системы, находящейся в электрическом поле, определяется уравнением Шредингера

$$\mathcal{H}(E)\psi_l(E) = \varepsilon_l(E)\psi_l(E). \quad (7)$$

Используем это, чтобы получить выражение для энергии: диагональный матричный элемент (7) равен

$$\varepsilon_l(E) = (\psi_l(E), \mathcal{H}_0\psi_l(E)) - \mathbf{E}(\psi_l(E), \mathcal{P}\psi_l(E)) \quad (8)$$

и при $E=0$

$$\varepsilon_l(0) = (\psi_l(0), \mathcal{H}_0\psi_l(0)). \quad (9)$$

Изменение энергии при наложении электрического поля равно

$$\begin{aligned} \Delta U_A(l) &= \varepsilon_l(E) - \varepsilon_l(0) = \\ &= (\psi_l(E), \mathcal{H}_0\psi_l(E)) - (\psi_l(0), \mathcal{H}_0\psi_l(0)) - \mathbf{E}(\psi_l(E), \mathcal{P}\psi_l(E)). \end{aligned} \quad (10)$$

Первые два слагаемых в правой части соответствуют ΔU_B , т. е. поляризационной энергии замороженной поляризованной системы при наблюдении в нулевом поле (см. гл. 22). Третье слагаемое — это энергия взаимодействия диполя \mathcal{P} с полем \mathbf{E} . Таким образом, (10) можно записать в виде

$$\varepsilon_l(E) - \varepsilon_l(0) = \Delta U_A(l) = \Delta U_B(l) - \overline{\mathcal{P}}\mathbf{E}, \quad (11)$$

где $\overline{\mathcal{P}}$ — квантовое среднее дипольного момента.

Мы убеждаемся в важности измерительного процесса по схеме A , так как в этом процессе работа ΔU_A , совершаемая над системой, равна изменению собственного значения энергии системы при наложении электрического поля. Производя усреднение, получаем

$$\Delta U_A = \langle \varepsilon(E) - \varepsilon(0) \rangle = \langle \mathcal{H}(\mathbf{E}) - \mathcal{H}_0 \rangle. \quad (12)$$

Статистическая сумма для системы в электрическом поле тесно связана с W_A , так как в нее входят собственные значения энергии в электрическом поле:

$$Z(E) = \sum_l \exp[-\varepsilon_l(E)/\tau]. \quad (13)$$

Свободная энергия системы в электрическом поле связана со статистической суммой обычным образом, а именно

$$F(E) = -\tau \ln Z(E). \quad (14)$$

Мы можем принять для этой свободной энергии обозначение $F_A(E)$, поскольку при ее нахождении используется определение энергии способом A .

По определению W_A равно работе, совершаемой над диэлектрической системой при перемещении ее из бесконечности в точку r в электрическом поле неподвижных зарядов. Эту работу можно найти либо способом, изложенным в гл. 22, либо по влиянию электрического поля на частоту фотона, испущенного атомом в электрическом поле E .

VII. Распределение Пуассона *)

Один из знаменитых результатов теории вероятности известен как закон распределения Пуассона. Он оказывается исключительно полезным при обработке результатов экспериментов в физике, биологии и технике. Развитые нами статистические

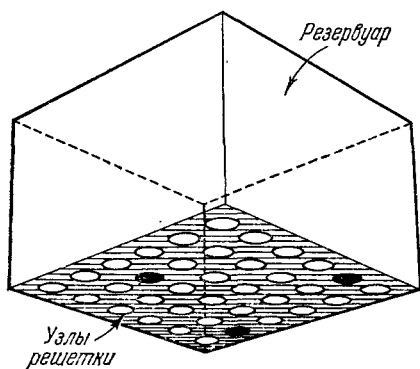


Рис. VII.1. Плоскость узлов решетки, находящаяся в тепловом и диффузионном контакте с газом в сосуде.

Атомы газа не изображены. Зачерненные кружки — узлы решетки, содержащие по одному адсорбированному атому

методы приводят к красивому выводу закона Пуассона, который касается обнаружения небольшого числа объектов в случайных выборках. Например, если в среднем на тысячу монет приходится одна фальшивая, то какова вероятность, что в данной сотне монет не окажется ни одной фальшивой? Эта задача была впервые рассмотрена и решена при любопытных обстоятельствах, а именно при изучении роли счастливого случая в уголовных и гражданских судебных процессах во Франции в начале XIX века [126].

Мы выведем закон распределения Пуассона с помощью видоизмененной модели решеточного газа, изображенной на рис. VII.1. Рассмотрим в качестве модельной системы большое число R независимых узлов решетки, находящихся в тепловом и диффузионном контакте с газом. Газ играет роль резервуара. Каждый узел решетки может оставаться либо незанятым, либо адсорбировать только один атом.

Будем искать вероятности

$$P(0), P(1), P(2), \dots, P(n), \dots$$

того, что R узлов адсорбировали $0, 1, 2, \dots, n, \dots$ атомов при заданном среднем числе адсорбированных атомов $\langle n \rangle$ (имеется

*) При чтении настоящего Приложения целесообразно воспользоваться книгой [129].

в виду среднее по ансамблю). *Распределение Пуассона* и является решением этой задачи.

Рассмотрим систему, состоящую из одного-единственного узла (рис. VII. 2). Удобно положить энергию связи атома с этим

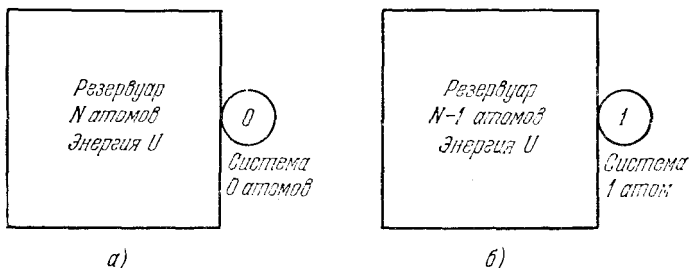


Рис. VII.2. Система, состоящая из одного узла и находящаяся в контакте с резервуаром.

Энергия связи атома с узлом считается равной нулю. а — узел свободен; б — узел занят одним атомом.

узлом равной нулю; при включении в расчет энергии связи получается та же форма распределения. Большая сумма равна

$$\mathcal{Z}_1 = 1 + \lambda, \quad (1)$$

где слагаемое λ пропорционально вероятности того, что узел занят, а слагаемое 1 — вероятности того, что он свободен. Таким образом, абсолютная вероятность того, что узел занят, равна

$$f = \frac{\lambda}{1 + \lambda}. \quad (2)$$

Отметим, что если $\lambda \ll 1$, то $f \approx \lambda$. Фактическое значение λ определяется условиями, при которых газ находится в резервуаре, так как для диффузионного контакта между решеткой и резервуаром должно выполняться равенство (см. гл. 5):

$$\lambda (\text{решетка}) = \lambda (\text{газ}). \quad (3)$$

Вычисление λ для идеального газа было проведено в гл. 11.

Теперь обобщим наше рассмотрение на случай R независимых узлов (см. рис. VII. 1). Тогда

$$\mathcal{Z}_{\text{общ}} = \mathcal{Z}_1 \mathcal{Z}_2 \dots \mathcal{Z}_R = (1 + \lambda)^R. \quad (4)$$

Из материала, изложенного в гл. 2, мы знаем, что биномиальное разложение $(\circ + \bullet)^R$ или $(1 + \lambda)^R$ обеспечивает возможность один и только один раз сосчитать каждое состояние системы из R узлов. Каждый узел имеет только два состояния, а именно \circ для свободного или \bullet для занятого, которые соответствуют в большой сумме члену 1 для λ^0 и члену λ для λ^1 .

В предельном случае малой заселенности $f \ll 1$ мы видим, что $f \approx \lambda$, т. е.

$$\langle n \rangle = fR = \lambda R \quad (5)$$

равно среднему от общего числа поглощенных атомов. Распределение Пуассона касается этого предельного случая. Можно переписать теперь (4) в виде

$$\mathcal{Z}_{\text{общ}} = (1 + \lambda R/R)^R = (1 + \langle n \rangle/R)^R. \quad (6)$$

Пусть теперь число узлов R неограниченно возрастает, тогда как среднее число занятых узлов остается постоянным. (Напомним, что распределение Пуассона касается редких событий!) По определению экспоненциальной функции имеем

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\langle n \rangle}{R}\right)^R = e^{\langle n \rangle}, \quad (7)$$

так что

$$\mathcal{Z}_{\text{общ}} \approx e^{\langle n \rangle} = e^{\lambda R} = \sum_n \frac{(\lambda R)^n}{n!}. \quad (8)$$

Последний шаг здесь состоит в разложении экспоненциальной функции в степенной ряд.

Таблица

Значения функции распределения Пуассона $P(n) = \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}$

	$\langle n \rangle$									
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1	2	3	4	2
$P(0)$	0,9048	0,7408	0,6065	0,4966	0,4066	0,3679	0,1353	0,0498	0,0183	0,0067
$P(1)$	0,0905	0,2222	0,3033	0,3476	0,3659	0,3679	0,2707	0,1494	0,0733	0,0337
$P(2)$	0,0045	0,0333	0,0758	0,1217	0,1647	0,1839	0,2707	0,2240	0,1465	0,0842
$P(3)$	0,0002	0,0033	0,0126	0,0284	0,0494	0,0613	0,1805	0,2240	0,1954	0,1404
$P(4)$		0,0003	0,0016	0,0050	0,0111	0,0153	0,0902	0,1680	0,1954	0,1755
$P(5)$			0,0002	0,0007	0,0020	0,0031	0,0361	0,1008	0,1563	0,1755
$P(6)$				0,0001	0,0003	0,0005	0,0120	0,0504	0,1042	0,1462
$P(7)$						0,0001	0,0034	0,0216	0,0595	0,1044
$P(8)$							0,0009	0,0081	0,0298	0,0653
$P(9)$							0,0002	0,0027	0,0132	0,0363
$P(10)$								0,0008	0,0053	0,0181

Член с λ^n в выражении для $\mathcal{Z}_{\text{общ}}$ пропорционален вероятности $P(n)$ того, что заняты n узлов. Используя большую сумму в качестве нормировочного множителя, получаем в предельном случае $R \rightarrow \infty$:

$$P(n) = \frac{\lambda^n R^n}{n!} \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{общ}}} = \frac{\lambda^n R^n \exp(-\lambda R)}{n!}, \quad (9)$$

или, поскольку $\lambda R = \langle n \rangle$,

$$P(n) = \frac{\langle n \rangle^n \exp(-\langle n \rangle)}{n!}. \quad (10)$$

Это и есть *распределение Пуассона*.

Особый интерес представляет $P(0)$, т. е. вероятность того, что ни один из узлов не занят. Учитывая, что $\langle n \rangle^0 = 1$ и $0! = 1$, находим из (10)

$$P(0) = \exp(-\langle n \rangle); \quad \ln P(0) = -\langle n \rangle. \quad (11)$$

Таким образом, вероятность нулевой заселенности простым образом связана со средним числом занятых узлов $\langle n \rangle$. Это указывает на простую экспериментальную процедуру определения $\langle n \rangle$: нужно просто сосчитать *системы*, не имеющие поглощенных атомов.

Величина $P(n)$ для некоторых значений $\langle n \rangle$ приведена в таблице, величины $P(n)$ для $\langle n \rangle = 0,5; 1; 2; 3$ — на рис. VII.3.

Пример. Неправильный и правильный подсчет состояний.

а. Большая сумма для R узлов не равна

$$\mathcal{L}_{\text{общ}} = 1 + \lambda + \lambda^2 + \lambda^3 + \dots + \lambda^R. \quad (12)$$

Почему?

б. Большая сумма равна

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{общ}} &= (1 + \lambda)^R = 1 + R\lambda + \\ &+ \frac{R(R-1)}{2!} \lambda^2 + \dots + \lambda^R = \\ &= \sum_{n=0}^R g(R, n) \lambda^n, \quad (13) \end{aligned}$$

где

$$g(R, n) = \frac{R!}{(R-n)!n!}$$

— биномиальный коэффициент. Заметим, что $g(R, n)$ есть число независимых *состояний* системы для данного числа атомов n . Большая сумма является суммой по всем состояниям, а не по всем энергетическим уровням.

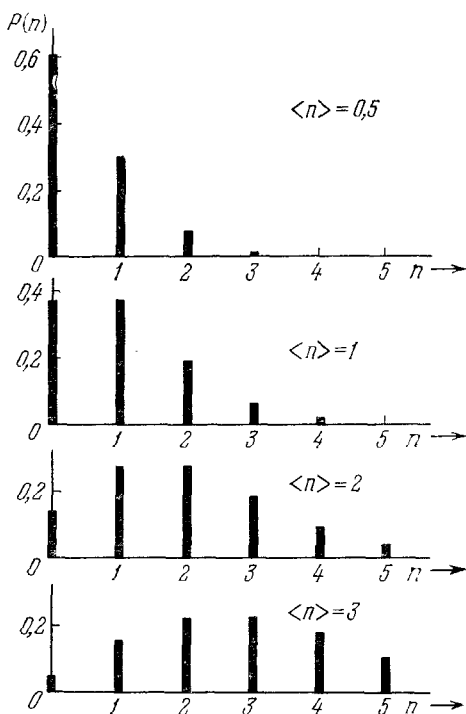


Рис. VII.3. Распределение Пуассона $P(n)$ для нескольких значений $\langle n \rangle$.

Задача VII. 1. Распределение Пуассона в молекулярной биологии [127, 128].

Классической простой системой молекулярной биологии является система, состоящая из некоторых вирусов (называемых бактериофагами) и бактерий *E. coli* B, содержащихся в сточных водах. Вирусы могут размножаться

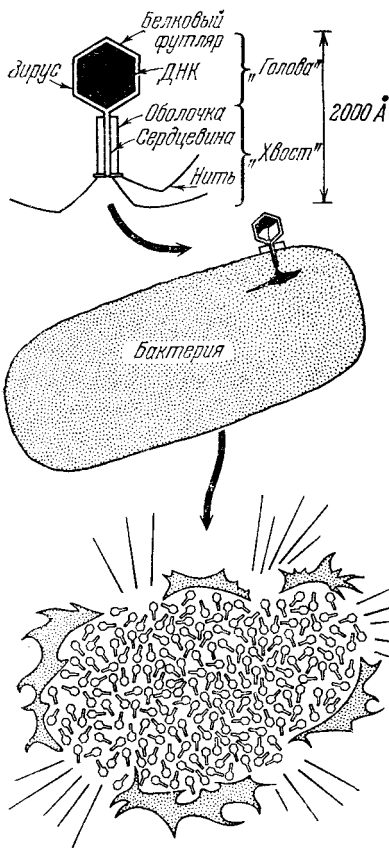


Рис. VII.4. Цикл инфицирования вирулентным бактериофагом.

«Взрослый» вирус (показан его продольный разрез), прикрепляется к бактерии своими хвостовыми нитями. Оболочка сокращается, сердцевина проникает через поверхность клетки и ДНК вируса попадает в бактерию. Спустя примерно 21 мин при 37 °С клетка разрушается, и появляются сотни новых вирусных частиц.

видимый свет, и поэтому раствор в пробирке оказывается прозрачным. Если первоначально в пробирке находились две вирусные частицы или большее их число, то результат будет тем же, пробирка останется прозрачной.

Представим себе, что в каждую из 100 пробирок добавили из большого сосуда по 1 мл взвеси вирусов и после инкубации 39 пробирок оказались мутными. Каково среднее число вирусных частиц в 1 мл исходной взвеси?

только внутри бактерии. Вирус проникает в бактерию, как показано на рис. VII.4, и включается в деятельность биохимической «фабрики» клетки. Внутри клетки вирус размножается. Спустя примерно 20 мин при 37 °С стенка бактериальной клетки разрушается, что приводит к гибели бактерии, причем освобождается примерно 100 новых вирусных частиц, представляющих собой точные копии исходного вируса, проникшего в бактерию.

Одной из первых задач в лабораторном практикуме по молекулярной биологии часто является определение абсолютной концентрации вирусных частиц в растворе. Это можно сделать путем разумного применения распределения Пуассона.

Опишем несколько видоизмененный опыт Элліса — Дельбрюка. Предположим, что мы имеем 100 пробирок, заполненных бактериями *E. coli* в питательном растворе. После инкубации в течение ночи при 37 °С мы обнаружим, что все 100 пробирок стали мутными, так как бактерии в питательном растворе размножились, а их размеры (около 1 мкм) достаточны для рассеяния видимого света.

Если в пробирку с *E. coli* сначала добавить одну-единственную вирусную частицу и вновь инкубировать ее в течение ночи, то раствор в пробирке останется прозрачным. Почему? Вирусы размножаются значительно быстрее, чем бактерии, и во время инкубации вирусные частицы разрушат все бактерии в пробирке. Сами вирусы и обломки бактерий слишком малы, чтобы эффективно рассеивать

Пример. Элементарный вывод выражения для $P(0)$. Пусть N бактерий случайным образом распределены по L тарелкам. Каждая тарелка рассматривается как система из многих ячеек, к которым может прикрепиться бактерия. Эти L тарелок представляют ансамбль L одинаковых систем. Среднее число бактерий на одну тарелку равно

$$\langle n \rangle = N/L. \quad (14)$$

При каждом распределении бактерий по тарелкам вероятность того, что на данной тарелке окажется бактерия, равна $1/L$. Вероятность того, что на данной тарелке бактерий нет, равна

$$(1 - 1/L). \quad (15)$$

Вероятность того, что после N попыток на данной тарелке бактерий нет, равна

$$P(0) = (1 - 1/L)^N. \quad (16)$$

так как множитель (15) появляется при каждой попытке.

Учитывая, что $\langle n \rangle = N/L$, можно переписать (16) в виде

$$P(0) = (1 - \langle n \rangle/N)^N \quad (17)$$

Мы знаем, что по определению экспоненциальной функции в предельном случае больших N можно написать

$$\exp(-\langle n \rangle) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1 - \langle n \rangle/N)^N. \quad (18)$$

Таким образом, при $N \gg 1$ и $L \gg 1$ получаем в согласии с (11)

$$P(0) = \exp(-\langle n \rangle). \quad (19)$$

Задача VII. 2. *Случайные импульсы.* Радиоактивный источник испускает альфа-частицы, которые регистрируются со средней частотой 1 частица/с.

a. Какова вероятность зарегистрировать точно 10 альфа-частиц за 5 с? *б.* 2 альфа-частицы за 1 с? *в.* Ни одной частицы за 5 с? Обратите внимание на то, что ответы для *a* и *б* неодинаковы.

VIII. Теорема Найквиста

Теорема Найквиста касается тепловых флуктуаций напряжения в элементе электрической цепи. Эта теорема играет важную роль в экспериментальной физике и электронике. Она позволяет получить количественное выражение для величины напряжения тепловых шумов в резисторе, находящемся в тепловом равновесии. Поэтому эта теорема необходима при любой оценке предельного отношения сигнала к шуму в экспериментальной установке. В первоначальной форме [130] (см. также [78]) теорема Найквиста утверждала, что среднеквадратичное значение напряжения на резисторе с сопротивлением R при тепловом равновесии и температуре T дается выражением

$$\boxed{\langle V^2 \rangle = 4 R k_B T \Delta f}, \quad (1)$$

где Δf — ширина интервала частот, в пределах которого измеряются флуктуации напряжения. (Здесь частота относится к числу колебаний в единицу времени, а не к числу радиан в единицу времени.) Все частоты за пределами данного интервала не учитываются. Ниже будет показано, что мощность тепловых шумов на единственный частотный интервал, выделяемая резистором на

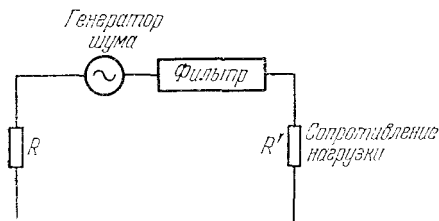


Рис. VIII.1. Эквивалентная схема с сопротивлением R и генератором теплового шума подключенным к сопротивлению нагрузки R' .

Ток в цепи равен $I = V/(R + R')$, и поэтому рассеиваемая на нагрузке средневладратичная мощность равна $\mathcal{P} = (I^2) R' = \frac{(V^2) R'}{(R + R')^2}$; это выражение максимально по отношению к R' при $R' = R$. В таких случаях говорят, что нагрузка согласована с источником питания. При согласовании $\mathcal{P} = (V^2)/4R$. Фильтр позволяет ограничить рассматриваемый интервал частот, т. е. тот интервал, к которому принадлежат средневладратичные значения флуктуации напряжения.

согласованной нагрузке, равна $k_B T$; коэффициент 4 входит в (1) потому, что в цепи (рис. VIII. 1) мощность, выделяющаяся на произвольной активной нагрузке R' , равна

$$\langle I^2 \rangle R' = \frac{\langle V^2 \rangle R'}{(R + R')^2}, \quad (2)$$

и при согласовании ($R' = R$) имеем $\langle V^2 \rangle / 4R$.

Рассмотрим передающую линию длины l с волновым сопротивлением $Z_B = R$, к обоим концам которой подключены сопротивления R (рис. VIII. 2). Тогда вся энергия, проходящая по линии, будет без отражения поглощаться соответствующим резистором. Вся цепь поддерживается при температуре T .

Передающая линия по существу представляет собой одномерную электромагнитную полость. Мы используем для распределения фотонов в тепловом равновесии результаты гл. 15, но теперь вместо трех измерений ограничимся одним измерением. По передающей линии могут распространяться две фотонные, или электромагнитные, моды (по одной в каждом направлении), занимающие частотный интервал

$$\delta f = c'/l, \quad (3)$$

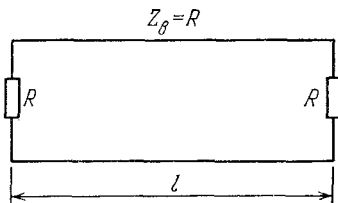


Рис. VIII.2. Передающая линия длиной l с согласованными оконечными нагрузками, используемая для вывода теореме Найквиста.

Волновое сопротивление передающей линии Z_B равно R . Согласно основной теореме для передающих линий оконечные нагрузки согласованы с линией, если их сопротивления R одинаковы.

где c' — скорость распространения по линии. По линии распространяется мода только одной поляризации, и каждая имеет в равновесии энергию

$$\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (4)$$

в соответствии с распределением Планка (15.7). Обычно в цепях мы имеем дело с классическим пределом $\hbar\omega \ll k_B T$, и поэтому тепловая энергия на одну моду равна $k_B T$. Отсюда следует, что при частотном интервале Δf энергия в линии равна

$$2 k_B T \frac{\Delta f}{\delta f} = \frac{2 k_B T l}{c'} \Delta f. \quad (5)$$

Таким образом, скорость передачи энергии по линии в одном направлении равна

$$k_B T \Delta f. \quad (6)$$

С другой стороны, вся мощность, выходящая из линии на конце, поглощается в оконечном импедансе на этом конце. Мощность \mathcal{P} , подводимая к нагрузке, равна

$$\mathcal{P} = \langle I^2 \rangle R = k_B T \Delta f. \quad (7)$$

Но $V = 2 R I$, и поэтому

$$\langle V^2 \rangle = 4 k_B T R \Delta f. \quad (8)$$

Этот результат и есть теорема Найквиста.

Зависимость $\langle V^2 \rangle$ от R и T была обнаружена экспериментально Джонсоном [131]. По наблюдаемой мощности шума он определил постоянную Больцмана k_B , и найденное значение совпало с точным значением в пределах 8%. На рис. VIII.3 приведены его результаты, показывающие зависимость $\langle V^2 \rangle$ от R при постоянных температуре и Δf .

*) При тепловом равновесии нагрузка должна с той же скоростью отдавать энергию в линию, так как иначе ее температура стала бы повышаться.

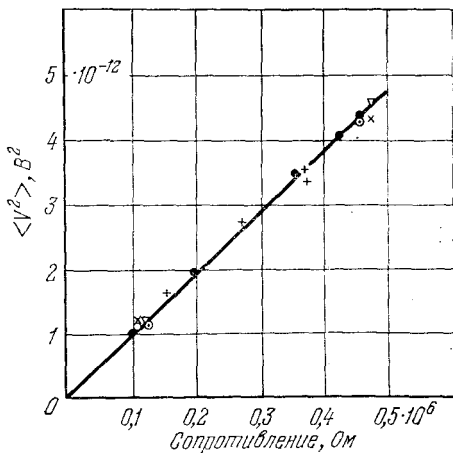


Рис. VIII.3. Зависимость среднеквадратичной величины напряжения от сопротивления для различных проводников, в том числе для электролитов.

Зачерненные кружки — угольная нить, прямые крестики — проволока из «адванса», косые крестики — раствор CuSO_4 в воде, треугольники — раствор NaCl в воде, кружки с точкой — раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воде, светлый кружок — раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в воде

IX. Уравнение переноса Больцмана

Рассмотрим классическую теорию явлений переноса, используя уравнение переноса Больцмана. Основанный на этом уравнении метод оказывается не только очень полезным при рассмотрении многих задач, но и достаточно простым.

Воспользуемся шестимерным пространством в декартовых координатах \mathbf{r} и \mathbf{v} . Функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ определяется соотношением

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \text{число частиц в } d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (1)$$

Скорость изменения со временем $\partial f / \partial t$ в точке \mathbf{r}, \mathbf{v} определяется перемещением частиц внутрь элемента объема и из него, а также столкновениями между частицами:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{перем}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столкн}}. \quad (2)$$

Предположим, что число частиц сохраняется. Если это не так, то в правую часть (2) следует добавить члены, связанные с образованием и рекомбинацией частиц. Введение добавочных членов необходимо, например, в теории полупроводников и в теории ядерных реакторов.

Наиболее простой способ вывода уравнения Больцмана основан на следующих рассуждениях. Рассмотрим, как сказывается на функции распределения $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ смещение по времени на dt . Если следовать вдоль линии тока, то из теоремы Лиувилля следует, что распределение сохраняется, т. е.

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}), \quad (3)$$

если не учитывать столкновений. Получаем

$$f(t + dt, \mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столкн}}, \quad (4)$$

где правая часть определяет влияние столкновений. Таким образом,

$$dt \frac{\partial f}{\partial t} + d\mathbf{r} \text{grad}_r f + d\mathbf{v} \text{grad}_v f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столкн}}, \quad (5)$$

или, обозначая ускорение $d\mathbf{v}/dt$ через α , имеем

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \text{grad}_r f + \alpha \text{grad}_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столкн}}}. \quad (6)$$

Таково уравнение Больцмана в общей форме. Ускорение можно выразить через внешнюю силу, действующую на частицу.

Вывод можно провести и несколько по-иному. Если число частиц сохраняется, то должно выполняться соотношение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{перем}} + \operatorname{div} f \mathbf{u} = 0, \quad (7)$$

где \mathbf{u} — вектор скорости в шестимерном пространстве:

$$\mathbf{u} \equiv (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, v_x, v_y, v_z).$$

Тогда согласно векторному тождеству

$$\operatorname{div} f \mathbf{u} = f \operatorname{div} \mathbf{u} + \mathbf{u} \operatorname{grad} f.$$

Теорема Лиувилля утверждает, что $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{перем}} = -\alpha \operatorname{grad}_v f - \mathbf{v} \operatorname{grad}_r f, \quad (8)$$

что согласуется с (6).

Член, ответственный за столкновения, требует специального рассмотрения, но для многих задач можно оправдать (приближенно) введение времени релаксации $\mathcal{T}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, определяемое уравнением

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}} = -\frac{f - f_0}{\mathcal{T}}, \quad (9)$$

где f_0 — функция распределения в тепловом равновесии. Предположим, что неравновесное распределение скоростей обусловлено кратковременно действующими внешними силами. Тогда возвращение функции распределения к равновесию определяется посредством (9). Заметим, что по определению $\partial f_0 / \partial t = 0$, и, следовательно,

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\mathcal{T}}. \quad (10)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} \exp(-t/\mathcal{T}). \quad (11)$$

Объединяя (2), (8) и (9), получаем уравнение переноса Больцмана в приближении времени релаксации *):

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \alpha \operatorname{grad}_v f + \mathbf{v} \operatorname{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\mathcal{T}}}. \quad (12)$$

В стационарном состоянии $\partial f / \partial t = 0$.

*) Если введение времени релаксации нельзя оправдать, то член, ответственный за столкновения, требует детального рассмотрения, при котором необходимо вводить вероятности перехода для процессов, приводящих частицу в объем $dr dv$ и уводящих ее оттуда. В общем случае это приводит к интегродифференциальному уравнению.

Электропроводность электронного газа.

Пусть в образце в направлении x приложено электрическое поле E и имеется температурный градиент $d\tau/dx$. Наша цель состоит в том, чтобы приближенно найти из уравнения Больцмана функцию распределения и затем определить поток электрического заряда и энергии, причем далее мы ограничимся стационарным случаем, так что $\partial f/\partial t = 0$. Тогда для частиц с зарядом q и массой m , находящихся в электрическом поле, уравнение переноса (12) приобретает вид

$$\frac{qE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} + u \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{f - f_0}{\mathcal{T}}, \quad (13)$$

поскольку ускорение равно

$$a = qE/m. \quad (14)$$

Здесь u это x -компонента скорости. Перепишем (13) следующим образом:

$$f = f_0 - \mathcal{T} \left(\frac{qE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} + u \frac{\partial f}{\partial x} \right), \quad (15)$$

где f_0 — функция распределения при тепловом равновесии. Предположим теперь, что мы имеем дело со слабыми полями и малыми градиентами, так что изменение функции распределения будет невелико, и поэтому можно пренебречь в выражении для f квадратичными членами и произведениями с $(f - f_0)$. Иными словами, мы предполагаем, что $(f - f_0) \ll 1$. В этом приближении

$$f = f_0 - \mathcal{T} \left(\frac{qE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u} + u \frac{\partial f_0}{\partial x} \right). \quad (16)$$

Эффекты более высокого порядка можно найти посредством итераций, когда при нахождении решения в заданном порядке для выражения в скобках используется решение предыдущего порядка.

Функция f_0 зависит от энергии частицы ϵ , температуры τ и химического потенциала μ , причем энергия частицы зависит от ее скорости. Таким образом,

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{d\mu}{dx} + \frac{\partial f_0}{\partial \tau} \frac{d\tau}{dx}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial u} = \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{d\epsilon}{du} = m u \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}. \quad (18)$$

Обычно электропроводность определяется при условиях $d\tau/dx = 0$ и $dn/dx = 0$, где n — концентрация носителей. Тогда $\partial f_0/\partial x = 0$ и (16) сводится к соотношению

$$f = f_0 - \mathcal{T} q E u \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}. \quad (19)$$

Для частиц с зарядом q плотность электрического тока определяется следующим образом:

$$j_q = \int q u f dv = - \mathcal{F} q^2 E \int u^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) dv, \quad (20)$$

поскольку $\int u f_0 dv = 0$, так как f_0 — четная функция компоненты скорости u . Вынося \mathcal{F} за знак интеграла, мы предполагаем, что время релаксации не зависит от скорости, однако теорию легко построить и без этого ограничения.

В случае распределения Максвелла

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi\tau} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2\tau), \quad (21)$$

где v — величина скорости: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Физический смысл функции распределения в форме (21) следует из определения f_0 посредством (1). Оно отличается от определения, использованного для f в гл. 11 или в гл. 13. Заметим, что для распределения Максвелла

$$\frac{\partial f_0}{\partial e} = -\frac{1}{\tau} f_0, \quad (22)$$

и, следовательно, согласно (20)

$$j_q = \frac{\mathcal{F} q^2 E}{\tau} \int u^2 f_0 dv. \quad (23)$$

Но кинетическая энергия для движения в x -направлении равна

$$\frac{1}{2} m \int u^2 f_0 dv = \frac{1}{2} n \tau, \quad (24)$$

так что

$$j_q = \frac{n q^2 \mathcal{F}}{m} E. \quad (25)$$

Электропроводность равна $\sigma = j_q/E$ или

$$\boxed{\sigma = \frac{n q^2 \mathcal{F}}{m}}. \quad (26)$$

ЛИТЕРАТУРА*)

1. *M. Земанский*, Температуры очень низкие и очень высокие, «Мир», 1968.
2. *M. Planck*, Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, Ann. der Phys. 4, 553 (1901).
3. *J. W. Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics, Yale Univ. Press, 1902.
4. *N. Bohr*, On the constitution of atoms and molecules, Phil. Mag. 26, 1 (1913).
5. Atomic energy levels, Nat. Bureau Stand. Circular 467.
- 6* *В. И. Смирнов*, Курс высшей математики, «Наука», 1974, т. 3, ч.2.
7. *R. C. Tolman*, Principles of statistical mechanics, Oxford Univ. Press, 1938.
8. *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, «Наука», 1962.
9. *N. Kurti*, Nuovo Cimento, Suppl. 6, 1109 (1957).
10. *M. Zemansky*, Heat and thermodynamics, McGraw-Hill, 1968.
11. *J. Jeans*, Mysterious universe, Cambridge Univ. Press, 1903, p. 4.
12. *Дж. Майер*, *М. Гинперт-Майер*, Статистическая механика, ИЛ, 1952, гл. 4.
13. *T. C. Harman*, *J. M. Honig*, Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications. McGraw-Hill, 1967.
14. *N. F. Ramsey*, Phys. Rev. 103, 20 (1956).
15. *M. J. Klein*, Negative absolute temperature, Phys. Rev. 104, 589 (1956).
16. *E. M. Purcell*, *R. V. Pound*, Phys. Rev. 81, 279 (1951).
17. *A. Abragam*, *W. G. Proctor*, Phys. Rev. 106, 160 (1957); 109, 1441 (1959).
18. *Л. Д. Ландау*, *Е. М. Лифшиц*. Статистическая физика, «Наука», 1964.
19. *A. W. Overhauser*, Phys. Rev. 92, 411 (1953).
20. *Ch. Kittel*, Phys. Rev. 95, 589 (1954).
21. *T. Carver*, *C. P. Slichter*, Phys. Rev. 92, 212 (1953).
- 22* *А. Абрагам*, Ядерный магнетизм. ИЛ, 1963.
23. *H. B. Callen*, Thermodynamics, Wiley, 1960.
- 24* *В. И. Смирнов*, Курс высшей математики, «Наука», 1974, т. 2.
25. *H. M. James*, *E. Guth*, J. Chem. Phys. 11, 455 (1943); Polymer Sci. 4, 153 (1945).
26. *L. R. G. Treloar*, Physics of rubber elasticity, Oxford, 1958.
- 27* *М. В. Волкенштейн*, Конфигурационная статистика полимеров, изд. АН СССР, 1959.
28. *A. B. Pippard*, Elements of classical thermodynamics, Cambridge, 1957.
29. *H. F. Stimson*, Am. J. Phys. 23, 614 (1955).
30. Temperature — its measurement and control in science and industry, v. III, Reynolds, 1962, p. 41—50.
31. *E. R. Cohen*, *J. W. M. DuMond*, Rev. Mod. Phys. 37, 537 (1955).
32. *B. N. Taylor*, *W. H. Parker*, *D. N. Langenberg*, Rev. Mod. Phys. 41, July (1969).

*) Звездочкой обозначена дополнительная литературы, добавленная при переводе.

- 33*. Рекомендуемые согласованные значения фундаментальных физических постоянных, 1973, УФН 115, вып. 4 (1975).
34. R. B. Frankel, D. A. Shirley, N. J. Stone, Phys. Rev. 140A, 1020 (1965).
35. W. Pauli, Z. Phys. 31, 765 (1925).
36. W. Pauli, Phys. Rev. 58, 716 (1940).
37. F. Mandl, Introduction to quantum field theory, Intersci., 1959, p. 53.
38. A. T. Stewart, Positron annihilation, Acad. Press, 1960.
39. E. Fermi, Z. Phys. 36, 902 (1926).
40. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A112, 661 (1926).
41. D. W. Osborne, B. Weinstock, B. M. Abraham, Phys. Rev. 75, 988 (1949).
- 42*. D. D. Osheroff, W. J. Gully, R. C. Richardson, D. M. Lee, Phys. Rev. Lett. 29, 920 (1972).
43. P. M. Morse, R. H. Bolt, Rev. Mod. Phys. 16, 70 (1964).
44. R. H. Bolt, J. Acoust. Soc. Am. 10, 228 (1939).
45. E. Fermi, Notes on thermodynamics and statistics, Univ. Chicago Press, 1966.
46. O. Sackur, Ann. der Phys. 36, 958 (1911).
47. O. Sackur, Ann. der Phys. 40, 67 (1913).
48. H. Tetrode, Ann. der Phys. 38, 434 (1912).
49. H. Tetrode, Ann. der Phys. 39, 255 (1912).
50. W. F. Giauque, H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 51, 2300 (1929).
51. K. Clausius, Z. phys. Chem. B31, 459 (1963).
52. Landolt-Börnstein tables, 6-th ed. v. 2, pt. 4.
53. M. J. Klein, L. Tisza, Phys. Rev. 76, 1861 (1949).
54. J. C. Slater, Introduction to chemical physics, McGraw-Hill, 1939, ch. 12.
55. P. M. Marcus, J. H. McFee, Recent research in molecular beam, ed. I, Esterman, Acad. Press, 1958.
56. J. H. Jeans. Introduction to the kinetic theory of gases, Cambridge Univ. Press, 1940, ch. 5.
57. J. C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc. 159, 249 (1866).
58. L. Loeb, Kinetic theory of gases, 2-nd ed., Dover, 1934.
59. M. Knudsen, Kinetic theory of gases, Methuen, 1946.
60. С. Чепмен, Т. Коулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960.
61. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, Wiley, 1954.
62. Л. Больцман, Лекции по теории газов, Гостехиздат, 1956.
63. F. Juttner, Z. Phys. 47, 542 (1928).
64. W. H. Lien, N. E. Phillips, Phys. Rev. 133A, 1370 (1964).
65. A. C. Anderson, W. Reese, J. C. Wheatley, Phys. Rev. 130, 495 (1963).
66. J. Wilks, The properties of liquid and solid helium, Clarendon Press, 1967.
67. J. C. Wheatley, Am. J. Phys. 36, 181—210 (1968).
68. N. S. Betts, Contemp. Phys. 9, 97 (1968).
69. Л. Аллер, Внутреннее строение звезд, «Мир», 1970.
70. D. H. Menzel, P. L. Bhatnagar, H. K. Sen. Stellar interiors, Chapman a. Hall, 1963, ch. 12.
71. A. S. Eddington, Internal constitution of stars, Cambridge Univ. Press, 1926.
72. Дж. Блаут, В. Вайскопф, Теоретическая ядерная физика, ИЛ, 1954.
73. M. A. Preston, Physics of nucleus, Addison-Westey, 1962.
74. M. Planck, Physikalische Abhandlungen und Vortraege, Vieweg, 1958.
75. M. J. Klein, Phys. Today 19, 23 (1966).
76. D. ter Haar, Old quantum theory, Pergamon Press, 1967.
77. E. P. Wigner, Rev. Mod. Phys. 29, 255 (1957).
78. Ч. Киттель, Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.
79. О. Струве и др., Элементарная астрономия, «Наука», 1967.
80. P. J. E. Peebles, D. T. Wilkinson, Scient. Am. June, 28 (1967).

81. S. Weinberg, Universal neutrino degeneracy, Phys. Rev. **128**, 1457 (1962).
82. R. H. Brown, R. Q. Twiss, Nature **177**, 27 (1956).
83. E. M. Parcell, Nature **178**, 1449 (1956).
84. P. Debye, An. der Phys. **39**, 789 (1912).
85. M. Born, T. V. Karman, Phys. Z. **13**, 297 (1912); **14**, 65 (1913).
86. J. Wiebes, C. G. Niel-Hakkenberg, H. C. Kramers, Physica **23**, 625 (1957).
87. F. London, J. Phys. Chem. **43**, 49 (1939).
88. C. A. Swenson, Phys. Rev. **79**, 626 (1950).
89. A. Einstein, Sitzungsber, Akad. Wissensch. Berlin 261 (1924); 3 (1925).
90. D. L. Mills, Phys. Rev. **134**, A306 (1964).
91. B. Bertram, R. A. Guyer, Sci. Am. August, 85 (1967).
92. D. G. Henshaw, A. D. B. Wood, Phys. Rev. **121**, 1266 (1961).
93. L. Meyer, F. Reif, Phys. Rev. **123**, 727 (1961).
94. G. W. Rayfield, Phys. Rev. Lett. **16**, 934 (1966).
95. R. B. Dingle, Theory of helium II, Adv. Phys. **1**, 111 (1952).
96. J. Wilks, Properties of liquid and solid helium, Oxford Univ. Press, 1967.
- 97* И. М. Халатников, Теория сверхтекучести, «Наука», 1971.
98. E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **7**, 103 (1939).
99. International critical tables, v. 3.
100. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts & Sci. **47**, 442 (1912).
101. H. van Dijk et al., J. Res. NBS **63A**, 12 (1959).
102. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys. **5**, 964 (1937).
103. B. M. Abraham, D. W. Osborne, B. Weinstein, Phys. Rev. **80**, 366 (1950).
104. S. G. Sydorovak, T. R. Roberts, Phys. Rev. **106**, 175 (1957).
105. H. N. V. Temperly, Changes of state, Cleaver-Hume Press, 1956.
106. L. Michaelis, M. L. Menten, Biochem. Z. **49**, 333 (1913).
107. C. Tanford, Physical chemistry of macromolecules, Wiley, 1961, p. 641.
108. A. Rossi-Fanelli, E. Antonini, Arch. Biochem. Biophys. **77**, 478 (1958).
109. Fruton, Simmons, General Biochemistry, Wiley, 1961.
110. J. Monod, J. Wyman, J. P. Changeux, J. Mol. Biol. **12**, 88 (1965).
111. C. Bohr, Zbl. Physiologie **17**, 682 (1903).
112. Г. Малер, Ю. Кордес, Основы биохимических реакций, «Мир», 1970.
113. И. Клотц, Энергетика биохимических реакций, «Мир», 1970.
114. Е. М. Парселл, Электричество и магнетизм, «Наука», 1971.
115. C. Y. Fong, C. Kittel, Am. J. Phys. **35**, 1091 (1967).
116. E. A. Guggenheim, On magnetic and electrostatic energy, Proc. Roy. Soc. **A115**, 49 (1936)
117. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. **A115**, 70 (1936).
118. B. Becker, W. Döring, Ferromagnetismus, Springer, 1939.
- 119* С. В. Вонсовский, Магнетизм, «Наука», 1971.
120. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
121. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
122. Т. М. Бириштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
123. McDougall, E. Stoner, Phil. Trans Roy. Soc. **237**, 67 (1938).
124. E. Stoner, Phil. Mag. **28**, 257 (1939).
125. A. Fletcher et al., An index to mathematical tables, 2-nd ed., Addison-Wesley, 1962.
126. S. D. Poisson, Recherches sur la probabilité en matière criminelle et en matière civile, Paris, 1837.
127. E. L. Ellis, M. Delbrück, The growth of bacteriophage J. Gen. Physiol. **22**, 365 (1939).
128. G. Stent, Molecular biology of bacterial viruses, Freeman, 1963.
129. T. C. Fry, Probability and its engineering uses, Van Nostrand, 1928.
130. H. Nyquist, Phys. Rev. **32**, 110 (1928).
131. J. B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 97 (1928).