

Министерство образования и науки Российской  
Федерации  
Воронежский государственный университет

**Термодинамика  
и статистическая физика  
Статистика идеального газа**

*Учебное пособие*

Специальности:

“Физика”	(010400)
“Микроэлектроника и полупроводниковые приборы”	(013800)
“Радиофизика и электроника”	(014100)

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по  
классическому университетскому образованию в качестве  
учебного пособия*

**Воронеж 2004**

Утверждено научно-методическим советом физического факультета  
31 августа 2004 г.

Авторы: Алмалиев А.Н.  
Копытин И.В.  
Корнев А.С.  
Чуракова Т.А.

Учебное пособие подготовлено на кафедре теоретической физики  
физического факультета  
Воронежского государственного университета  
в рамках курса  
“Термодинамика, статистическая физика и физическая кинетика”

Рекомендуется для студентов специальностей  
010400 (физика)  
013800 (радиофизика и электроника)  
014100 (микроэлектроника и полупроводниковые приборы)  
4 курса дневной формы обучения  
и специальности 013800 (радиофизика и электроника)  
4 курса вечерней формы обучения

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>1 Квантовое каноническое распределение</b>	<b>5</b>
1.1 Особенности идеальных систем . . . . .	5
1.2 Квантовые идеальные системы . . . . .	6
<b>2 Классическая статистика идеального газа</b>	<b>14</b>
2.1 Распределение Максвелла–Больцмана . . . . .	14
2.2 Распределение Максвелла . . . . .	14
2.3 Распределение Больцмана . . . . .	23
<b>3 Квантовая статистика идеального газа</b>	<b>31</b>
3.1 Общие свойства квантового идеального газа . . . . .	31
3.2 Слабо вырожденный газ . . . . .	38
3.3 Сильно вырожденные газы . . . . .	40
3.3.1 Электронный газ в металле . . . . .	41
3.3.2 Свойства вырожденного Бозе-газа . . . . .	52
3.4 Равновесное излучение . . . . .	55
<b>4 Вычисление флуктуаций</b>	<b>60</b>
4.1 Корреляционные моменты . . . . .	60
4.2 Методы вычисления флуктуаций . . . . .	61
4.2.1 Методы математической статистики . . . . .	61
4.2.2 Статистический аппарат Гиббса . . . . .	62
4.2.3 Вычисление малых флуктуаций . . . . .	66
<b>Приложение</b>	<b>71</b>
А. Основные формулы термодинамики . . . . .	71
Б. Классические канонические распределения . . . . .	72
В. Некоторые температурные масштабы . . . . .	74
Г. Вычисление интеграла Ферми . . . . .	75
Д. Бозе-конденсация . . . . .	78

## Введение

Настоящее пособие предназначается для практических занятий и самостоятельной работы по курсу “Термодинамика, статистическая физика и физическая кинетика” для студентов физического факультета.

Пособие включает в себя вопросы курса, посвященные изучению так называемых идеальных систем — статистических ансамблей невзаимодействующих частиц. Для их исследования широко используется аппарат одночастичных распределений.

Пособие содержит 4 главы, охватывающие следующие вопросы курса: квантовое каноническое распределение в “негазовых” системах (гл. 1); классическая статистика идеального газа — распределение Максвелла–Больцмана (гл. 2); квантовая статистика идеального газа — распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна (гл. 3); методы вычисления квадратичных флуктуаций термодинамических параметров (гл. 4). Необходимый справочный материал содержится в Приложении.

Каждый раздел начинается с основных теоретических положений и формул, знание которых необходимо при решении задач, и содержит указания по их практическому использованию. Далее рассматривается подробное решение нескольких типичных задач и приводится ряд задач (без решения) для самостоятельной работы. Наиболее трудные задачи отмечены звездочкой. *Обязательные* для решения — кружком °.

В настоящем пособии всюду, где это не оговорено особо,  $T$  обозначает температуру,  $V$  — объем,  $\mathcal{P}$  — давление,  $\bar{E}$  (или  $U$ ) — внутреннюю энергию,  $F$  — свободную энергию,  $\Phi$  — термодинамический потенциал Гиббса,  $N$  — полное число частиц,  $n_0 = N/V$  — их концентрацию.

Приведем численные значения фундаментальных физических констант (в системе СИ), упомянутых в настоящем пособии:

постоянная Больцмана  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;

постоянная Планка  $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;

масса электрона  $m = 9.11 \cdot 10^{-31}$  кг; масса протона  $m = 1.67 \cdot 10^{-27}$  кг;

элементарный заряд  $|e| = 1.602 \cdot 10^{-19}$  Кл;

скорость света в вакууме  $c = 2.998 \cdot 10^8$  м/с.

## Глава 1

# Квантовое каноническое распределение

## 1.1 Особенности идеальных систем

*Идеальным статистическим ансамблем* называется система с аддитивным гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^N h_i,$$

где  $N$  — число частиц в системе,  $h_i$  — гамильтониан  $i$ -й частицы. Гамильтониан здесь может быть как классическим, так и квантовым.

Легко видеть, что для идеальных систем каноническое распределение Гиббса (см. ч.1) факторизуется:

$$W(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(q, p)}{kT}} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{Z_i} e^{-\frac{h_i(q_i, p_i)}{kT}}, \quad (1.1)$$

где  $Z$ ,  $Z_i$  — соответственно полный и одночастичный интегралы состояний,  $T$  — температура системы,  $p_i$ ,  $q_i$  — соответственно обобщенные импульс и координата  $i$ -й частицы,  $p = (p_1, \dots, p_N)$ ,  $q = (q_1, \dots, q_N)$ . Поэтому в случае идеальной системы удобно перейти от  $N$ -частичного распределения к одночастичному для  $k$ -й частицы, проинтегрировав (1.1) по координатам и импульсам остальных  $N - 1$  частиц с номерами  $i \neq k$ :

$$W_k(q_k, p_k) = \frac{1}{Z_k} e^{-\frac{h_k(q_k, p_k)}{kT}}. \quad (1.2)$$

Распределение (1.2) для фазового пространства одной частицы можно переписать для энергии этой частицы:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-\varepsilon/kT} g(\varepsilon, a), \quad (1.3)$$

где  $\tilde{Z}$  — одночастичный (удельный) интеграл состояний,  $g(\varepsilon, a)$  — плотность состояний,  $a$  — внешние параметры.

Напомним, что основной расчетной характеристикой изотермических систем является интеграл состояний  $Z$  (см. Приложение Б.). *Для идеальных систем интеграл состояний мультипликативен, а экстенсивные термодинамические параметры аддитивны.*

Данная глава посвящена изучению идеальных систем, не являющихся газами в полном смысле этого слова. Это такие системы, в которых частицы локализованы в областях, много меньших размеров самих ансамблей (ионы в узлах кристаллической решетки), либо тепловые эффекты реализуются на непоступательных степенях свободы (многоатомные молекулы) и т.п. Различные классические “негазовые” идеальные системы подробно исследовались в части I.

## 1.2 Квантовые идеальные системы

Классическое одночастичное распределение по энергиям (1.3) легко обобщается на квантовый случай для частицы с известным энергетическим спектром  $\varepsilon_n$ :

$$W_n = \frac{g_n}{\tilde{Z}} e^{-\varepsilon_n/kT}, \quad (1.4)$$

где  $g_n$  — статистический вес квантового состояния с энергией  $\varepsilon_n$ . Он равен кратности вырождения данного уровня.

В данной главе мы ограничимся системами с дискретным одночастичным спектром. Поэтому одночастичный интеграл состояний превращается в сумму по всем квантовым состояниям (*статистическую сумму*):

$$\tilde{Z} = \sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT}. \quad (1.5)$$

Термодинамические характеристики квантового ансамбля рассчитываются по тем же формулам, что и в классическом случае. Различие заключается в способе получения интеграла состояний. Статистическая сумма (1.5) сводится к классическому интегралу состояний при условии

$$T \gg T_0, \quad (1.6)$$

где  $T_0 \sim \Delta\varepsilon/k$  — характеристическая температура системы,  $\Delta\varepsilon$  — характерное межуровневое расстояние. Тогда дискретностью уровней можно пренебречь.

**Пример 1.1°.** Система  $N$  невзаимодействующих одномерных линейных гармонических осцилляторов с частотой  $\omega$  поддерживается при температуре  $T$ . Найти характеристическую температуру, свободную энер-

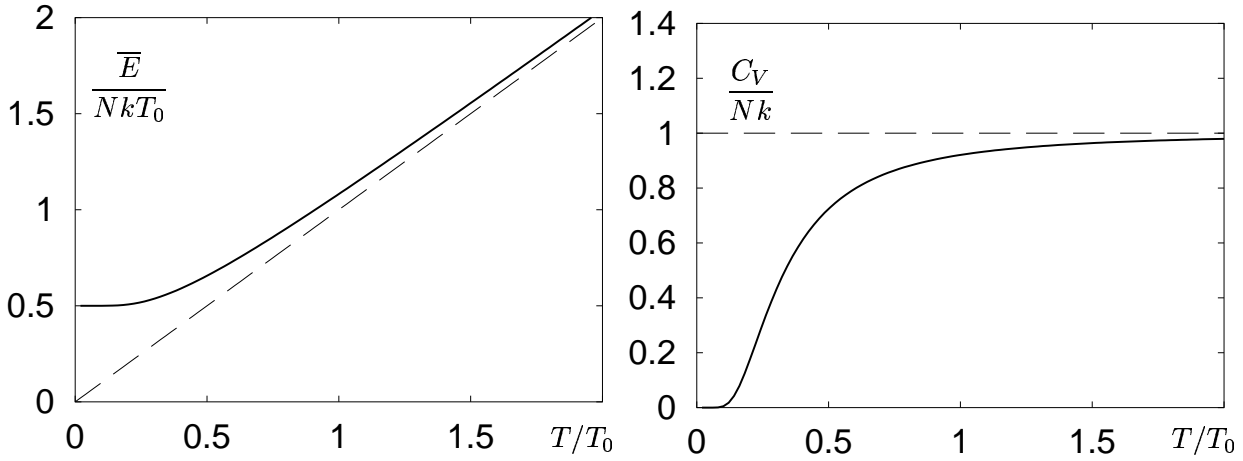


Рис. 1.1.

гию, энтропию, внутреннюю энергию, теплоемкость. Исследовать предельные случаи высоких и низких температур.

*Решение.* Вспомним вид энергетического спектра одномерного осциллятора:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right); \quad g_n = 1; \quad n = 0, 1, \dots \quad (1.7)$$

Характеристическая температура дается выражением  $T_0 = \hbar\omega/k$ . Подставляя (1.7) в (1.5), получим удельную статистическую сумму<sup>1</sup>:

$$\tilde{Z} = \left[ 2 \operatorname{sh} \frac{T_0}{2T} \right]^{-1}. \quad (1.8)$$

Свободную энергию, энтропию и внутреннюю энергию рассчитаем на основе (1.8) с использованием соотношений (Б.4), (Б.5) и (Б.7) Приложения (напомним, что  $Z = \tilde{Z}^N$  в силу свойства мультипликативности и идентичности осцилляторов):

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = NkT \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{T_0}{2T} \right); \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -k \left[ \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{T_0}{2T} \right) - \frac{T_0}{2T} \operatorname{cth} \frac{T_0}{2T} \right]; \\ \bar{E} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{T_0}{2T} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Используем формулу суммирования бесконечной геометрической прогрессии:  
 $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = (1 - e^{-\alpha})^{-1}, \quad \alpha > 0.$

Получим также и теплоемкость:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = Nk \left( \frac{\frac{T_0}{2T}}{\operatorname{sh} \frac{T_0}{2T}} \right)^2. \quad (1.9)$$

Графики зависимости внутренней энергии  $\bar{E}$  и теплоемкости  $C_V$  от температуры представлены на рис. 1.1.

Исследуем предельные случаи.

1. *Высокие температуры* ( $T \gg T_0$ ). Разложим полученные термодинамические величины в ряд Тейлора по малому параметру  $T_0/T$  и сохраним только слагаемые в первом исчезающем порядке:

$$\begin{aligned} F &\approx NkT \ln \left( 2 \frac{T_0}{2T} \right) = NkT \ln \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right); \\ S &\approx -Nk \left[ \ln \left( 2 \frac{T_0}{2T} \right) - \frac{T_0}{2T} \frac{1}{\frac{T_0}{2T}} \right] \approx Nk \ln \frac{\hbar\omega}{kT}; \\ \bar{E} &\approx N \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{1 - \frac{T_0}{T} - 1} \right] = \frac{N\hbar\omega}{2} + NkT; \quad C_V \approx Nk. \end{aligned}$$

Легко заметить, что температурные зависимости всех величин с точностью до аддитивной константы совпадают с классическими. Для внутренней энергии эта константа равняется энергии нулевых колебаний. Теплоемкость совсем не зависит от температуры; ее значение совпадает с классическим. Данные факты объясняются тем, что при высоких температурах дискретностью энергетических уровней можно пренебречь (см. комментарий к условию (1.6)).

2. *Низкие температуры* ( $T \ll T_0$ ). Здесь сильно сказывается дискретность энергетических уровней и результаты будут существенно отличаться от классических. Разлагая по малому параметру  $e^{-T_0/T}$ , получаем:

$$\begin{aligned} F &\approx NkT \ln \left( 2 \frac{e^{T_0/2T}}{2} \right) = \frac{1}{2} NkT_0 = \frac{N\hbar\omega}{2}; \\ S &\approx -\frac{NkT_0}{2T} \left[ 1 - \frac{1 + e^{-T_0/T}}{1 - e^{-T_0/T}} \right] \approx Nk \frac{T_0}{T} e^{-T_0/T}; \\ \bar{E} &\approx \frac{N\hbar\omega}{2}; \quad C_V \approx Nk \left( \frac{\frac{T_0}{2T}}{\frac{1}{2} e^{T_0/2T}} \right)^2 = Nk \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-T_0/T}. \end{aligned}$$

Обратим внимание на два факта: во-первых, внутренняя и свободная энергия при  $T \rightarrow 0$  перестают зависеть от температуры, но сами в нуль,



как в классическом случае, *не обращаются*, а принимают значение энергии нулевых колебаний; во-вторых, теплоемкость, напротив, при низких температурах *стремится к нулю*. Такое поведение теплоемкости типично для всех квантовых систем.

Отметим также возрастание энтропии с увеличением температуры.

Полученные в данном примере результаты используются в теории теплоемкости кристаллов, а также в исследовании тепловых эффектов, обусловленных наличием у молекул колебательных степеней свободы (см. табл. В.1).  $\square$

**Пример 1.2°.** Решить предыдущую задачу для системы  $N$  одинаковых невзаимодействующих пространственных ротаторов, совершающих только вращательное движение. Момент инерции каждого ротатора  $I$ . Система поддерживается при температуре  $T$ .

*Решение.* Из курса квантовой механики известно, что спектр пространственного ротатора имеет следующую структуру:

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1); \quad g_l = 2l+1; \quad l = 0, 1, \dots \quad (1.10)$$

Характеристическая температура  $T_0 = \hbar^2/Ik$ .

Удельную статистическую сумму находим подстановкой (1.10) в (1.5):

$$\tilde{Z} = \sum_{l=0}^{\infty} g_l e^{-\varepsilon_l/kT} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_0}{2T} l(l+1)}. \quad (1.11)$$

Поскольку сумму (1.11) в замкнутой аналитической форме вычислить невозможно, исследуем только предельные случаи.

1. *Высокие температуры* ( $T \gg T_0$ ). Здесь можно пренебречь дискретностью энергетических уровней и заменить в (1.11) суммирование интегрированием:

$$\tilde{Z} \approx \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_0}{2T} l(l+1)} dl = [l(l+1) = x] = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_0}{2T} x} dx = \frac{2T}{T_0};$$

$$F \approx -NkT \ln \frac{2T}{T_0}; \quad S \approx Nk \left[ \ln \frac{2T}{T_0} + 1 \right] \approx Nk \ln \frac{2T}{T_0};$$

$$\bar{E} \approx NkT; \quad C_V \approx Nk.$$

2. При *низких температурах* ( $T \ll T_0$ ) ограничимся только вкладом  $s$ - и  $p$ -состояний:

$$\tilde{Z} \approx \sum_{l=0}^1 (\dots) = 1 + 3e^{-T_0/T};$$

$$\begin{aligned}
F &\approx -NkT \ln\left(1 + 3e^{-T_0/T}\right) \approx -3NkT e^{-T_0/T}; \\
S &\approx 3Nk\left(1 + \frac{T_0}{T}\right) e^{-T_0/T} \approx 3Nk\frac{T_0}{T} e^{-T_0/T}; \\
\bar{E} &\approx 3NkT_0 e^{-T_0/T}; \quad C_V \approx 3Nk\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-T_0/T}.
\end{aligned}$$

Все вычисления аналогичны предыдущему примеру. Предлагаем читателю выполнить их самостоятельно, а также проанализировать результаты, которые используются в исследовании тепловых эффектов, обусловленных наличием у молекул вращательных степеней свободы (см. табл. В.2).  $\square$

**Пример 1.3°.** Система состоит из  $N$  неподвижных частиц с внутренними степенями свободы. Энергия каждой частицы может принимать только два значения:  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$ . Кратности вырождения уровней соответственно  $g_0$  и  $g_1$ . Температура системы  $T$ . Найти характеристическую температуру, заселенность уровней, свободную энергию, энтропию, внутреннюю энергию, теплоемкость. Исследовать предельные случаи высоких и низких температур.

**Решение.** Характеристическая температура  $T_0 = \Delta\varepsilon/k = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/k$ .

Удельная статистическая сумма дается выражением

$$\tilde{Z} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T}\right). \quad (1.12)$$

Вероятность заселения уровня (заселенность) вычисляем по формулам (1.4), (1.12):

$$\begin{aligned}
W_0 &= \frac{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}} = \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T}\right]^{-1}; \\
W_1 &= \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}} = \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T} \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T}\right]^{-1}.
\end{aligned} \quad (1.13)$$

Очевидно, что  $W_0$  — монотонно убывающая, а  $W_1$  — монотонно возрастающая функции температуры:

при  $T \rightarrow 0$   $W_0 \rightarrow 1$ ,  $W_1 \rightarrow 0$ ;

при  $T \rightarrow \infty$   $W_0 \rightarrow g_0/(g_0 + g_1) > 0$ ,  $W_1 \rightarrow g_1/(g_0 + g_1) < 1$  (уровень  $\varepsilon_1$  “насыщается”).

Ограниченность  $W_0$  снизу и  $W_1$  сверху в состоянии теплового равновесия обусловлена тем, что энергия каждой частицы не может принимать

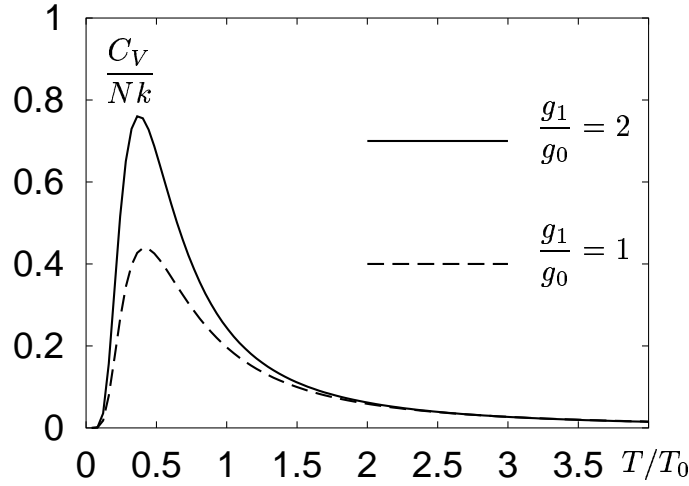


Рис. 1.2.

бесконечно большие значения (по сравнению с  $kT$ )<sup>2</sup>.

Опираясь на (1.12), стандартными методами получим термодинамические характеристики нашей системы:

$$F = -NkT \ln \left\{ g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} \left( 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T} \right) \right\}; \quad \bar{E} = N(\varepsilon_0 W_0 + \varepsilon_1 W_1);$$

$$S = Nk \left\{ \ln \left( g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} \right) + \frac{\bar{E}}{kT} \right\};$$

$$C_V = Nk \left( \frac{g_1}{g_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-T_0/T} \left( 1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_0/T} \right)^{-2}.$$

График зависимости  $C_V(T)$  дается на рис. 1.2. Проанализируем эту зависимость.

При *высоких* температурах ( $T \gg T_0$ ):

$$C_V = Nk \frac{g_1}{g_0} \left( 1 + \frac{g_1}{g_0} \right)^{-2} \left( \frac{T_0}{T} \right)^2.$$

При *низких* температурах ( $T \ll T_0$ ):

$$C_V = Nk \frac{g_1}{g_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-T_0/T}.$$

<sup>2</sup>Можно показать, что в случае *инверсной* заселенности формально получаются так называемые *состояния с отрицательной абсолютной температурой*. Здесь данная проблема не рассматривается.

Таким образом, поведение теплоемкости в нуле типично для всех квантовых систем. С ростом температуры, однако, при  $T \sim T_0$  теплоемкость достигает максимума, а затем вновь *снижается до нуля*. Чтобы объяснить этот факт, вспомним, что тепловая энергия накапливается за счет возбуждения все новых и новых внутренних степеней свободы. В нашем случае, в отличие от ротатора и осциллятора, энергия возбуждения каждой частицы ограничена сверху значением  $\varepsilon_1$ . С ростом энергии *самый верхний* уровень  $\varepsilon_1$  *насыщается*. Система перестает воспринимать тепловую энергию и ее теплоемкость устремляется к нулю. Такое поведение теплоемкости (*типа Шоттки*) характерно для всех систем с ограниченной энергией возбуждения внутренних степеней свободы. Физически это означает, что при  $T \gg T_0$  тепловое возбуждение так велико, что система может одинаково легко находиться как в нормальном, так и в возбужденном состояниях.

Предлагаем самостоятельно проанализировать температурную зависимость остальных термодинамических параметров нашей системы. Данная модель полезна, в частности, при исследовании тепловых свойств системы спинов во внешнем магнитном поле.  $\square$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Решить задачу примера 1.1 для системы изотропных двумерных осцилляторов.

(Ответ:  $\tilde{Z} = \left[2 \operatorname{sh} \frac{T_0}{2T}\right]^{-2}$ , где  $T_0 = \hbar\omega/k$ ; параметры  $F$ ,  $S$ ,  $\bar{E}$ ,  $C_V$  будут в 2 раза больше найденных в задаче примера 1.1.

Указание:  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1)$ ;  $g_n = n+1$ ,  $n = 0, 1, \dots$

Суммы вида  $\sum_{n=0}^{\infty} n^k e^{-\alpha n}$  вычисляются  $k$ -кратным дифференцированием  $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n}$  по  $\alpha$ .)

2. Решить задачу примера 1.1 для системы изотропных трехмерных осцилляторов.

(Ответ:  $\tilde{Z} = \left[2 \operatorname{sh} \frac{T_0}{2T}\right]^{-3}$ , где  $T_0 = \hbar\omega/k$ ; параметры  $F$ ,  $S$ ,  $\bar{E}$ ,  $C_V$  будут в 3 раза больше найденных в задаче примера 1.1.

Указание:  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{3}{2})$ ;  $g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ ,  $n = 0, 1, \dots$ )

**3.** Определить отношение колебательных характеристических температур молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$ , считая, что квазиупругая сила во всех трех случаях одинакова.

(*Ответ:*  $\sqrt{2} : \sqrt{\frac{3}{2}} : 1$ .)

**4.** Определить отношение вращательных характеристических температур молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$ , считая расстояния между ионами во всех трех случаях одинаковыми.

(*Ответ:*  $2 : \frac{3}{2} : 1$ .)

**5°.** Электроны в молекуле водорода могут образовывать состояние с полным спином как 1 (так называемый *ортоводород*), так и 0 (*параводород*). Найти равновесное отношение концентраций орто- и параводорода при температуре  $T \ll T_0 = \hbar^2/Ik$ , где  $I$  — момент инерции молекулы водорода.

(*Ответ:*  $\frac{N_o}{N_p} = 9 e^{-T_0/T}$ .)

**6°.** Система имеет невырожденный энергетический спектр  $\varepsilon_l = l\varepsilon$  ( $l = 0, 1, \dots, n-1$ ). Определить среднюю энергию такой системы при температуре  $T$ . Исследовать предельные случаи высоких и низких температур.

(*Ответ:*  $\bar{E} = \varepsilon/(1 - e^{-\varepsilon/kT})$ .)

**7\*.** В задаче примера 1.3 получить и проанализировать зависимость энтропии от внутренней энергии.

(*Ответ:*  $S(E) = Nk \left[ \ln \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon - \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{\Delta\varepsilon} \ln \left( \frac{\Delta\varepsilon - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{g_2}{g_1} \right) \right]$ , где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ .)

## Глава 2

# Классическая статистика идеального газа

## 2.1 Распределение Максвелла–Больцмана

Рассмотрим классический одноатомный идеальный газ (масса каждой молекулы  $m$ ), находящийся в объеме  $V$  при температуре  $T$  в поле действия внешних сил. Вид потенциальной энергии  $U(\mathbf{r})$  предполагается известным. Одночастичное каноническое распределение дается выражением (1.2). Перепишем его в несколько иной форме для нерелятивистского случая:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \tilde{C} \exp\left(-\frac{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (2.1)$$

Нормировочная константа  $\tilde{C}$  определяется из условия нормировки:  $\int W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d^3p d^3r = 1$ . Формула (2.1) выражает так называемое *распределение Максвелла–Больцмана*. Далее мы познакомимся с различными его формами.

## 2.2 Распределение Максвелла

Интегрируя распределение Максвелла–Больцмана (2.1) по объему, получим *распределение Максвелла* по импульсам:

$$W(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right). \quad (2.2)$$

Предлагаем самостоятельно убедиться в том, что оно изотропно и нормировано на единицу. Обратим внимание на пригодность распределения Максвелла даже для неидеального газа — в него не входят координаты. С математической точки зрения выражение (2.2) является распределением Гаусса. Очевидно, что в равновесном газе распределение Максвелла не меняется при переходе от точки к точке.

Вспоминая нерелятивистскую связь скорости с импульсом  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ,

можно на основе (2.2) получить распределение Максвелла по скоростям:

$$W(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right). \quad (2.3)$$

Распределение Максвелла используется в отсутствие внешнего силового поля, а также если его влиянием можно пренебречь (размеры системы достаточно малы).

**Пример 2.1.** *Получить распределения Максвелла по абсолютным значениям импульсов и энергиям в нерелятивистском случае.*

*Решение.* В импульсном пространстве введем сферические координаты и проинтегрируем по углам, задающим направление вектора  $\mathbf{p}$  ( $d^3p = p^2 dp d\Omega_p$ ; вследствие изотропии интегрирование по углам сводится к умножению на  $4\pi$ ):

$$W(p) dp = \int_{(\Omega_p)} W(\mathbf{p}) d^3p = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right). \quad (2.4)$$

Окончательный ответ:

$$W(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right). \quad (2.5)$$

Для перехода к распределению по энергиям осуществим в (2.5) замену переменных:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}; \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}; \quad p dp = 2m d\varepsilon. \quad (2.6)$$

После несложных преобразований имеем:

$$W(p) dp = (2.5) dp = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon,$$

откуда

$$W(\varepsilon) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT}. \quad (2.7)$$

□

**Пример 2.2.** *Получить распределение Максвелла по импульсам в цилиндрической системе координат.*

*Решение.* В цилиндрических координатах

$$\mathbf{p} = (p_z, p_\rho, \varphi_p); \quad \mathbf{p}^2 = p_z^2 + p_\rho^2; \quad d^3p = p_\rho dp_\rho dp_z d\varphi_p.$$

Поскольку сферическая симметрия есть частный случай аксиальной симметрии, распределение Максвелла в цилиндрической системе координат удобно проинтегрировать по углу  $d\varphi_p$ . По аналогии с (2.4) получаем:

$$W(p_z, p_\rho) dp_z dp_\rho = \int_0^{2\pi} W(\mathbf{p}) d\varphi_p,$$

откуда

$$W(p_z, p_\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(mkT)^3}} p_\rho \exp\left(-\frac{p_z^2 + p_\rho^2}{2mkT}\right).$$

□

**Пример 2.3°.** *Идеальный одноатомный газ (масса каждого атома  $m$ ) поддерживается при температуре  $T$ . Найти средние значения: скорости атома, модуля его скорости, квадрата скорости, энергии атома. Вычислить наивероятнейшие скорость и энергию атома.*

*Решение.* Средние значения вычисляются по теореме о математическом ожидании с использованием соответствующей функции распределения. Так, для среднего значения скорости имеем:

$$\bar{\mathbf{v}} = \int \mathbf{v} W(\mathbf{v}) d^3v = 0,$$

где  $W(\mathbf{v})$  дается (2.3); при вычислении интеграла использовано свойство четности  $W(\mathbf{v})$ . Подумайте, что было бы, если бы в равновесном газе оказалось  $\bar{\mathbf{v}} \neq 0$ .

Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости получим по аналогии с (2.5) (см. пример 2.1):

$$W(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right), \quad (2.8)$$

откуда среднее значение модуля скорости

$$\bar{v} = \int_0^\infty v W(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$



Среднеквадратичное значение скорости вследствие инвариантности  $v^2$  также удобно рассчитывать в сферической системе координат, т.е. с использованием функции (2.5)

$$\overline{v^2} = \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 W(v) dv = \frac{3kT}{m}.$$

Среднее значение энергии атома можно вычислить тремя способами:

1) согласно теореме о равномерном распределении энергии, на каждую степень свободы частицы в равновесной системе в среднем приходится тепловая энергия  $\frac{1}{2}kT$ , поэтому средняя энергия частицы одноатомного газа (3 степени свободы)  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$ ;

2) вспоминая нерелятивистскую связь энергии со скоростью  $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ , получаем:

$$\bar{\varepsilon} = \overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT;$$

3) воспользовавшись распределением Максвелла по энергиям (2.7), можно прийти к тому же самому результату:

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon W(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} kT \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} kT.$$

Наивероятнейшее значение определяется как точка максимума соответствующей функции распределения. Наивероятнейшей скоростью будет точка максимума функции (2.8), наивероятнейшей энергией — точка максимума (2.7):

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}; \quad \varepsilon_0 = \frac{1}{2} kT.$$

Специально обратим внимание на несовпадение наивероятнейших значений со средними! Объясните, почему  $\varepsilon_0 \neq \frac{1}{2}mv_0^2$ .  $\square$

**Пример 2.4°.** Идеальный газ с массой каждой молекулы  $m$  имеет концентрацию  $n_0$  и поддерживается при температуре  $T$ . Найти среднее число соударений молекул с площадкой единичной площади, выделенной в стенке сосуда, в единицу времени.

**Решение.** Мысленно выделим в стенке сосуда площадку площадью  $\Sigma$  и вычислим число столкновений, осуществляемых частицами со скоростями, лежащими вблизи некоторого значения  $\mathbf{v}$ , в течение промежутка времени  $\Delta t$ . Очевидно, что при этом со стенкой столкнутся все молекулы, находящиеся в цилиндре, основанием которого является сама площадка, а высота равна  $v_{\perp} \Delta t$ , где  $v_{\perp}$  — нормальная составляющая скорости к поверхности площадки. При этом *следует* учитывать и те частицы, которые выходят сквозь боковую поверхность цилиндра. Для упрощения доказательства будем считать площадку круглой (см. рис. 2.1). Пусть частица вышла из цилиндра через боковую поверхность в точке  $A$ . При этом вследствие инвариантности распределения Максвелла относительно сдвигов и вращений в пространстве координат в диаметрально противоположной точке  $A'$  в цилиндр войдет другая частица с той же самой скоростью  $\mathbf{v}$  и среднее число частиц останется неизменным. Таким образом, за время  $\Delta t$  с рассматриваемой площадкой столкнутся

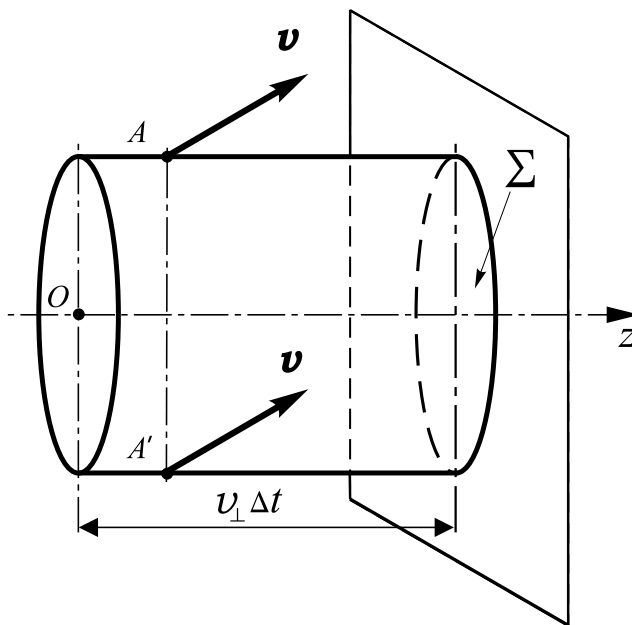


Рис. 2.1.

$$dN = n_0 \Sigma v_{\perp} \Delta t W(\mathbf{v}) d^3v \quad (2.9)$$

частиц со скоростями из малой окрестности  $\mathbf{v}$ , где  $W(\mathbf{v})$  дается выражением (2.3).

Полное число столкновений со стенкой единичной площади получается интегрированием (2.9) по таким значениям скорости, для которых  $v_{\perp} > 0$  (значения  $v_{\perp} < 0$  соответствуют уходящим после столкновения частицам):

$$\mathcal{N} = \int_{(v_{\perp} > 0)} \frac{dN}{\Sigma \Delta t} = n_0 \int_{(v_{\perp} > 0)} v_{\perp} W(\mathbf{v}) d^3v. \quad (2.10)$$

Вычисление (2.10) существенно упрощается при рациональном выборе системы координат. Рассмотрим два способа.

1. Введем *цилиндрическую* систему координат с осью вдоль нормали к площадке — есть физически выделенное направление с аксиальной симметрией. Поэтому выражение (2.10) можно тривиально проинтегрировать по углу и воспользоваться результатом примера 2.2, заменив  $W(\mathbf{v})$  на  $W(v_z, v_\rho)$  и  $v_\perp$  на  $v_z$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \frac{n_0}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{m}{kT} \right)^{3/2} \iint_0^\infty \exp\left(-\frac{v_z^2 + v_\rho^2}{2kT} m\right) v_z v_\rho dv_z dv_\rho = \\ &= \frac{n_0}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{m}{kT} \right)^{3/2} \left[ \int_0^\infty v_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z \right]^2 = n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{n_0 \bar{v}}{4}. \end{aligned}$$

На последнем шаге мы воспользовались результатом предыдущего примера.

2) Проведем расчет в *сферической* системе координат, направив ось  $Oz$  опять же вдоль нормали. При этом  $v_\perp = v \cos \theta$ . Очевидно, что диапазону  $v_\perp > 0$  в формуле (2.10) соответствуют углы  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ . Интегрирование по углу  $\varphi$  вследствие изотропии опять же сводится к умножению на  $2\pi$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= 2\pi n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty v \cos \theta \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \sin \theta d\theta = \\ &= 2\pi n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{n_0 \bar{v}}{4}. \end{aligned}$$

Оба способа, как и следовало ожидать, дали одинаковые результаты.

Убедитесь самостоятельно, что этот же расчет легко выполнить и в декартовой системе координат, направив ось  $Oz$  перпендикулярно площадке  $\Sigma$ .  $\square$

**Пример 2.5.** *Используя условие предыдущей задачи, вычислить давление, оказываемое газом на стенки сосуда. Соударения молекул со стенками считать упругими.*

*Решение.* При упругом ударе молекула передает стенке сосуда импульс  $\Delta p = 2p_\perp = 2mv_\perp$ . Площадка  $\Sigma$ , выделенная в стенке, за время  $\Delta t$  в результате ударов молекул со скоростями из малой окрестности  $\mathbf{v}$  получает импульс

$$dP = 2mv_\perp dN, \quad (2.11)$$

где  $dN$  определено выражением (2.9).

Полный импульс, передаваемый площадке за время  $\Delta t$ , получается интегрированием (2.11) по всем скоростям, удовлетворяющим условию  $v_{\perp} > 0$ . Давление вычисляется делением результата на  $\Sigma \Delta t$ :

$$\mathcal{P} = \int_{(v_{\perp} > 0)} \frac{dP}{\Sigma \Delta t} = 2mn_0 \int_{(v_{\perp} > 0)} v_{\perp}^2 W(\mathbf{v}) d^3v. \quad (2.12)$$

Интеграл в (2.12) вычисляется по аналогии с (2.10). Выпишем результат, предлагая проделать все промежуточные вычисления самостоятельно:

$$\mathcal{P} = n_0 kT = \frac{N}{V} kT.$$

Таким образом, пользуясь распределением Максвелла, мы получили уравнение Менделеева–Клапейрона.  $\square$

**Пример 2.6.** Плоская пластина площадью  $\Sigma$  совершает поступательное движение со скоростью  $\mathbf{u}$  (рис. 2.2) в сильно разреженном идеальном газе с концентрацией  $n_0$  при температуре  $T$ . Масса молекулы газа  $m$ . Взаимная ориентация пластины и вектора  $\mathbf{u}$  задана. Считая скорость пластины малой по сравнению с характерными тепловыми скоростями молекул ( $u \ll \bar{v}$ ), найти силу сопротивления газа  $\mathbf{F}$ . Эффектами вязкости и турбулентности пренебречь.

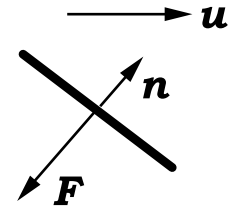


Рис. 2.2.

**Решение.** Запишем вначале распределение Максвелла по скоростям (2.3) при движении идеального газа как целого со скоростью  $\mathbf{V}$  относительно наблюдателя (т.е. при наличии дрейфа):

$$W(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{V})^2}{2kT} \right), \quad (2.13)$$

где  $\mathbf{V}$  — скорость дрейфа.

Перейдем в систему отсчета, жестко связанную с пластиной, и направим ось  $Oz$  вдоль нормали. Нормаль  $\mathbf{n}$  направим “навстречу ветру”, так что нормальная составляющая скорости дрейфа  $\mathbf{V} = -\mathbf{u}$  будет отрицательной:  $V_n = \mathbf{V} \mathbf{n} = -\mathbf{u} \mathbf{n} = -u_n < 0$ .

Сила сопротивления газа вызвана разностью его давлений на “переднюю” и “заднюю” поверхности пластины:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{n}(\mathcal{P}_f - \mathcal{P}_b)\Sigma. \quad (2.14)$$

Для ответа на вопрос задачи как раз и требуется вычисление двух этих значений.

Как показано в примере 2.5, в создании давления принимают участие лишь нормальные составляющие скоростей молекул. Поэтому в распределение Максвелла множители, зависящие от  $v_x$  и  $v_z$ , можно не включать — при интегрировании они все равно обратятся в 1 вследствие условия нормировки. В нашем случае в формулу (2.12) вместо (2.3) необходимо вставить распределение Максвелла (2.13) с учетом дрейфа. Следует также отметить, что давление на переднюю поверхность создается лишь молекулами с *отрицательными* составляющими  $v_z$  (в системе покоя пластины!):

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_f &= 2mn_0 \int_{(v_z < 0)} v_z^2 W(\mathbf{v}) d^3v = \\ &= 2mn_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^0 v_z^2 \exp\left[-\frac{m(v_z + u_n)^2}{2kT}\right] dv_z. \end{aligned}$$

Интеграл вычисляется заменой переменных  $\xi = (v_z + u_n) \sqrt{\frac{m}{2kT}}$ :

$$\mathcal{P}_f = \frac{2mn_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{u_n \sqrt{m/2kT}} \left( \frac{2kT}{m} \xi^2 - u_n \xi \sqrt{\frac{2kT}{m}} + u_n^2 \right) e^{-\xi^2} d\xi.$$

Давление на заднюю поверхность пластины наоборот создается молекулами с *положительными* составляющими  $v_z$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_b &= 2mn_0 \int_{(v_z > 0)} v_z^2 W(\mathbf{v}) d^3v = \\ &= \frac{2mn_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-u_n \sqrt{m/2kT}}^{+\infty} \left( \frac{2kT}{m} \xi^2 - u_n \xi \sqrt{\frac{2kT}{m}} + u_n^2 \right) e^{-\xi^2} d\xi. \end{aligned}$$

Преобразуя пределы интегрирования в соответствии со свойствами четности подынтегральных функций, найдем разность давлений:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_f - \mathcal{P}_b &= \frac{2mn_0}{\sqrt{\pi}} \left\{ u_n \sqrt{\frac{2kT}{m}} \exp\left[-\frac{u_n^2 m}{2kT}\right] + \right. \\ &\quad \left. + 2 \int_0^{u_n \sqrt{m/2kT}} \left[ u_n^2 + \frac{2kT}{m} \xi^2 \right] e^{-\xi^2} d\xi \right\}. \quad (2.15) \end{aligned}$$

Интеграл в (2.15) выражается через функцию ошибок. Тем не менее, мы не будем его вычислять вследствие малости  $\frac{mu_n^2}{kT}$  (по условию задачи). Просто заменим всюду в (2.15) экспоненты единицами и сохраним в ответе лишь слагаемые в первом исчезающем порядке по  $\sqrt{\frac{mu_n^2}{kT}}$ . После подстановки результата в (2.14) получаем окончательный ответ:

$$\mathbf{F} = -mn_0u_n\bar{v}\mathbf{n}\Sigma = mn_0\bar{v}\Sigma([\mathbf{n} \times [\mathbf{u} \times \mathbf{n}]] - \mathbf{u}).$$

Среднее значение модуля скорости  $\bar{v}$  вычислено в примере 2.3.

Таким образом, при медленном движении сила сопротивления прямо пропорциональна скорости набегающего потока, что согласуется с экспериментальными фактами.  $\square$

**Пример 2.7°.** *Идеальный газ, состоящий из  $N$  молекул массой  $m$  каждая, находится в длинном цилиндрическом сосуде при температуре  $T$ . Каждый атом газа излучает монохроматический свет с длиной волны  $\lambda_0$  и интенсивностью  $I_0$ . Одно из оснований сосуда сделано прозрачным, чтобы наблюдать излучение. В нерелятивистском приближении найти интенсивность наблюдаемого излучения газа как функцию  $\lambda$ .*

*Решение.* Поскольку атомы движутся с различными скоростями, то благодаря эффекту Доплера наблюдатель будет воспринимать свет всех длин волн. В нерелятивистском диапазоне кинетических энергий атомов (при каких значениях температуры?) эффект Доплера будет продольным, т.е. обусловленным лишь движением атомов вдоль оси сосуда.

Направим ось  $Oz$  от наблюдателя. В этом случае длина волны излучения атома, воспринимаемая наблюдателем, дается формулой

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right), \quad (2.16)$$

где  $v_z$  —  $z$ -составляющая скорости атома. Поэтому интенсивность света, воспринимаемая наблюдателем в интервале длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ , будет

$$I(\lambda) d\lambda = \alpha \cdot dn(\lambda),$$

где  $dn(\lambda)$  — число атомов во всем объеме, излучающих свет с длиной волны из интервала  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ ,  $\alpha$  — постоянная величина, определяемая из условия

$$\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda = NI_0. \quad (2.17)$$

Если принять распределение скоростей атомов по Максвеллу, то

$$\begin{aligned} dn(\lambda) = dn(v_z) &= N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z = \\ &= N \left( \frac{mc^2}{2\lambda_0^2 \pi kT} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT\lambda_0^2} (\lambda - \lambda_0)^2\right] d\lambda, \end{aligned} \quad (2.18)$$

так как, согласно (2.16),

$$v_z = \frac{c}{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0).$$

Тогда, используя (2.18), пишем:

$$I(\lambda) d\lambda = \frac{\alpha N}{\sqrt{\pi\delta^2}} \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta^2}\right] d\lambda, \quad (2.19)$$

где  $\delta = \sqrt{\frac{2kT\lambda_0^2}{mc^2}}$  — доплеровская ширина спектральной линии.

Нормируем теперь распределение по длинам волн (2.18) условием (2.17):

$$NI_0 = \frac{\alpha N}{\sqrt{\pi\delta^2}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta^2}\right] d\lambda \approx \int_{-\infty}^\infty \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta^2}\right] d\lambda = \alpha N,$$

откуда  $\alpha = I_0$ . При вычислении интеграла нижний предел был заменен на  $-\infty$ , так как подынтегральная функция при  $\lambda < 0$  практически равна нулю.

Итак, для спектральной плотности излучения получаем следующее распределение:

$$I(\lambda) = \frac{I_0 N}{\sqrt{\pi} \cdot \delta} \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\delta^2}\right].$$

□

### 2.3 Распределение Больцмана

Если распределение Максвелла–Больцмана (2.1) проинтегрировать по импульсам (или скоростям), то получим распределение по координатам в заданном поле  $U(\mathbf{r})$  — *распределение Больцмана*:

$$W_B(\mathbf{r}) = C \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (2.20)$$

Нормировочная константа  $C$  вычисляется из условия  $\int W_B(\mathbf{r}) d^3r = 1$ :

$$C = \left[ \int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d^3r \right]^{-1}. \quad (2.21)$$

Интегрирование ведется по всему объему, занимаемому газом. Универсальное аналитическое выражение для константы  $C$  отсутствует. Распределение Больцмана является одночастичным и поэтому пригодно только для идеального газа.

Если газ находится во внешнем силовом поле в достаточно большом объеме, распределением по координатам пренебречь уже нельзя. Поэтому приходится использовать распределение Максвелла–Больцмана.

**Пример 2.8°.** *Идеальный газ находится в однородном поле тяготения при температуре  $T$ . Масса молекулы  $m$ . Ускорение свободного падения  $g$ . Концентрация газа у земной поверхности  $n_0$ . Найти изменение концентрации с высотой.*

*Решение.* Направим ось  $Oz$  вертикально вверх (начало отсчета — у земной поверхности). Тогда потенциальная энергия молекулы

$$U(z) = mgz. \quad (2.22)$$

Поскольку в состоянии теплового равновесия перераспределение вещества отсутствует, распределение Максвелла–Больцмана (2.1) при расчете концентрации интегрируется по импульсам. Вспоминая физический смысл распределения Максвелла–Больцмана и используя (2.22), запишем закон изменения концентрации с высотой:

$$n(z) = A \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right].$$

Константу  $A$  определим из условия  $n(0) = n_0$ , т.е.  $A = n_0$ . Окончательный ответ:

$$n(z) = n_0 \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right]. \quad (2.23)$$

□

**Пример 2.9.** *Из условия предыдущей задачи найти изменение давления с высотой. Давление у земной поверхности  $\mathcal{P}_0$ .*

*Решение.* Работаем по аналогии с примером 2.5, только к распределению Максвелла добавляется больцмановский множитель (2.20) с потенциальной энергией (2.22). Приведем окончательный ответ:

$$\mathcal{P}(z) = \mathcal{P}_0 \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right]. \quad (2.24)$$



Выражение (2.24) называется *барометрической формулой*.  $\square$

При решении последних двух примеров распределение Больцмана предполагалось нормируемым. Рекомендуем самостоятельно проверить его нормируемость, выделяя в газе бесконечно высокий столб с сечением конечной площади и вычисляя (2.21).

**Пример 2.10.** *Исследовать нормируемость распределения Больцмана для атмосферы планеты шарообразной формы радиуса  $R$  при постоянной температуре  $T$ . Масса каждой молекулы атмосферы  $m$ . Ускорение свободного падения у поверхности планеты  $g$ .*

*Решение.* Вследствие сферической симметрии удобно использовать сферическую систему координат, центр которой совпадает с центром планеты. Потенциальная энергия при этом имеет вид:

$$U(r) = -mg \frac{R^2}{r}. \quad (2.25)$$

Интеграл в правой части (2.21) с потенциальной энергией (2.25) преобразуем с использованием замены переменных  $\xi = \frac{mgR^2}{kTr}$ :

$$\begin{aligned} C^{-1} &= \int_{(r>R)} \exp \left[ -\frac{U(r)}{kT} \right] d^3r = 4\pi \int_R^\infty \exp \left[ \frac{mgR^2}{kTr} \right] r^2 dr = \\ &= 4\pi \left( \frac{mgR^2}{kT} \right)^3 \int_0^{mgR/kT} \frac{e^\xi}{\xi^4} d\xi. \end{aligned}$$

Очевидно, что полученный интеграл расходится на нижнем пределе. Поэтому нормировочная константа обращается в нуль!

Ненормируемость распределения Больцмана объясняется неравновесным характером атмосферы планеты. Распределение Максвелла (2.8) допускает существование в ансамбле (атмосфере) молекул со скоростями как меньшими, так и большими второй космической. Последние навсегда покидают атмосферу планеты. При не слишком высоких температурах вероятность обнаружения таких молекул хоть и невелика, но все же конечна. Таким образом, если у планеты имеется атмосфера, то с течением времени в результате теплового движения молекул она постепенно теряется. Атмосферу приближенно можно считать равновесной, если ее “эффективная” толщина  $\frac{kT}{mg} \ll R$ . На таких расстояниях поле тяготения планеты будет практически однородным (см. примеры 2.8, 2.9).  $\square$

**Пример 2.11°.** Газ, состоящий из нейтральных дипольных молекул с моментом  $\mathbf{p}_0$ , находится в постоянном однородном электрическом поле напряженностью  $\mathcal{E}$ . Концентрация газа  $n_0$ . Температура —  $T$ . Найти вектор поляризации. Для слабого поля вычислить электрическую восприимчивость и диэлектрическую проницаемость.

*Решение.* При достаточно высокой температуре и низкой плотности диполь-дипольным взаимодействием молекул можно пренебречь и считать газ идеальным (сделать соответствующие оценки самостоятельно). Так что будем пользоваться одночастичными распределениями.

Наличие поляризации обусловлено преимущественной ориентацией молекул под действием электрического поля, т.е. определенной конфигурацией в пространстве координат. Поэтому в расчетах достаточно ограничиться распределением Больцмана. Потенциальная энергия молекулы определяется только ее ориентацией, но не местоположением. В сферической системе координат с осью  $Oz$  вдоль  $\mathcal{E}$

$$U(\theta, \varphi) = -\mathbf{p}_0 \mathcal{E} = -p_0 \mathcal{E} \cos \theta. \quad (2.26)$$

Нормировочная константа (2.21) в распределении Больцмана с потенциальной энергией (2.26)

$$\begin{aligned} C^{-1} &= \int \exp\left[\frac{\mathbf{p}_0 \mathcal{E}}{kT}\right] d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \exp\left[\frac{p_0 \mathcal{E} \cos \theta}{kT}\right] \sin \theta d\theta = \\ &= \frac{4\pi kT}{p_0 \mathcal{E}} \operatorname{sh} \frac{p_0 \mathcal{E}}{kT}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

При вычислении интеграла в (2.27) использовалась замена  $\cos \theta = \xi$ , а также очевидное соотношение

$$I(a) = \int_{-1}^1 e^{a\xi} d\xi = \frac{2}{a} \operatorname{sh} a. \quad (2.28)$$

Таким образом, распределение Больцмана для нашей задачи имеет вид

$$W_B(\theta, \varphi) = \frac{p_0 \mathcal{E}}{4\pi kT} \frac{\exp\left[\frac{p_0 \mathcal{E}}{kT} \cos \theta\right]}{\operatorname{sh} \frac{p_0 \mathcal{E}}{kT}}.$$

Используем его для расчета среднего дипольного момента молекулы. Дифференцируя (2.28) по параметру  $a$ , получаем:

$$\bar{p}_{0z} = p_0 \int \cos \theta W_B(\theta, \varphi) d\Omega =$$

$$= \frac{p_0}{2 \operatorname{sh} a} \int_{-1}^1 \xi e^{a\xi} d\xi = \frac{p_0}{2 \operatorname{sh} a} I'(a) = p_0 L(a),$$

где

$$a = \frac{p_0 \mathcal{E}}{kT}; \quad L(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \quad -$$

функция Ланжевена. Ее график представлен на рис. 2.3. Аксиальная симметрия задачи приводит к тому, что  $\bar{p}_{0x} = \bar{p}_{0y} = 0$ .

Итак, мы получили следующее выражение для поляризации газа:

$$\mathbf{P} = n_0 p_0 L(a) \frac{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\mathcal{E}}.$$

Исследуем его в двух предельных случаях.

1) Слабое поле ( $\mathcal{E} \ll kT/p_0$ , т.е.  $a \ll 1$ ). Разлагая функцию Ланжевена в ряд по степеням  $a$  и сохраняя первые не исчезающие слагаемые, получим, что  $L(a) \approx \frac{1}{3}a$ , поэтому связь поляризации с напряженностью будет линейной:

$$\mathbf{P} = \kappa \boldsymbol{\mathcal{E}},$$

где  $\kappa = p_0^2 n_0 / 3kT$  — электрическая восприимчивость газа. Диэлектрическая проницаемость связана с восприимчивостью известным соотношением  $\epsilon = 1 + 4\pi\kappa$ . Наличие восприимчивости в слабых полях можно объяснить существованием двух

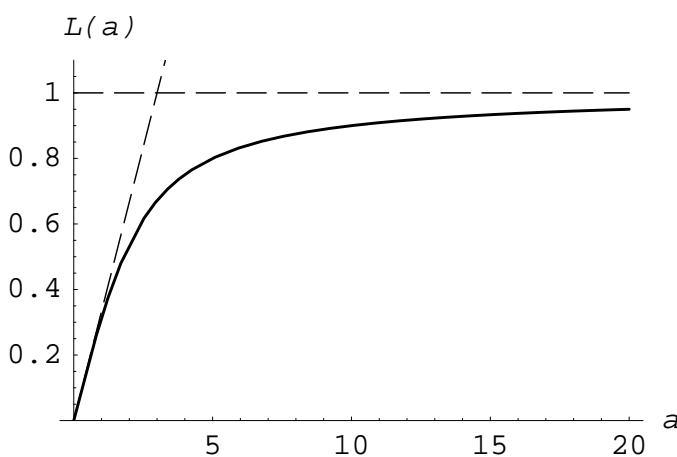


Рис. 2.3.

противоположных тенденций: под действием электрического поля происходит выстраивание дипольных моментов молекул газа; тепловое движение вносит в образовавшуюся структуру хаос, нарушая упорядоченность дипольных моментов. В зависимости от величины поля при заданной температуре превалирует та или иная тенденция. Отметим, что в силу свойств функции Ланжевена газ можно считать линейной средой вплоть до значений параметра  $a \sim 1$ .

2) Сильное поле ( $\mathcal{E} \gg kT/p_0$ , т.е.  $a \gg 1$ ). В этом случае  $L(a) \approx 1$ , а, значит,  $\mathbf{P} = n_0 p_0 \boldsymbol{\mathcal{E}} / \mathcal{E}$ . Эффект ориентации доминирует, среда становится

сильно нелинейной: поляризация перестает зависеть от напряженности поля, т.е. происходит ее “насыщение”.  $\square$

## Задачи для самостоятельного решения

**8°.** Классический идеальный газ поддерживается при температуре  $T$ . Для одного атома найти  $\overline{v^n}$ ,  $n > -2$ .

(Ответ:  $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)$ .)

**9.** Определить отношение чисел частиц, имеющих энергию меньше и больше заданной энергии  $\varepsilon_1 = kT$ .

(Ответ:  $\frac{N_2}{N_1} = \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(1) - \frac{1}{e}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2} + \frac{1}{e} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(1)} \approx 0.747$ , где  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ .)

**10.** Разреженный газ находится в сосуде при температуре  $T$  под давлением  $\mathcal{P}$ . Определить скорость истечения  $u$  газа в вакууме через небольшое отверстие площадью  $\Sigma$  при максвелловском распределении молекул газа по скоростям.

(Ответ:  $u = \frac{\mathcal{P}\Sigma}{4kT} v$ .)

**11°.** Допуская, что потенциальная энергия электрона внутри металла меньше его энергии вне металла на величину  $W = e\varphi$ , определить плотность тока термоэлектронной эмиссии. Концентрация электронов  $n_0$ , масса  $m$ .

(Ответ:  $j_z = \frac{1}{4} n_0 e \bar{v} e^{-e\varphi/kT}$  — так называемая *классическая формула Ричардсона*.)

**12.** Определить количество атомов, теряемых атмосферой планеты радиуса  $R$  и массы  $M$ . Масса атома  $m$ , а температуру атмосферы считать постоянной по высоте и равной  $T$ .

(Ответ:  $\nu = \frac{4\pi R^2}{\sqrt{6\pi}} \frac{\sqrt{3kT}}{m} \cdot \frac{\gamma m M}{kTR} \cdot e^{-\frac{\gamma m M}{kTR}}$ , где  $\gamma$  — гравитационная постоянная.)

**13.** Идеальный газ поддерживается при температуре  $T$ . В газе присутствуют две частицы с массами  $m_1$  и  $m_2$ . Найти вероятность того, что относительная скорость этих частиц  $v' = v_1 - v_2$  имеет модуль из интервала  $[v', v' + dv']$ . Вычислить  $\overline{v'}$ .

(Ответ:  $dW(v') = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Mv'^2}{2kT}} v'^2 dv'$ ;  $\overline{v'} = \sqrt{2} \overline{v}$ , где  $M = m_1 + m_2$ ,  $\overline{v}$  — средняя скорость движения частиц газа.)

Указание: перейти в систему центра масс и проинтегрировать по скорости центра масс  $\mathbf{v}_0 = (m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2)/M$ .)

**14°.** Предположим, что температура идеального газа высока настолько, что  $kT \gg mc^2$ , где  $m$  — масса частицы. Данная ситуация, возможно, реализуется в веществе горячих звезд. В этом случае термодинамические характеристики системы обуславливаются в основном частицами с энергиями  $\varepsilon \gg mc^2$ . Такие системы называются *ультрарелятивистскими*. Для классического ультрарелятивистского идеального газа с температурой  $T$  записать распределения Максвелла по импульсам, абсолютным значениям импульса и энергиям.

(Ответ:

$$W(\mathbf{p}) = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{c}{kT}\right)^3 e^{-|\mathbf{p}|c/kT}; \quad |\mathbf{p}| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2};$$

$$W(p) = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{kT}\right)^3 e^{-pc/kT} p^2; \quad W(\varepsilon) = \frac{1}{2(kT)^3} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^2.$$

Указание: в ультрарелятивистском диапазоне закон дисперсии  $\varepsilon = |\mathbf{p}|c$ , так что (2.6) необходимо соответствующим образом изменить.)

**15.** В классическом ультрарелятивистском идеальном газе найти средние и наиболее вероятные значения импульса и энергии частицы. Температура газа  $T$ .

(Ответ:  $\overline{p} = 3kT/c$ ;  $p_0 = 2kT/c$ ;  $\overline{\varepsilon} = 3kT$ ;  $\varepsilon_0 = 2kT$ .)

**16.** Решить задачу примера 2.4 для ультрарелятивистского газа.

(Ответ:  $\mathcal{N} = \frac{1}{4} n_0 c$ .)

Указание: скорости всех частиц одинаковы и равны  $c$ , так что воспользоваться распределением по импульсам; интегрирование удобно вести в сферической системе координат с осью  $Oz$  вдоль нормали к воображаемой поверхности.)

**17.** Получить уравнение состояния классического ультрарелятивистского идеального газа в переменных  $(\mathcal{P}, V)$ .

(Ответ:  $\mathcal{P}V = NkT$ .)

Указание: воспользоваться методом из примера 2.5.)

**18°.** Найти центр тяжести столба идеального газа в однородном поле тяготения, если ускорение свободного падения  $g$ , масса молекулы  $m$ , температура  $T$ .

(*Ответ:* на высоте  $kT/mg$ .)

**19°.** Найти центр тяжести бесконечно высокого конуса идеального газа в однородном поле тяготения, если ускорение свободного падения  $g$ , масса молекулы  $m$ , температура  $T$ . Вершина конуса направлена вертикально вниз.

(*Ответ:* на расстоянии  $2kT/mg$  выше вершины.)

**20\*.** Если  $kT \sim mc^2$ , то газ релятивистский, т.е. энергия частицы будет связана с импульсом соотношением  $\varepsilon^2 = (c\mathbf{p})^2 + (mc^2)^2$  в характерном для нее диапазоне значений ( $\varepsilon \sim kT$ ). Записать распределение Максвелла по импульсам.

(*Ответ:*  $W(\mathbf{p}) = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{m^2 c^2 + \mathbf{p}^2}$ ,

где  $C = \{4\pi(mc)^3 [2\xi^{-1}K_1(\xi) + K_0(\xi)]\}^{-1}$ ;  $\xi = mc^2/kT$ ;  $K_\nu(\xi)$  — функция Макдональда, выражающаяся через функцию Ханкеля мнимого аргумента:  $K_\nu(\xi) = \frac{1}{2}\pi i^{\nu+1} H_\nu^{(1)}(i\xi)$ .

*Указание:* при интегрировании сделать замену переменных  $p = mc \operatorname{sh} \zeta$ .)

**21\*.** Рассчитать внутреннюю энергию классического релятивистского идеального газа в  $s$  числом частиц  $N$  в объеме  $V$  при произвольном соотношении  $kT/mc^2$ .

(*Ответ:*  $\bar{E} = NkT \left[ 1 + 2 \frac{K_0(\xi) + \left(\frac{\xi}{2} + \frac{2}{\xi}\right) K_1(\xi)}{K_0(\xi) + \frac{2}{\xi} K_1(\xi)} \right]$ .

Обозначения см. в предыдущей задаче.)

**22\*.** Получить уравнение состояния классического идеального газа с известными функцией распределения по импульсам  $f(\mathbf{p})$  и законом дисперсии  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p})$ .

(*Ответ:*  $\mathcal{P}V = \frac{4\pi}{3} N \int_0^\infty \frac{\partial \varepsilon}{\partial |\mathbf{p}|} |\mathbf{p}|^3 f(\mathbf{p}) d|\mathbf{p}|$ .)

**23\*.** Решить задачу примера 2.6 для сферы радиуса  $R$ .

(*Ответ:*  $\mathbf{F} = -\frac{4\pi}{3} mn_0 R^2 \bar{v} \mathbf{u}$ .)

## Глава 3

# Квантовая статистика идеального газа

### 3.1 Общие свойства квантового идеального газа

Рассмотрим квантовый идеальный газ, состоящий из тождественных частиц. В ограниченном объеме энергия частицы квантуется, принимая при этом ряд дискретных значений  $\{\varepsilon_i\}$ . Среднее число частиц с энергией  $\varepsilon_i$  при температуре  $T$  дается выражением<sup>1</sup>

$$\bar{n}_i = \left[ e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1 \right]^{-1}, \quad (3.1)$$

где  $\mu$  — химический потенциал. Здесь и далее верхний знак относится к частицам, подчиняющимся *статистике Ферми–Дирака*, нижний — к *статистике Бозе–Эйнштейна*. Говорят также, что выражение (3.1) задает соответственно *распределение Ферми–Дирака* либо *распределение Бозе–Эйнштейна*.

Условие нормировки для (3.1) имеет вид

$$\sum_i \bar{n}_i = N \quad (3.2)$$

и может рассматриваться как уравнение, определяющее химический потенциал  $\mu$  при заданном числе частиц  $N$ .

Очевидно, что средняя энергия квантового идеального газа

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i. \quad (3.3)$$

Несмотря на то что число частиц  $N$  фиксировано, в качестве основной расчетной характеристики термодинамических параметров квантового идеального газа удобно выбрать  $\Omega$ -потенциал:

$$\Omega = \mp kT \sum_i \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (3.4)$$

---

<sup>1</sup> Величину  $\bar{n}_i$  называют также *средним числом заполнения*.

Соответствующие расчетные формулы содержатся в Приложении А.

**Пример 3.1.** *Выразить энтропию квантового идеального газа через средние числа заполнения. Исследовать предельный случай  $\bar{n}_i \ll 1$ .*

*Решение.* Подставляя (3.1) в (3.4), получим вначале выражение для  $\Omega$ -потенциала:

$$\Omega = \pm kT \sum_i \ln(1 \mp \bar{n}_i). \quad (3.5)$$

Используя теперь явный вид (3.1), выведем вспомогательное тождество:

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial T} = -\frac{\bar{n}_i(1 \mp \bar{n}_i)}{T} \ln \frac{1 \mp \bar{n}_i}{\bar{n}_i}. \quad (3.6)$$

Дифференцируя (3.5) по температуре, согласно (А.4), и используя результаты (3.6), получаем:

$$\begin{aligned} S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu &= \mp k \sum_i \ln(1 \mp \bar{n}_i) + kT \sum_i (1 \mp \bar{n}_i)^{-1} \frac{\partial \bar{n}_i}{\partial T} = \\ &= k \sum_i [\bar{n}_i \ln \bar{n}_i \pm (1 \mp \bar{n}_i) \ln(1 \mp \bar{n}_i)]. \end{aligned}$$

В пределе  $\bar{n}_i \ll 1$  получается выражение для энтропии классического идеального газа:

$$S = k \sum_i \bar{n}_i \ln \bar{n}_i.$$

□

В большинстве интересующих нас случаев расстояние между энергетическими уровнями  $\Delta(\varepsilon_i) = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i \ll kT$  и тогда можно перейти к непрерывному распределению по энергиям:

$$\bar{n}_i \rightarrow f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (3.7)$$

При этом суммирование в (3.2) – (3.4) заменяется интегрированием:

$$\sum_i (\dots) \rightarrow \int_0^\infty (\dots) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.8)$$

где  $g(\varepsilon)$  — плотность состояний частицы, показывающая число состояний, приходящееся на единичный интервал энергий.



Для вычисления  $g(\varepsilon)$  будем предполагать, что газ заключен в достаточно большом объеме  $V$ , когда характерная для частиц длина волны де-Бройля существенно меньше  $V^{1/3}$ . При этом движение частиц будет квазиклассическим, а значит, элементарный фазовый объем, приходящийся на одну степень свободы, равен  $2\pi\hbar$ . Учтем также квантовомеханическое вырождение энергетических уровней по величине проекции спина частицы на выделенное направление введением множителя  $2s + 1$ , где  $s$  — спин частицы:

$$\sum_i (\dots) = (2s + 1) \int (\dots) \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty (\dots) d^3p. \quad (3.9)$$

Переход в (3.9) к интегрированию по энергиям осуществляется на основе закона дисперсии  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p})$ . Для *нерелятивистского* идеального газа в *отсутствие внешних полей* его вид дается выражением (2.6). Подставляя (2.6) в (3.9) и сравнивая с (3.8), получаем окончательное выражение для  $g(\varepsilon)$ :

$$\sum_i (\dots) = (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}}{4\sqrt{2}(\pi\hbar)^3} \iint_0^\infty (\dots) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon d\Omega = \int_0^\infty (\dots) g(\varepsilon) d\varepsilon;$$

$$g(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon}. \quad (3.10)$$

**Пример 3.2°.** *Идеальный газ, состоящий из  $N$  элементарных частиц с массой  $m$  и спином  $s$ , находится в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Спектр частиц можно считать непрерывным. Записать распределения частиц по импульсам и энергиям в нерелятивистском случае. Найти химический потенциал как функцию температуры  $T$  и концентрации  $n_0 = N/V$ . Вычислить  $\Omega$ -потенциал, внутреннюю энергию  $\bar{E}$ , получить уравнение состояния.*

**Решение.** В условии нормировки (3.2) перейдем от суммирования к интегрированию согласно (3.7) – (3.9) и (3.10). При этом подинтегральная функция даст распределение по импульсам

$$dN_{\mathbf{p}} = \frac{(2s + 1)V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3p}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}; \quad dN_p = \frac{(2s + 1)V}{2\pi^2\hbar^3} \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (3.11)$$

где  $\varepsilon = p^2/2m$ , или распределение по энергиям

$$dN_\varepsilon = \frac{(2s + 1)Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (3.12)$$

Эти формулы заменяют классическое распределение Максвелла (2.7).

Химический потенциал находится из решения уравнения (3.2). В квазиклассическом приближении переход от суммирования к интегрированию по энергиям осуществляется согласно (3.8), (3.10), так что левая часть (3.2) приобретает следующий вид:

$$\sum_i \bar{n}_i = \int_0^\infty dN_\varepsilon = \frac{(2s+1)Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}.$$

Неявная зависимость  $\mu(n_0, T)$  теперь дается уравнением:

$$\frac{(2s+1)m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3 n_0} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} = 1. \quad (3.13)$$

Внутренняя энергия вычисляется согласно (3.3). Используя (3.12), получаем:

$$\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{(2s+1)Nm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3 n_0} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}. \quad (3.14)$$

$\Omega$ -потенциал найдем с помощью (3.4) и (3.8):

$$\Omega = \mp \frac{(2s+1)Nm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3 n_0} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right) d\varepsilon.$$

Интеграл можно преобразовать, внося  $\sqrt{\varepsilon}$  под знак дифференциала и последующего интегрирования по частям. В конечном итоге приходим к выражению:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{(2s+1)Nm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3 n_0} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}. \quad (3.15)$$

(Почему при интегрировании по частям разность на пределах обратилась в нуль?) Замкнутые аналитические выражения для интегралов (3.13)–(3.15) отсутствуют. Из сопоставления (3.14) и (3.15) получаем следующее соотношение для  $\bar{E}$  и  $\Omega$ :

$$\Omega = -\frac{2}{3}\bar{E}. \quad (3.16)$$

Привлекая (А.4), из (3.16) выводим уравнение состояния:

$$\mathcal{P}V = \frac{2}{3}\bar{E}. \quad (3.17)$$

Формально (3.17) совпадает с уравнением состояния классического идеального газа, однако в общем случае внутренняя энергия будет по-другому зависеть от температуры, а не как  $\frac{3}{2}NkT$ .  $\square$

Для осуществления предельного перехода от квантового газа к классическому удобно ввести так называемую активность, связанную с химическим потенциалом соотношением

$$A = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right), \quad (3.18)$$

и переписать (3.7) в виде

$$f(\varepsilon) = \left[A^{-1}e^{\varepsilon/kT} \pm 1\right]^{-1}. \quad (3.19)$$

Видим, что при выполнении условия

$$A \ll 1 \quad (3.20)$$

выражение (3.19) переходит в распределение Максвелла по энергиям:

$$f(\varepsilon) = A e^{-\varepsilon/kT}, \quad (3.21)$$

т.е. газ идеальный становится классическим, или *больцмановским*. Понятия “классический”, “больцмановский” и “невыврожденный” являются синонимами.

При больших и умеренных значениях активности слагаемым  $\pm 1$  в (3.19) пренебречь нельзя и в газе начинают проявляться квантовые эффекты.

*Под вырождением идеального газа следует понимать отклонение его термодинамических характеристик от больцмановских, обусловленное квантовыми эффектами тождественности частиц.*

**Пример 3.3°.** *Идеальный газ состоит из  $N$  частиц массой  $m$  и заполняет объем  $V$  при температуре  $T$ . Получить условие снятия вырождения. Вычислить активность  $A_0$  больцмановского газа.*

**Решение.** Активность однозначно связана с химическим потенциалом соотношением (3.18). Она находится из решения уравнения (3.2). Заменяя суммирование интегрированием, согласно (3.8) и (3.10), и используя распределение Ферми–Дирака/Бозе–Эйнштейна в “предельной” форме (3.21), сразу получаем активность:

$$A_0 = \frac{n_0}{2s + 1} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}. \quad (3.22)$$

Условие снятия вырождения, согласно (3.20), формулируется следующим образом:

$$n_0 \left( \frac{\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \ll 1, \quad (3.23)$$

т.е. снятию вырождения способствуют малые концентрации, большие массы элементарных частиц и высокие температуры. Можно также говорить, что вырождение снимается при  $T \gg T_0$ , где

$$T_0 = \frac{n_0^{2/3} \hbar^2}{mk} —$$

так называемая температура вырождения. □

Несмотря на квазиклассический характер движения, причиной проявления квантовых эффектов является тот факт, что характерная длина волны де-Бройля  $\lambda$  может оказаться сравнимой со средним расстоянием между частицами  $l \sim n_0^{-1/3}$ . Их волновые функции начинают перекрываться и возникает взаимное влияние, не имеющее классического аналога и существующее даже в идеальном газе. Поэтому еще одной формулировкой условия снятия вырождения может служить неравенство

$$\lambda \ll l.$$

Рекомендуем получить его из (3.23) самостоятельно.

Как отмечалось в примере 3.2, при наличии вырождения термодинамические параметры  $\mu$ ,  $\bar{E}$ ,  $\Omega$  и т.д. в замкнутой аналитической форме вычислить невозможно. Поэтому квантовый газ удобно исследовать в различных приближениях. Ниже будут рассмотрены случаи слабого и сильного вырождения.

## Задачи для самостоятельного решения

**24.** Оценить температуру вырождения электронов проводимости в металле ( $n_0 \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ).

(Ответ:  $T_0 \sim 10^4 \text{ }^\circ\text{К.}$ )

**25.** Оценить температуру вырождения ядерной материи.

(Ответ:  $T_0 \sim 10^{11} \text{ }^\circ\text{К.}$ )

**26.** Вывести распределение Ферми–Дирака из рассмотрения столкновения частиц с учетом принципа запрета Паули.

(Указание: рассмотреть процесс  $|E_1\rangle, |E_2\rangle \rightleftharpoons |E_3\rangle, |E_4\rangle$ , где  $E_1, E_2$  и  $E_3, E_4$  — соответственно энергии фермионов до и после столкновения, при условии  $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ .)

**27°.** Решить задачу примера 3.2 для ультрарелятивистского газа.

(Ответ:  $dN_\varepsilon = \frac{(2s+1)V}{2\pi^2(\hbar c)^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}$ ;  $\mathcal{P}V = \frac{1}{3}\bar{E}$ .)

**28.** Идеальный газ может занимать область поверхности площадью  $\Sigma$  (двумерный газ). Найти распределение по энергиям в нерелятивистском и ультрарелятивистском пределах. Масса частицы  $m$ , температура газа  $T$ .

(Ответ:  $dN_\varepsilon = \frac{2s+1}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{m\Sigma d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}$ ;  $dN_\varepsilon = \frac{(2s+1)\Sigma}{2\pi(\hbar c)^2} \cdot \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}$ .)

**29.** Получить выражения для активности 2- и 3-мерного бозе-газа в нерелятивистском и ультрарелятивистском пределах, а также температуры вырождения.

(Ответ: 3-мерный ультрарелятивистский:  $A_0 = \frac{n_0 \pi^2}{2s+1} \left(\frac{\hbar c}{kT}\right)^3$ ;

2-мерный нерелятивистский:  $A_0 = \frac{2\pi\tilde{n}_0}{2s+1} \frac{\hbar^2}{mkT}$ ;

2-мерный ультрарелятивистский:  $A_0 = \frac{2\pi\tilde{n}_0}{2s+1} \left(\frac{\hbar c}{kT}\right)^2$ ;  
 $\tilde{n}_0 = N/\Sigma$  — поверхностная концентрация.)

**30\*** Получить распределение Ферми–Дирака/Бозе–Эйнштейна вариационным методом.

(Указание: варьированием чисел заполнения получить максимум энтропии при заданных значениях внутренней энергии и полного числа частиц.)

**31\*** Релятивистский ( $kT \sim mc^2$ ) идеальный газ содержит  $N$  частиц и занимает объем  $V$  при температуре  $T$ . Записать выражения для полного числа частиц, внутренней энергии и давления.

(Ответ:

$$N = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\text{sh}^2 \xi \text{ch} \xi d\xi}{e^{-\beta\mu + \beta mc^2 \text{ch} \xi} + 1};$$

$$\bar{E} = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 mc^2 \int_0^\infty \frac{\text{sh}^2 \xi \text{ch}^2 \xi d\xi}{e^{-\beta\mu + \beta mc^2 \text{ch} \xi} + 1};$$

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 mc^2 \int_0^\infty \frac{\text{sh}^4 \xi d\xi}{e^{-\beta\mu + \beta mc^2 \text{ch} \xi} + 1}.$$

Здесь  $\beta = 1/kT$ .)

### 3.2 Слабо вырожденный газ

Под “слабым” вырождением будем понимать такую ситуацию, когда, с одной стороны, условие (3.20) еще выполняется, а с другой — уже нельзя пренебрегать  $\pm 1$  в (3.19). При этом характерное расстояние между частицами существенно больше характерной длины волны де-Бройля, так что частицы почти не “чувствуют” друг друга в смысле их тождественности. Для удобства перепишем (3.19) в несколько иной форме:

$$f(\varepsilon) = A e^{-\varepsilon/kT} (1 \pm A e^{-\varepsilon/kT})^{-1}. \quad (3.24)$$

Если пренебречь вторым слагаемым в скобках, то получим распределение Максвелла (3.21). Если же вклад данного слагаемого мал, то его влияние сводится к появлению поправок к термодинамическим характеристикам больцмановского газа.

**Пример 3.4.** Слабо вырожденный нерелятивистский идеальный газ состоит из  $N$  частиц массой  $m$  и занимает объем  $V$  при температуре  $T$ . В первом исчезающем порядке по величине активности  $A_0$  вычислить поправки к термодинамическим параметрам больцмановского газа: активности  $A_0$ , химическому потенциалу  $\mu_0$ , внутренней энергии  $\bar{E}_0$ , давлению  $\mathcal{P}_0$ , свободной энергии  $F_0$ , потенциалу  $\Omega_0$ , теплоемкости  $C_V^{(0)}$ . Получить уравнение изотермы.

*Решение.* Прежде чем решать задачу, вспомним термодинамические характеристики больцмановского газа:

$$A_0 = \frac{n_0}{2s+1} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}; \quad \mu_0 = kT \ln A_0; \quad \bar{E}_0 = \frac{3}{2} NkT;$$

$$C_V^{(0)} = \frac{3}{2} Nk; \quad \Omega_0 = -NkT; \quad \mathcal{P}_0 = n_0 kT; \quad F_0 = NkT(\ln A_0 - 1).$$

Малым параметром в задаче является активность больцмановского газа  $A_0$ , вычисляемая по формуле (3.22). Поэтому разложим вначале распределение Ферми–Дирака/Бозе–Эйнштейна (3.24) в ряд Тейлора по степеням  $A e^{-\varepsilon/kT}$  и сохраним в сумме слагаемые первого порядка по  $A$ :

$$f(\varepsilon) = A e^{-\varepsilon/kT} (1 \mp A e^{-\varepsilon/kT} \pm \dots) \approx A e^{-\varepsilon/kT} (1 \mp A e^{-\varepsilon/kT}). \quad (3.25)$$

Уравнение для химического потенциала  $\mu$  (он входит через активность  $A$ , согласно (3.18)) получаем подстановкой (3.25) в (3.13):

$$A \left[ 1 \mp \frac{A}{2^{3/2}} \right] = A_0, \quad (3.26)$$

где  $A_0$  определено выражением (3.22). Уравнение (3.26) является *приближенным*. Оно записано в первом исчезающем порядке по  $A$ . Эту точность нельзя превышать и при его решении. Воспользуемся методом последовательных приближений. Решение (3.26), полученное на  $i$ -м итерационном шаге ( $i \geq 1$ ), имеет вид:

$$A_i = A_0 \left[ 1 \mp \frac{A_{i-1}}{2^{3/2}} \right]^{-1}, \quad A_{-1} = 0.$$

В нулевом приближении  $A = A_0$ .

В первом приближении с учетом (3.20)

$$A = A_0 \left[ 1 \mp \frac{A_0}{2^{3/2}} \right]^{-1} \approx A_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{3/2}} \right]. \quad (3.27)$$

Дальнейший итерационный процесс можно прекратить, поскольку мы достигли требуемой точности. Химический потенциал легко вычислить по (3.27):

$$\mu = kT \ln A = \mu_0 + kT \ln \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{3/2}} \right] \approx \mu_0 \pm kT A_0 / 2^{3/2}.$$

Внутренняя энергия вычисляется подстановкой (3.25) в (3.14):

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k T \frac{A}{A_0} \left[ 1 \mp \frac{A}{2^{5/2}} \right].$$

Подставляя сюда выражение (3.22) для  $A_0$  и сохраняя слагаемые первого порядка малости по  $A_0$ , получаем:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k T \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{3/2}} \right] \left[ 1 \mp \frac{A}{2^{5/2}} \right] \approx \bar{E}_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{5/2}} \right], \quad (3.28)$$

Поправку к теплоемкости вычислим с использованием очевидного соотношения  $\frac{\partial}{\partial T} A_0 = -\frac{3}{2T} A_0$ , а также формулы (3.28):

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = C_V^{(0)} \left[ 1 \mp \frac{A_0}{2^{7/2}} \right].$$

Поправки к давлению,  $\Omega$ -потенциалу и свободной энергии получаем стандартным образом:

$$\mathcal{P} = \frac{2\bar{E}}{3T} = \mathcal{P}_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{5/2}} \right]; \quad \Omega = -\frac{2}{3}\bar{E} = \Omega_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{5/2}} \right];$$

$$F = \mu N + \Omega = \mu_0 N \pm N k T \frac{A_0}{2^{3/2}} + \Omega_0 \mp N k T \frac{A_0}{2^{5/2}} = F_0 \pm N k T \frac{A_0}{2^{5/2}}.$$

Уравнение изотермы в переменных  $(P, V)$

$$PV = -\Omega = NkT \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2^{5/2}} \right].$$

Данная изотерма отличается от больцмановской малой поправкой, пропорциональной  $V^{-2/3}$ .  $\square$

Таким образом, при учете слабого вырождения характеристики больцмановского газа приобретают малые поправки. Для обеих квантовых статистик эти поправки различаются знаками (в данном разделе верхний знак относится к статистике Ферми–Дирака, нижний — к статистике Бозе–Эйнштейна), т.е. слабо вырожденный газ по своим характеристикам отличается от больцмановского лишь в *малом количественном* отношении.

### Задачи для самостоятельного решения

**32.** Решить задачу примера 3.4 для слабо вырожденного ультрарелятивистского идеального газа.

(*Ответ:*  $A = A_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{8} \right]$ ;  $\bar{E} = \bar{E}_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{16} \right]$ ;  $C_V = C_V^{(0)} \left[ 1 \mp \frac{A_0}{8} \right]$ ;  $\mu = \mu_0 \pm kT \frac{A_0}{8}$ ;  $F = F_0 \pm NkT \frac{A_0}{16}$ .)

**33.** Слабо вырожденный идеальный газ занимает площадь  $\Sigma$  при температуре  $T$ . Найти активность, внутреннюю энергию, теплоемкость и химический потенциал в нерелятивистском и ультрарелятивистском пределах. Число частиц  $N$ , масса каждой частицы  $m$ . Задачу решить в нерелятивистском и ультрарелятивистском пределах.

(*Ответ:*

нерелятивистский:  $A = A_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{2} \right]$ ;  $\bar{E} = \bar{E}_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{4} \right]$ ;  $C_\Sigma = C_\Sigma^{(0)} \left[ 1 + O(A_0^2) \right]$ ;  $\mu = \mu_0 \pm kT \frac{A_0}{2}$ ;

ультрарелятивистский:  $A = A_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{4} \right]$ ;  $\bar{E} = \bar{E}_0 \left[ 1 \pm \frac{A_0}{8} \right]$ ;  $C_\Sigma = C_\Sigma^{(0)} \left[ 1 \mp \frac{A_0}{8} \right]$ ;  $\mu = \mu_0 \pm kT \frac{A_0}{4}$ .)

### 3.3 Сильно вырожденные газы

Под *сильным* вырождением будем понимать ситуацию, возникающую в идеальном газе при крайне низких температурах. В этом случае характерные длины волн де-Бройля многократно превышают характерные



расстояния между частицами и эффекты тождественности начинают доминировать над тепловыми. Термодинамические свойства сильно вырожденных Бозе- и Ферми-систем различаются существенным образом.

В данном параграфе в качестве примеров рассматриваются следующие сильно вырожденные системы: электронный газ в металле, идеальный нерелятивистский Бозе-газ при температуре ниже точки Бозе-конденсации, а также равновесное излучение.

### 3.3.1 Электронный газ в металле

В типичных металлах концентрация электронов проводимости  $n_0 \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , так что температура вырождения электронного газа  $T_0 \sim 10^4 \text{ К}$  (см. задачу 24). Поэтому *в земных условиях электронный газ в металле всегда является сильно вырожденным.*

Среднее число электронов с энергией  $\varepsilon$  дается функцией Ферми ((3.7) со знаком “плюс”):

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (3.29)$$

(см. рис. 3.1).

Спин электрона, как известно,  $s = \frac{1}{2}$ , т.е. во всех формулах квантовой статистики множитель  $2s + 1$  в случае электронов заменяется на 2. Так, для плотности состояний (3.10) имеем:

$$g(\varepsilon) = \frac{2^{1/2} m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}. \quad (3.30)$$

Определенный интерес представляет случай так называемого *полного вырождения*, когда  $T \rightarrow 0$ . При этом функция Ферми (3.29) становится ступенчатой:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \varepsilon \leq \mu_0; \\ 0, & \varepsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (3.31)$$

(см. рис. 3.1).

**Пример 3.5°.** *Электронный газ в металле состоит из  $N$  частиц массой  $m$  в объеме  $V$  при температуре  $T \rightarrow 0$ . Вычислить его термодинамические параметры: химический потенциал  $\mu_0$ , внутреннюю энергию  $\bar{E}_0$ , давление  $\mathcal{P}_0$ , потенциал  $\Omega_0$ , свободную энергию  $F_0$ . Получить уравнение состояния газа в переменных  $(\mathcal{P}, V)$ .*

**Решение.** При  $T \rightarrow 0$  газ является полностью вырожденным. В данной задаче удобно использовать распределение Ферми–Дирака не по энергиям,

а по импульсам. В случае полного вырождения

$$f(p) = \begin{cases} 1, & 0 \leq p \leq p_F; \\ 0, & p > p_F, \end{cases} \quad (3.32)$$

где  $p_F$  — так называемый предельный (фермиевский) импульс, связанный с энергией  $\varepsilon_F = \mu_0$  соотношением

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (3.33)$$

Подобно химическому потенциалу, импульс  $p_F$  может быть найден из уравнения (3.2), которое с учетом (3.9) и (3.32) примет вид:

$$\frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} = N.$$

Отсюда<sup>2</sup>

$$p_F = \hbar (3\pi^2 n_0)^{1/3}, \quad (3.34)$$

Подстановка (3.34) в (3.33) дает

$$\mu_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}. \quad (3.35)$$

В проводниках у электронов проводимости уровень Ферми  $\varepsilon_F \sim 1 \div 10$  эВ (см. табл. В.3).

Для вычисления внутренней энергии вспомним, что  $\varepsilon = p^2/2m$ , поэтому

$$\bar{E}_0 = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} \varepsilon p^2 dp = \frac{V}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2 \hbar^3}.$$

Учитывая (3.35), получаем выражение для внутренней энергии в виде

$$\bar{E}_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (3.36)$$

Остальные термодинамические параметры получаются из формул Приложения А. Предлагаем читателю проделать все выкладки самостоятельно. Соберем здесь конечные результаты:

$$\begin{aligned} \mu_0 = \varepsilon_F &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}; & \bar{E}_0 &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F; & \mathcal{P}_0 &= \frac{2}{5} n_0 \varepsilon_F; \\ \Omega_0 &= -\frac{2}{5} N \varepsilon_F; & F_0 &= \bar{E}_0. \end{aligned} \quad (3.37)$$

---

<sup>2</sup>Выражение (3.34) пригодно и для произвольных релятивистских энергий.

Для вывода уравнения состояния заметим, что, согласно (3.35),  $\varepsilon_F \sim V^{-\frac{2}{3}}$ . Таким образом,

$$\mathcal{P}V^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$$

□

**Пример 3.6.** Доказать утверждение: чем плотнее электронный газ, тем он идеальнее.

*Решение.* Как известно, с ростом концентрации активность частиц газа возрастает, а эффекты, обусловленные вырождением, усиливаются. Поэтому для упрощения мы рассмотрим полностью вырожденный электронный газ.

Неидеальность обусловлена кулоновским взаимодействием электронов, порядок величины которого  $e^2/a$ , где  $a = n_0^{-\frac{1}{3}}$  — характерное расстояние между электронами. Характерная энергия движения электрона в полностью вырожденном газе порядка  $\varepsilon_F$ . Газ будет идеальным, если

$$\frac{e^2}{a} \ll \varepsilon_F.$$

Подставляя сюда (3.35), получаем неравенство

$$\frac{2me^2}{\hbar^2(9\pi^4n_0)^{\frac{1}{3}}} \ll 1,$$

которое с ростом концентрации  $n_0$  только усиливается. Это и доказывает наше утверждение. Заметим, что данный парадокс обусловлен лишь тем, что с ростом концентрации характерная кинетическая энергия растет быстрее потенциальной. □

**Пример 3.7.** В примере 3.5 показано, что давление электронного газа даже при абсолютном нуле температуры будет существенно ненулевым. Данный феномен можно объяснить по крайней мере двумя факторами: 1) наличием “нулевых” колебаний электронов в потенциальной яме; 2) эффективным действием “паулевского отталкивания” между электронами. Какому фактору следует отдать предпочтение?

*Решение.* Так как давление связано с внутренней энергией соотношением  $\mathcal{P}V = \frac{2}{3}\bar{E}$ , то мы сделаем некоторые оценки только для  $\bar{E}$ .

Оценим вначале вклад “нулевых” колебаний. Для упрощения предположим, что объем  $V$  имеет форму куба с ребром  $L = V^{\frac{1}{3}}$ . Значение

энергии “нулевых” колебаний электронов в такой потенциальной яме известно:

$$\overline{E^{(0)}} \sim \frac{\hbar^2 N}{2mL^2} \sim N^{1/3} \varepsilon_F. \quad (3.38)$$

Поскольку статистические закономерности действуют при  $N \gg 1$ , сопоставление (3.38) с (3.36) позволяет сделать выбор в пользу “паулевского отталкивания”.  $\square$

**Пример 3.8°.** *Электронный газ, состоящий из  $N$  частиц, находится в объеме  $V$  при температуре  $T \rightarrow 0$ . Определить среднее число столкновений электронов со стенкой единичной площади в единицу времени. Масса электрона  $m$ .*

*Решение.* Искомое число столкновений  $\mathcal{N}$  получается умножением  $dN_p$  из (3.11) при  $T \rightarrow 0$  на  $v_{\perp} = v \cos \theta$  ( $v = p/m$ ) и интегрированием по  $d\theta$  от 0 до  $\pi/2$  и по  $dp$  — от 0 до  $p_F$  (см. также пример 2.4). В результате найдем:

$$\mathcal{N} = \frac{3\hbar}{16m} (3\pi^2 n_0^4)^{1/3},$$

$\square$

При ненулевой температуре  $T$  край “ступеньки” (3.31) размывается. Для случая низких температур ( $kT \ll \mu$ ) ширина зоны размывости будет порядка  $kT$  (см. рис. 3.1). Поэтому термодинамические величины сильно вырожденного Ферми-газа удобно получать вычислением температурных поправок к соответствующим характеристикам полностью вырожденного газа.

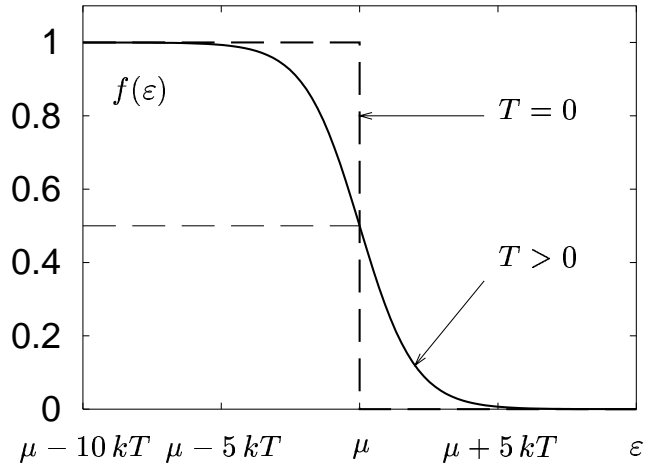


Рис. 3.1.

**Пример 3.9°.** *Сильно вырожденный нерелятивистский электронный газ состоит из  $N$  частиц массой  $m$  и занимает объем  $V$  при температуре  $T$ . В первом исчезающем порядке по величине  $\frac{kT}{\mu_0}$  вычислить температурные поправки к термодинамическим параметрам полностью вырожденного газа: химическому потенциалу  $\mu_0$ , внутренней энергии  $\overline{E}_0$ , давлению  $P_0$ , свободной энергии  $F_0$ , потенциалу  $\Omega_0$ . Рас-*

считать теплоемкость  $C_V$  и энтропию  $S$  при низких температурах. Получить уравнения изотермы и адиабаты.

*Решение.* Термодинамические характеристики полностью вырожденного газа (т.е. при  $T \rightarrow 0$ ) получены в примере 3.5. Они даются выражениями (3.37).

Как обычно, химический потенциал вычисляем из решения уравнения (3.2) с заменой суммирования интегрированием, согласно (3.8), (3.30):

$$\int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = N. \quad (3.39)$$

Используя (3.37) и явный вид  $f(\varepsilon)$  и  $g(\varepsilon)$ , вычисляем левую часть (3.39) с точностью до слагаемых  $\sim \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2$ :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{V\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \approx \\ &\approx N \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Здесь и далее неоднократно применяется формула (Г.5) Приложения.

Подставляя (3.40) в (3.39), получим следующее уравнение для  $\mu$ :

$$\mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right] = \mu_0^{3/2}. \quad (3.41)$$

Данное уравнение — приближенное. Оно содержит малые величины, порядок которых не выше  $\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2$ . С такой же точностью будем искать и его решение. Воспользуемся методом последовательных приближений:

$$\mu_i^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_{i-1}}\right)^2 \right] = \mu_0^{3/2},$$

где  $\mu_i$ -решение, получаемое на  $i$ -м итерационном шаге ( $i \geq 1$ ),  $\mu_{-1} \rightarrow \infty$ ,  $\mu_0$  определено в (3.37).

В нулевом приближении  $\mu = \mu_0$ .

В первом приближении с учетом сильного вырождения ( $\frac{kT}{\mu_0} \ll 1$ )

$$\mu = \mu_1 = \mu_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}} \approx \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right] \quad (3.42)$$

При выводе (3.42) учтено, что  $(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \dots$ ; сохранена лишь первая не исчезающая температурная поправка с той целью, чтобы *точность решения (3.42) не превышала точность самого уравнения (3.41)*.

Внутреннюю энергию с той же точностью вычисляем по формуле

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \approx \\ &\approx \frac{2V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Здесь опять же использовалось (Г.5). Обратим внимание на тот факт, что в подынтегральной функции стоит пока *точное* значение  $\mu$ , а не  $\mu_0$ ! Теперь подставим найденное с требуемой точностью значение  $\mu$  (см. (3.42)) в (3.43) и проведем упрощения, приводящие к пренебрежению слагаемыми порядка выше  $\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2$ :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{2V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]^{5/2} \times \\ &\times \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right)^{-2}\right] \approx \bar{E}_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Давление  $\mathcal{P}$ , потенциал  $\Omega$  и свободную энергию  $F$  найдем соответственно из соотношений

$$\mathcal{P}V = \frac{2}{3}\bar{E}; \quad \Omega = -\mathcal{P}V = -\frac{2}{3}\bar{E}; \quad F = \mu N + \Omega:$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \mathcal{P}_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]; \quad \Omega = \Omega_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]; \\ F &= F_0 \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]. \end{aligned}$$

Используя выражения для  $\bar{E}$  и  $\Omega$ , вычислим теплоемкость и энтропию:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_0}; \quad S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{\pi^2}{3} Nk \frac{kT}{\mu_0}. \quad (3.45)$$

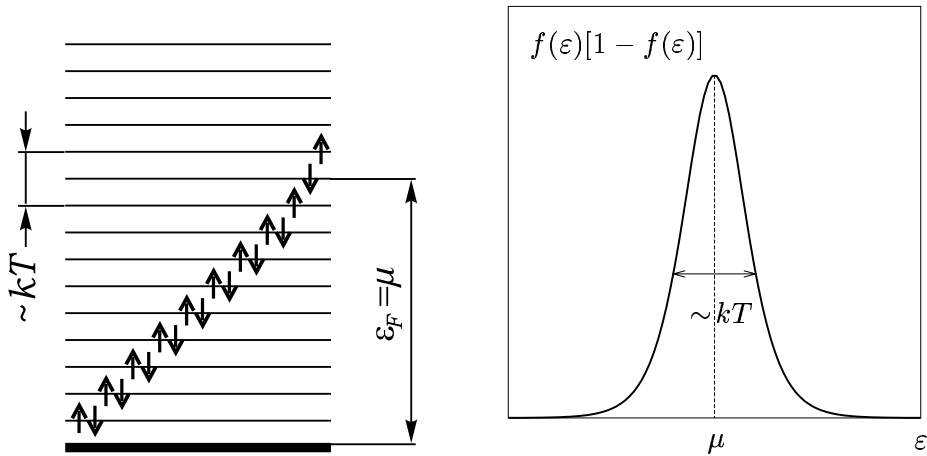


Рис. 3.2.

Обращаем внимание на *линейную* температурную зависимость теплоемкости и энтропии сильно вырожденного электронного газа.

Уравнение изотермы уже фактически найдено: оно дается соотношением  $\mathcal{P}V = \frac{2}{3}\bar{E}$  при постоянном  $T$ , зависимость  $\bar{E}$  от объема входит через  $\mu_0 \sim V^{-\frac{2}{3}}$ . Чтобы получить уравнение адиабаты, потребуем  $S = \text{const}$ . В переменных  $(V, T)$  оно примет простой вид:

$$TV^{2/3} = \text{const}.$$

□

**Пример 3.10.** Электронный газ в металле состоит из  $N$  частиц, и занимает объем  $V$  при температуре  $T$ . В первом исчезающем порядке по  $\frac{kT}{\mu_0}$  найти число электронов  $N_{\text{eff}}$  с энергиями в зоне размытости. Масса электрона  $m$ .

*Решение.* Согласно принципу Паули, каждый энергетический уровень содержит не более двух электронов, различающихся проекцией спина. Функции Ферми  $f(\varepsilon)$  можно придать смысл вероятности обнаружения электрона в состоянии с энергией  $\varepsilon$  и определенным значением проекции спина. При низких температурах состояния ниже уровня Ферми полностью заняты спаренными электронами. Выше уровня Ферми электроны практически отсутствуют. В окрестности уровня Ферми с некоторой вероятностью наблюдаются электроны как с положительной, так и с отрицательной проекцией спина (рис. 3.2). Поэтому, чтобы ответить на вопрос задачи, нужно найти число таких *неспаренных* электронов.

Пользуясь теоремой об умножении вероятностей, найдем вероятность того, что в состоянии с энергией  $\varepsilon$  находится один электрон и *не* находится

второй электрон с антипараллельным спином:

$$\begin{aligned} W_+(\varepsilon) &= f_+(\varepsilon) (1 - f_-(\varepsilon)); \\ W_-(\varepsilon) &= f_-(\varepsilon) (1 - f_+(\varepsilon)), \end{aligned}$$

где

$$f_{\pm}(\varepsilon) = f(\varepsilon) = \left[ e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1 \right]^{-1}. \quad (3.46)$$

Тогда вероятность заполнения уровня  $\varepsilon$  *неспаренным* электроном, согласно теореме сложения и (3.46), имеет вид:

$$W(\varepsilon) = W_+(\varepsilon) + W_-(\varepsilon) = 2f(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)). \quad (3.47)$$

В случае сильного вырождения ( $kT \ll \mu$ ) зона размытости будет узкой и  $f(1 - f) \sim \delta(\varepsilon - \mu)$  (см. рис. 3.2). Рассчитаем коэффициент перед  $\delta$ -функцией, вычисляя интеграл  $\int_0^{\infty} f(1 - f) d\varepsilon$ . Из-за сильного вырождения нижний предел заменим на  $-\infty$ . Внося  $\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{kT})$  под знак дифференциала, получаем:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(\varepsilon)(1 - f(\varepsilon)) d\varepsilon &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \dots d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1 \right)^2} d\varepsilon = \\ &= kT \int_0^{\infty} \frac{dz}{(z + 1)^2} = kT. \end{aligned}$$

Таким образом, согласно (3.47),

$$W(\varepsilon) \approx 2kT\delta(\varepsilon - \mu). \quad (3.48)$$

Число электронов в зоне размытости вычисляем по формуле

$$N_{\text{eff}} = \sum_i W(\varepsilon_i).$$

После перехода от суммирования к интегрированию согласно (3.8) (множитель 2, обусловленный вырождением по проекции спина, уже учтен в (3.48)), получаем:

$$\begin{aligned} N_{\text{eff}} &\approx \frac{V\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} kT \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \delta(\varepsilon - \mu) d\varepsilon = \frac{V\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\mu} \approx \\ &\approx \frac{V\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\mu_0} = \frac{3}{2}N \frac{kT}{\mu_0}. \quad (3.49) \end{aligned}$$



При вычислении (3.49) использовалось (3.36).

Таким образом, в случае сильного вырождения  $N_{\text{eff}}$  составляет малую долю от полного числа электронов. По порядку величины  $N_{\text{eff}} \sim NT$ , но такой же характер зависимости от  $N$  и  $T$  наблюдается у теплоемкости и энтропии (см. (3.45)), т. е.

$$C_V \sim N_{\text{eff}}, \quad S \sim N_{\text{eff}}. \quad (3.50)$$

Формулы (3.50) показывают, что свойства электронного газа можно приближенно толковать следующим образом: в газе имеется  $N_{\text{eff}}$  эффективных частиц, могущих изменять свое состояние и принимать подводимую извне энергию. Именно эти электроны ведут себя классическим образом, обуславливают теплоемкость электронного газа и увеличивают его энтропию.  $\square$

В заключение рассмотрим термоэлектронную эмиссию с поверхности металла. Потенциальную энергию электронов у поверхности проводника будем моделировать функцией:

$$U(z) = W\theta(z), \quad (3.51)$$

где  $\theta(z)$  — ступенчатая функция Хевисайда, ось  $Oz$  направлена по нормали к поверхности металла. При ненулевых температурах энергия части электронов (тем большей, чем выше температура) будет превосходить  $W$ . Эти электроны могут покинуть поверхность проводника. Таково качественное объяснение эффекта термоэлектронной эмиссии. Если образец данного металла использовать в качестве катода и создать определенную разность потенциалов между ним и каким-либо анодом (например, в электронной пушке), то можно собрать все электроны, покинувшие металл.

Численные оценки эмиссионного тока возможны лишь при определенном выборе функции распределения электронов по энергиям. Если считать, что электроны подчиняются статистике Ферми–Дирака, то вместе с (3.51) мы приходим к так называемой *модели Зоммерфельда* для электронов в металле. Если использовать статистику Больцмана, мы получим *модель Друде* (см. задачу 11).

**Пример 3.11.** *Вычислить плотность тока термоэлектронной эмиссии с поверхности металлического катода, нагретого до температуры  $T \sim 1000$  К. Масса электрона  $m$ , заряд  $e$ , работа выхода  $e\varphi \sim 1$  эВ. Ограничиться первым исчезающим порядком по  $\frac{kT}{\mu_0}$ .*

*Решение.* При данной температуре электронный газ в металле является

сильно вырожденным и подчиняется статистике Ферми–Дирака. Поэтому для решения задачи будет использована модель Зоммерфельда.

Чтобы электрон мог вылететь из металла, кинетическая энергия его движения в направлении нормали к поверхности должна быть больше  $W$ . Полагая, что каждый электрон, для которого выполняется указанное условие, обязательно достигнет поверхности металла, можно найти число электронов, уходящих через единицу площади в единицу времени<sup>3</sup>. Задачу, таким образом, можно переформулировать, потребовав найти среднее число столкновений  $\mathcal{N}$  с единицей поверхности в единицу времени для электронов с  $p_{\perp} \geq \sqrt{2mW}$ . Аналогичная задача решалась в примере 3.8. Поэтому воспользуемся той же идеей, учитывая при этом температурную зависимость в распределении по импульсам, а также замечания относительно пределов интегрирования по импульсам. Для величины  $\mathcal{N}$  получаем следующее выражение:

$$\mathcal{N} = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3 m} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z p_z \int \frac{d^2 p}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (3.52)$$

где  $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m$ ,  $\mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ ,  $d^2 p = dp_x dp_y$ . Вводя обозначение  $p_x^2 + p_y^2 = q^2$  ( $d^2 p = d^2 q = q dq d\varphi_q$ ), можно написать:

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3 m} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z p_z \int_0^{\infty} \frac{q dq}{\exp\left\{\left(\frac{p_z^2 + q^2}{2m} - \mu\right)/kT\right\} + 1}. \quad (3.53)$$

После внесения  $e^{q^2/2mkT}$  под знак дифференциала интегрирование по  $dq$  в (3.53) выполняется элементарно<sup>4</sup>:

$$\mathcal{N} = \frac{kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} p_z \ln \left[ 1 + \exp\left\{\frac{\mu - (p_z^2/2m)}{kT}\right\} \right] dp_z.$$

Вводя новую переменную интегрирования  $\varepsilon_z = p_z^2/2m$ , получаем:

$$\mathcal{N} = \frac{mkT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_W^{\infty} \ln[1 + e^{(\mu - \varepsilon_z)/kT}] d\varepsilon_z. \quad (3.54)$$

Теперь в (3.54) можно положить  $\mu \approx \mu_0$  и считать  $W - \mu_0 = e\varphi \gg kT$  (из условия задачи). Тогда, разлагая подинтегральную функцию в ряд по  $e^{(\mu_0 - \varepsilon_z)/kT} \ll 1$  и оставляя лишь первый член разложения, получаем:

$$\mathcal{N} \approx \frac{mkT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_W^{\infty} e^{-(\varepsilon_z - \mu_0)/kT} d\varepsilon_z = \frac{m(kT)^2}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-e\varphi/kT}.$$

<sup>3</sup>Мы пренебрегаем надбарьерным отражением.

<sup>4</sup>Рекомендуем проделать все выкладки самостоятельно.

Для плотности тока (напомним, что плотность тока равна величине заряда, протекающего через единицу площади в единицу времени)  $j = e\mathcal{N}$  имеем:

$$j = \frac{mek^2}{2\pi^2\hbar^3} T^2 e^{-e\varphi/kT} = B T^2 e^{-e\varphi/kT}. \quad (3.55)$$

Выражение (3.55) принято называть *квантовой формулой Ричардсона*.  $\square$

## Задачи для самостоятельного решения

**34°.** Полностью вырожденный 3-мерный ультрарелятивистский электронный газ содержит  $N$  частиц в объеме  $V$ . Найти энергию Ферми, внутреннюю энергию, получить уравнение состояния.

(Ответ:  $\varepsilon_F = \hbar c(3\pi^2 n_0)^{1/3}$ ;  $\bar{E}_0 = \frac{3}{4} N\varepsilon_F$ ;  $\mathcal{P}V^{1/3} = \text{const.}$ )

**35°.** Полностью вырожденный 2-мерный ультрарелятивистский электронный газ содержит  $N$  частиц на площади  $\Sigma$ . Найти импульс Ферми, а также энергию Ферми и внутреннюю энергию в нерелятивистском и ультрарелятивистском случаях.

(Ответ:  $p_F = \hbar(2\pi\tilde{n}_0)^{1/2}$ ;

нерелятивистский:  $\varepsilon_F = \pi n_0 \hbar^2/m$ ;  $\bar{E}_0 = \frac{1}{2} N\varepsilon_F$ ;

ультрарелятивистский:  $\varepsilon_F = \hbar c(2\pi\tilde{n}_0)^{1/2}$ ;  $\bar{E}_0 = \frac{2}{3} N\varepsilon_F$ .)

**36°.** Решить задачу примера 3.8 для ультрарелятивистского газа.

(Ответ:  $\nu = \frac{1}{4} cn_0$ .)

**37°.** Решить задачу примера 3.9 для ультрарелятивистского газа.

(Ответ:  $\bar{E} = \bar{E}_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]$ ;  $F = F_0 \left[ 1 - \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]$ ;  $C_V = \frac{kT}{\mu_0} \pi^2 Nk$ ;

$S = \frac{kT}{\mu_0} \frac{\pi^2}{3} Nk$ ;  $TV^{1/3} = \text{const.}$ )

**38\*.** Полностью вырожденный 3-мерный релятивистский ( $\varepsilon_F \sim mc^2$ ) электронный газ содержит  $N$  частиц в объеме  $V$ . Найти внутреннюю энергию и получить уравнение состояния.

(Ответ:  $\bar{E}_0 = \frac{V}{32\pi^2} \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^3 mc^2 [\text{sh}(4\xi_0) - 4\xi_0]$ ;

$\mathcal{P} = \frac{1}{24\pi^2} \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^3 mc^2 \left[ \frac{1}{4} \text{sh}(4\xi_0) - 2 \text{sh}(2\xi_0) + 3\xi_0 \right]$ ;

$\xi_0$  определяется из уравнения  $p_F = mc \text{sh } \xi_0$ .)

**39\*.** Нерелятивистский 3-мерный электронный газ содержит  $N$  частиц в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Масса электрона  $m$ . Найти теплоемкости  $C_P$  и  $C_V$  во втором исчезающем порядке по  $\left( \frac{kT}{\mu_0} \right)$ .

$$\begin{aligned} (\text{Ответ: } C_V &= \frac{\pi^2}{2} Nk \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) \left\{ 1 - \frac{3\pi^2}{10} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}; \\ C_P &= \frac{\pi^2}{2} Nk \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{30} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \end{aligned}$$

### 3.3.2 Свойства вырожденного Бозе-газа

Рассмотрим систему Бозе-частиц при заданной температуре  $T$ . Число частиц с энергией  $\varepsilon$  дается функцией Бозе-Эйнштейна ((3.7) со знаком “минус”):

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}. \quad (3.56)$$

Ее график показан на рис. 3.3.

Для определенности ограничимся изучением частиц с нулевым спином, т.е.  $2s + 1 = 1$ , и выражение (3.10) принимает вид

$$g(\varepsilon) = \frac{m^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}. \quad (3.57)$$

**Пример 3.12°.** *Исследовать зависимость химического потенциала Бозе-газа от температуры.*

*Решение.* Рассмотрим два аспекта.

1. *Определим знак химического потенциала.* Как известно, распределение Бозе-Эйнштейна (3.56) имеет смысл среднего числа частиц в состоянии с энергией  $\varepsilon$  (и с определенным значением проекции спина). Поэтому химический потенциал Бозе-газа не может быть положительным:

$$\mu \leq 0. \quad (3.58)$$

В противном случае в распределении при  $\varepsilon = \mu$  будет сингулярность типа  $(\varepsilon - \mu)^{-1}$ .

2. *Исследуем зависимость  $\mu(T)$  на монотонность.* Химический потенциал в общем случае находится из решения уравнения (3.2). В нашем случае это уравнение с учетом (3.56) и (3.57) принимает вид:

$$N = \frac{m^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}. \quad (3.59)$$

Данное уравнение аналитически разрешить относительно  $\mu$  невозможно. Но (3.59) можно рассматривать как правило, задающее функцию  $\mu(T)$

неявно. Учитывая постоянство числа частиц и дифференцируя неявную функцию, получаем:

$$\frac{d\mu}{dT} = -\frac{\frac{\partial N}{\partial T}}{\frac{\partial N}{\partial \mu}} = -\frac{\frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}}{\frac{\partial}{\partial \mu} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}} = -\frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon - \mu}{kT^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{[e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1]^2} d\varepsilon}{\int_0^\infty \frac{1}{kT} \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{[e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1]^2} d\varepsilon}.$$

Легко заметить, что при выполнении условия (3.58) интегралы в числителе и знаменателе неотрицательны и, как результат, общий знак “минус” делает последнее выражение отрицательным. Таким образом, *химический потенциал Бозе-газа является убывающей функцией температуры*.  $\square$

Очевидно, что при  $\mu < 0$ ,  $T \rightarrow +0$  правая часть (3.59) обращается в тождественный нуль. Поэтому существует *критическая температура*  $T_0$ , ниже которой химический потенциал остается равным нулю. График зависимости  $\mu(T)$  представлен на рис. 3.4.

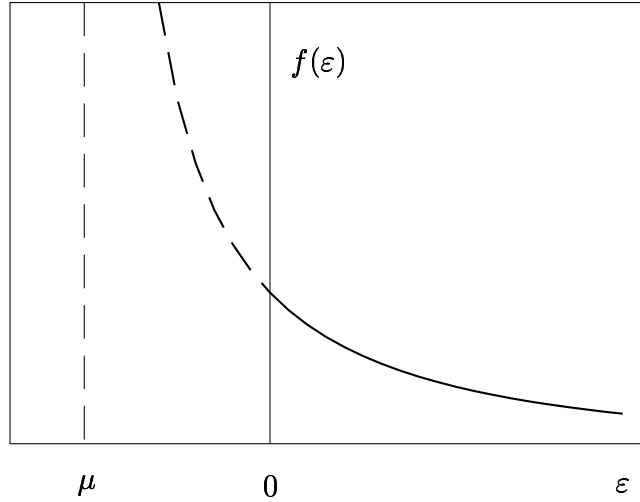


Рис. 3.3.

**Пример 3.13°.** Вычислить критическую температуру  $T_0$  для Бозе-газа, зная его концентрацию  $n_0$ . Масса частиц  $m$ .

*Решение.* Решим уравнение (3.59) относительно  $T$  при  $\mu = 0$ . Вначале вычислим интеграл в правой части, используя Приложение Д. После замены  $x = \varepsilon/kT$  получаем:

$$\frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}}_{\approx 2.31} = N, \quad (3.60)$$

откуда  $T_0 \approx 3.31 \frac{\hbar^2}{mk} n_0^{2/3}$ .  $\square$

При дальнейшем снижении температуры ( $T < T_0$ ) химический потенциал остается равным нулю. При этом получается, что условие норми-

ровки (3.59) *якобы* перестает выполняться:  $\mu$  исчезает и ничто не обеспечивает постоянство  $N$  при уменьшении  $T$ . Чтобы (3.59) выполнялось и при  $T < T_0$ , необходимо *потребовать, чтобы само число частиц  $N'$ , находящихся в газе, определялось температурой*, т.е., вычисляя левую часть (3.60) при  $T < T_0$ , приходим к следующему выражению:

$$N' = 0.165 V \left( \frac{mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2} < N. \quad (3.61)$$

При  $T = T_0$ , согласно (3.60), мы получаем  $N' = N$ ; при  $T \rightarrow 0$   $N' \rightarrow 0$ .

Это уменьшение числа частиц объясняется тем, что при  $T < T_0$  Бозе-частицы начинают переходить в состояние с нулевой энергией  $\varepsilon = 0$  и *не учитываются уже условием нормировки (3.59)*. Таким образом, при  $T < T_0$  вещество как бы разделяется на две фазы: газообразную с числом частиц  $N'$  и их энергией  $\varepsilon > 0$  и *Бозе-конденсат* с числом частиц  $N'' = N - N'$ ,  $\varepsilon = 0$ . Данный эффект носит название *Бозе-конденсации*, а критическая температура  $T_0$  называется *температурой Бозе-конденсации*. Очевидно, что при  $T \rightarrow 0$  весь газ переходит в конденсат. Отметим, что данное разделение является чисто *энергетическим*. Оно происходит в *импульсном пространстве*. Бозе-конденсация *идеального газа* не имеет ничего общего с конденсацией *реального газа*, обусловленной межмолекулярным взаимодействием.

Итак, *Бозе-конденсация является проявлением вырождения Бозе-систем при низких температурах*. Сущность вырождения идеального газа теперь можно объяснить с единых позиций (для Бозе- и Ферми-ансамблей), переходя в пространство импульсов: *при  $T \rightarrow 0$  импульсы всех частиц концентрируются внутри сферы; для Бозе-систем радиус этой сферы стремится к нулю, для Ферми-систем он ненулевой, но конечный (фермиевский импульс)*.

Следует особо подчеркнуть, что о Бозе-конденсации можно говорить лишь в том случае, когда *число частиц с нулевой энергией соизмеримо с полным числом частиц*.

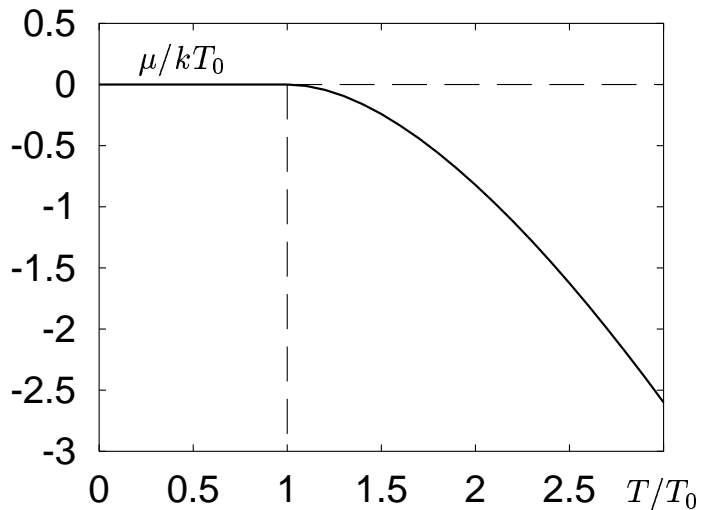


Рис. 3.4.

**Пример 3.14.** Исследовать зависимость  $\mu(T)$  в окрестности  $T = T_0$ .

*Решение.* Рассмотрим нижнее энергетическое состояние, положив его энергию  $\varepsilon_0 = 0$ . Согласно (3.1), среднее число частиц, занимающих данный уровень,

$$N_0 = \left[ e^{-\frac{\mu}{kT}} - 1 \right]^{-1}. \quad (3.62)$$

При критической температуре и ниже  $N_0 \sim N \gg 1$ , так что решение уравнения (3.62) по порядку величины

$$\mu(T) \sim -\frac{kT}{N}. \quad (3.63)$$

Таким образом, ниже точки бозе-конденсации химический потенциал бесконечно мал по сравнению с  $kT$  и в расчетах термодинамических параметров может быть заменен нулем. Зависимость (3.63) специфична для бозе-конденсации.  $\square$

### Задачи для самостоятельного решения

**40°.** Найти отношение числа частиц Бозе-газа  $N''$ , находящихся в Бозе-конденсате, к полному числу частиц  $N$  при температуре  $T < T_0$ .

(*Ответ:*  $\frac{N''}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$ .)

**41°.** Бозе-газ занимает объем  $V$  при температуре  $T < T_0$ . Найти внутреннюю энергию, теплоемкость  $C_V$  и уравнение состояния газовой фазы. Масса каждой частицы  $m$ , спин 0.

(*Ответ:*  $\bar{E} = 0.128V \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2}$ ;  $C_V = 0.319V \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (kT)^{3/2} k$ ;

$\mathcal{P} = 0.085 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2}$ .)

**42\*.** Доказать невозможность Бозе-конденсации нерелятивистского двумерного газа.

(*Указание:* воспользоваться результатом, полученным в примере 3.14.)

### 3.4 Равновесное излучение

Рассмотрим замкнутую полость, внутренняя поверхность которой является идеальным поглотителем света — так называемое *абсолютно черное тело*. Наиболее подходящим материалом для такого покрытия является сажа. Создадим в этой полости вакуум, а стенки будем поддерживать

при температуре  $T$ . Вследствие теплового движения атомов материал покрытия будет излучать фотоны с различными частотами. Эти фотоны будут заполнять полость, образуя идеальный газ<sup>5</sup>, называемый *тепловым*, или *равновесным*, излучением. Отметим его характерные свойства.

1. Спин фотонов  $s = 1$ , так что равновесное излучение подчиняется статистике Бозе–Эйнштейна. Вместе с тем, *не существует фотонов с нулевой проекцией спина*, т.е. возможны лишь два состояния их поляризации (поперечность свободного излучения). Поэтому в расчетных формулах множитель  $2s + 1$  принимает значение не 3, а 2, несмотря на  $s = 1$ .

2. При всех значениях энергии фотоны являются ультрарелятивистскими частицами с законом дисперсии  $\varepsilon = cp$ . Предлагаем самостоятельно получить выражение для плотности состояний фотонного газа:

$$g(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2}{\pi^2(\hbar c)^3}. \quad (3.64)$$

3. *Химический потенциал фотонного газа всегда равен нулю*. Число его частиц переменное и зависит от состояния газа. Поэтому в отличие от обычного молекулярного газа его свободная энергия зависит не только от переменных  $V$  и  $T$ , но также и от числа фотонов  $N$ . При заданных значениях  $V$  и  $T$  число фотонов в состоянии равновесия будет иметь такое значение  $N = N_0$ , чтобы свободная энергия  $F(V, T, N)$  имела минимум. Согласно (А.3),  $\mu(V, T) = \partial_N F(V, T, N) = 0$ . Формально равновесное излучение можно считать ультрарелятивистской газовой фазой фотонного ансамбля с бесконечно высокой температурой Бозе-конденсации.

**Пример 3.15°.** *Равновесное излучение поддерживается в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Получить спектральную плотность распределения энергии по частотам и длинам волн.*

*Решение.* По аналогии с (3.12) с учетом (3.64) получим выражение для числа фотонов с энергией из интервала  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ :

$$dN_\varepsilon = f(\varepsilon)g(\varepsilon)|_{\mu=0} d\varepsilon = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (3.65)$$

Формула среднего значения энергии получается интегрированием произведения  $\varepsilon dN_\varepsilon$ , причем интегрирование по энергии можно заменить инте-

---

<sup>5</sup>В оптическом диапазоне вероятность рассеяния фотонов друг на друге (эффект Дельбрюка) исчезающе мала.



группированием по частоте на основе известного соотношения  $\varepsilon = \hbar\omega$ :

$$\bar{E} = \int \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \int_0^\infty \underbrace{\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}}_{\rho(\omega)} d\omega. \quad (3.66)$$

Подынтегральная функция задает спектральную плотность распределения излучения по частотам:

$$\rho(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (3.67)$$

Ее график дается на рис. 3.5.

Выражение (3.67) называется *формулой Планка*. Проанализируем ее подробно. Исследуем вначале предельные случаи.

1. *Низкие частоты* ( $\omega \ll kT/\hbar$ ). Разлагая в (3.67) экспоненту в ряд по степеням малого параметра  $\hbar\omega/kT$  и сохраняя первое не исчезающее слагаемое, приходим к *формуле Рэля–Джинса*, впервые полученной в рамках *классической электродинамики и статистической физики*:

$$\rho(\omega) = \frac{VkT}{\pi^2 c^3} \omega^2.$$

Недостатком формулы Рэля–Джинса является неограниченный рост  $\rho(\omega)$  при  $\omega \rightarrow \infty$  (“ультрафиолетовая катастрофа”).

2. *Высокие частоты* ( $\omega \gg kT/\hbar$ ). Пренебрегая в знаменателе (3.67) единицей по сравнению с экспонентой, получаем *формулу Вина*, которая впервые была выведена в рамках классической теории с распределением Максвелла (2.7):

$$\rho(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Формула Вина неверно воспроизводит низкочастотную часть спектра ( $\sim \omega^3$  вместо  $\omega^2$ ).

Формула Планка содержит в себе формулы Вина и Рэля–Джинса как частные предельные случаи и лишена отмеченных в них недостатков.

Найдем частоту, соответствующую максимуму спектральной плотности распределения энергии:

$$\omega_{\max} = \frac{kT}{\hbar} x_3 = 2.822 \frac{kT}{\hbar}, \quad (3.68)$$

где  $x_m$  — корень уравнения  $(m-x)e^x = m$ ; в самом грубом приближении можно положить  $x_m \approx m$ . Формула (3.68) показывает, что  $\omega_{\max} \sim T$  и

носит название *закона смещения*. С повышением температуры ширина максимума нарастает, а интенсивность излучения в максимуме повышается (см. рис. 3.5).

Если в интеграле (3.66) переменную  $\omega$  заменить на  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , то получим формулу Планка для распределения по длинам волн. Рекомендуем вывести ее самостоятельно.  $\square$

**Пример 3.16°.** *Равновесное излучение поддерживается в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Найти внутреннюю энергию, свободную энергию, теплоемкость  $C_V$ , энтропию. Получить уравнение состояния фотонного газа.*

**Решение.** В интеграле (3.66) сделаем замену  $x = \varepsilon/kT$  и воспользуемся формулами Приложения Д. В результате получим:

$$\bar{E} = \frac{V(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \zeta(4) \Gamma(4) = \frac{4\sigma}{c} VT^4, \quad (3.69)$$

где  $\sigma = \pi^2 k^4/60\hbar^3 c^2 = 5.670 \cdot 10^{-5}$  Г/(сек<sup>3</sup>·К<sup>4</sup>) — *постоянная Стефана–Больцмана*. Уравнение (3.69) выражает *закон Стефана–Больцмана*. Дифференцированием (3.69) получим теплоемкость:

$$C_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3.$$

Световое давление можно рассчитать двумя различными способами.

1. Согласно результату задачи 27 уравнение состояния для ультрарелятивистской системы имеет вид  $\mathcal{P}V = \frac{1}{3}\bar{E}$ , поэтому из уравнения Стефана–Больцмана (3.69) получим световое давление равновесного излучения:

$$\mathcal{P} = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (3.70)$$

2. Подстановкой (3.69) в уравнение Гиббса–Гельмгольца (формула (А.2) приложения А) находим свободную энергию:

$$F = -T \int_0^T \frac{\bar{E}(\Theta)}{\Theta^2} d\Theta = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4.$$

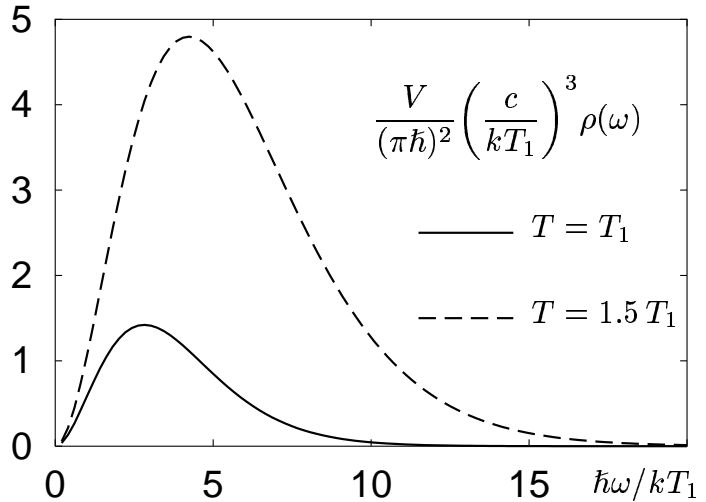


Рис. 3.5.

Используя найденное  $F$  и уравнения (А.1), получим энтропию и давление:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{3c} VT^3; \quad \mathcal{P} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4.$$

Последний результат совпадает с (3.70).

Выражение (3.70) представляет собой уравнение состояния фотонного газа. Оно не содержит объема, т.е. фотонный газ представляет собой термодинамическую систему с одной степенью свободы. Такое уменьшение числа степеней свободы является специфическим проявлением сильного вырождения Бозе-систем (см. также задачу 36). Оно связано с нулевым значением химического потенциала.  $\square$

## Задачи для самостоятельного решения

**43.** Равновесное излучение поддерживается в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Найти среднее число фотонов.

(Ответ:  $\bar{N} = 0.244V \left( \frac{kT}{\hbar c} \right)^3$ .)

**44°.** Найти отношение частот, соответствующих максимумам спектральной плоскости распределения энергии при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

(Ответ:  $\frac{\omega_{\max}(T_1)}{\omega_{\max}(T_2)} = \frac{T_1}{T_2}$ .)

**45°.** Получить распределение Планка по длинам волн. Найти длину волны, соответствующую максимуму спектральной плотности.

(Ответ:  $\rho(\lambda) = \frac{16\pi^2 c \hbar V}{\lambda^5} \frac{1}{e^{2\pi \hbar c / \lambda k T} - 1}$ ;  $\lambda_{\max} = 1.265 \frac{\hbar c}{k T}$ .)

**46°.** Получить формулу Планка для двумерного случая. Найти частоту, соответствующую максимуму спектральной плотности.

(Ответ:  $\rho(\omega) = \frac{V \hbar}{\pi c^2} \cdot \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1}$ ;  $\omega_{\max} = 1.594 \frac{k T}{\hbar}$ .)

**47.** Двумерное равновесное излучение поддерживается на площади  $\Sigma$  при температуре  $T$ . Найти среднее число фотонов, получить аналог формулы Стефана–Больцмана и вычислить теплоемкость.

(Ответ:  $\bar{N} = \frac{\pi}{6} \Sigma \left( \frac{k T}{\hbar c} \right)^2$ ;  $\bar{E} = \tilde{\sigma} \Sigma T^3$ , где  $\tilde{\sigma} = 0.765 \frac{k^3}{(\hbar c)^2}$ ;  $C_{\Sigma} = 2 \tilde{\sigma} T^2$ .)

**48\*.** Получить формулу Планка в среде с дисперсией. Зависимость показателя преломления от частоты  $n(\omega)$  задана.

(Ответ:  $\rho(\omega) = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{d \ln [\omega n(\omega)]}{d \ln \omega} \frac{[\omega n(\omega)]^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1}$ .)

## Глава 4

# Вычисление флуктуаций

### 4.1 Корреляционные моменты

Ряд макроскопически наблюдаемых физических явлений обусловливается флуктуациями, т.е. беспорядочными отклонениями физических величин от их равновесных физических значений. Так, например, рассеяние света прозрачными средами происходит благодаря флуктуациям плотности, вызывающим пространственную неоднородность показателя преломления. Аналогично флуктуации тока в электрических цепях являются причиной неустраняемых шумов в радиотехнических устройствах. Известно также, что величина электрических и механических флуктуаций в электроизмерительных приборах определяет степень их чувствительности и т.д.

Количественной характеристикой флуктуаций являются *корреляционные моменты* (или просто корреляции), которые для  $n$  различных физических величин  $F_j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) можно записать в виде:

$$\overline{(F_1 - \overline{F}_1)^{k_1} (F_2 - \overline{F}_2)^{k_2} \dots (F_n - \overline{F}_n)^{k_n}},$$

где  $k_j = 0, 1, \dots$  — порядки моментов.

В большинстве случаев флуктуационные явления достаточно полно отображаются корреляционными моментами второго порядка, или *квадратичными корреляциями*, т.е. величинами вида:

$$\overline{(F_k - \overline{F}_k)^2} = \overline{(\Delta F_k)^2}; \quad \overline{(F_k - \overline{F}_k)(F_l - \overline{F}_l)},$$

из которых наиболее важной является среднеквадратичное отклонение  $\overline{(\Delta F)^2}$ , для краткости иногда называемое “флуктуацией”, а также относительное среднеквадратичное отклонение (“относительная флуктуация”), определяемое как

$$\delta F = \sqrt{\frac{\overline{(\Delta F)^2}}{\overline{F}^2}}.$$

В данной главе рассматриваются различные методы расчета величин  $\overline{(\Delta F)^2}$  и  $\delta F$ .

## 4.2 Методы вычисления флуктуаций

### 4.2.1 Методы математической статистики

Как известно из курса теории вероятностей, для расчета среднеквадратичного отклонения величины  $F$  можно использовать формулу:

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{F^2} - \overline{F}^2. \quad (4.1)$$

**Пример 4.1.** *Идеальный газ поддерживается при температуре  $T$ . Масса каждого атома  $m$ . Вычислить флуктуацию скорости молекул.*

*Решение.* Если принять распределение скоростей атомов по Максвеллу, то, согласно результатам примера (2.3),

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{v^2} - \overline{v}^2 = \overline{v^2} \left( 1 - \frac{8}{3\pi} \right),$$

где  $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$ . Относительная флуктуация  $\delta v = \sqrt{\frac{3\pi}{8} - 1} \approx 0.422$  в случае распределения Максвелла вообще не зависит ни от температуры газа, ни от массы его атомов.  $\square$

**Пример 4.2°.** *Вычислить флуктуацию энергии в изотермической системе.*

*Решение.* Используя каноническое распределение (Б.3), запишем:

$$\begin{aligned} \overline{E} &= kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}; \\ \overline{E^2} &= kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int E e^{-E/kT} dE \right] = \\ &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) + k^2 T^4 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)^2, \end{aligned}$$

где  $Z = \int e^{-E/kT} dE$  — интеграл состояний; дифференцирование ведется при постоянном объеме.

Выражая теплоемкость через интеграл состояний:

$$C_V = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right),$$

приходим к ответу:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = kT^2 C_V; \quad \delta E = \frac{T \sqrt{k C_V}}{\overline{E}}. \quad (4.2)$$

□

Применяя выражение (4.1) и каноническое распределение, можно получить формулу для расчета флуктуации числа частиц идеального газа:

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{P, V}. \quad (4.3)$$

**Пример 4.3°.** Для большого канонического распределения в идеальном газе доказать соотношения: а)  $\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}$  — в классическом газе; б)  $\overline{(\Delta n_i)^2} = \bar{n}_i(1 \mp \bar{n}_i)$  — в квантовом газе ( $\bar{n}_i$  — число частиц в состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ ; знаки  $(-)$  и  $(+)$  относятся соответственно к статистике Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна).

*Решение.*

а) Согласно формулам статистики, включающим в себя химический потенциал,

$$\bar{N} = \sum_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} = e^{\mu/kT} Z_1; \quad Z_1 = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} e^{\mu/kT} Z_1 = \frac{\bar{N}}{kT}. \quad (4.4)$$

Подстановкой (4.4) в (4.3) доказываемое соотношение.

б) Продифференцируем (3.1) по  $\mu$  и подставим в (4.3):

$$\overline{(\Delta n_i)^2} = kT \frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu} = \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}{[e^{(\varepsilon - \mu)/kT} \pm 1]^2} = \bar{n}_i(1 \mp \bar{n}_i),$$

что и требовалось доказать (экспоненты выразили через средние числа заполнения согласно (3.1)). Легко видеть, что в случае полного вырождения  $\overline{(\Delta n_i)^2} \equiv 0$ , т.к. при  $T \rightarrow 0$   $\bar{n}_i = \theta(\mu - \varepsilon_i)$ . □

Выражение (4.1) дает наиболее общий, но не всегда рациональный, способ решения задачи. В ряде случаев использование некоторых статистических и термодинамических соотношений позволяет прийти к конечному результату быстрее.

## 4.2.2 Статистический аппарат Гиббса

В некоторых простейших случаях среднеквадратичные отклонения координат находятся при помощи теоремы о вириале, так же как среднеквадратичные отклонения импульса вычисляются при помощи теоремы о

равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы системы.

**Пример 4.4.** *Математический маятник длиной  $l$  и с массой  $m$  находится в тепловом равновесии с термостатом при температуре  $T$ . Найти флуктуацию малого угла отклонения маятника от положения равновесия. Маятник может двигаться только в одной плоскости.*

*Решение.* Согласно теореме о вириале, для 1-мерного линейного гармонического осциллятора выполняется соотношение:

$$\frac{\overline{\alpha q^2}}{2} = \frac{kT}{2}, \quad (4.5)$$

где  $q$  — обобщенная координата,  $\alpha$  — соответствующая ей обобщенная жесткость. Для математического маятника с малыми углами отклонения  $q = \varphi$ ,  $\alpha = mgl$ , поэтому из (4.5) в силу  $\overline{\dot{\varphi}} = 0$  получаем:

$$\overline{(\Delta\varphi)^2} = \overline{\varphi^2} = \frac{kT}{mgl}.$$

□

**Пример 4.5.** *Пусть температура идеального газа  $T$  и масса каждого атома  $m$ . Найти флуктуацию проекции импульса атома на заданное направление  $\mathbf{n}$ .*

*Решение.* Направим ось  $Oz$  вдоль  $\mathbf{n}$ . Согласно теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы,

$$\frac{\overline{p_z^2}}{2m} = \frac{kT}{2},$$

откуда в силу  $\overline{\dot{p}_z} = 0$  имеем:

$$\overline{(\Delta p_z)^2} = \overline{p_z^2} = mkT.$$

Задачу можно решить и по формуле (4.1) с распределением Максвелла (2.2). При этом, однако, получаются более громоздкие вычисления. □

Аппарат статистической механики Гиббса предоставляет возможность вывести общие соотношения, связывающие квадратичные корреляции обобщенных координат с их средними значениями при наличии дополнительных сил, действующих на эти координаты. Таким образом, зная хотя бы эмпирически зависимость  $\overline{q}$  от внешней силы  $a$ , можно найти и

величину  $\overline{(\Delta q)^2}$ . Основываясь на второй лемме Гиббса, можно, в частности, показать, что

$$\overline{(\Delta q)^2} = -kT \frac{\partial \bar{q}}{\partial a}. \quad (4.6)$$

**Пример 4.6.** *Идеальный газ, состоящий из  $N$  частиц, занимает средний объем  $\bar{V}$  при фиксированном давлении. Найти флуктуацию объема.*

*Решение.* Согласно (4.6)

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \frac{\partial \bar{V}}{\partial \mathcal{P}}.$$

Для идеального газа  $\mathcal{P}\bar{V} = NkT$ , следовательно,

$$\left[ \overline{(\Delta V)^2} \right]_{\mathcal{P}} = \frac{N(kT)^2}{\mathcal{P}^2} = \frac{\bar{V}^2}{N},$$

откуда  $\delta V = \frac{1}{\sqrt{N}}$ . □

**Пример 4.7.** *Вывести формулу для флуктуации плотности (концентрации) идеального газа с заданным числом частиц  $N$  при температуре  $T$ .*

*Решение.* Концентрация  $n$  и удельный объем  $v$  для элемента среды с заданным числом частиц  $N$  в объеме  $V$  связаны соотношением:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{v}. \quad (4.7)$$

Если концентрацию  $n$  выбрать в качестве обобщенной координаты  $q$ , характеризующей состояние определенного элемента газа с фиксированным числом частиц  $N$ , то роль дополнительной внешней силы, действующей на эту координату, будет играть величина

$$a = \frac{\mathcal{P}N}{n^2}, \quad (4.8)$$

поскольку дополнительное слагаемое  $aq$ , появляющееся в гамильтониане системы в результате включения дополнительной силы, для рассматриваемой системы, очевидно, равно:

$$\mathcal{P}V = \frac{\mathcal{P}N}{n} = \frac{\mathcal{P}N}{n^2} \cdot n.$$



Применяя для обобщенной координаты  $n$  формулу (4.6), имеем:

$$\overline{(\Delta n)^2} = -kT \frac{\partial \bar{n}}{\partial a}.$$

Полагая далее, что (4.8) выражает также связь между макроскопическими параметрами<sup>1</sup>, которую можно записать в виде:

$$\mathcal{F}(\bar{n}, a, \mathcal{P}) = a\bar{n}^2 - \mathcal{P}N = 0,$$

и замечая, что по правилам дифференцирования неявных функций:

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial a} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}} = \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathcal{P}} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial a},$$

получаем:

$$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}^2 \frac{kT}{N} \left( \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mathcal{P}} \right)_T.$$

Согласно (4.7), эту формулу можно записать также в виде:

$$(\delta n)^2 = -\frac{kT}{N} \frac{1}{v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial \mathcal{P}} \right)_T. \quad (4.9)$$

Применяя ее к идеальному газу, для которого  $\mathcal{P}v = kT$ , получим:

$$\delta n = \delta N = \frac{1}{\sqrt{N}},$$

поскольку  $n = N/V$ . Следовательно, флуктуационные изменения плотности можно рассматривать как обусловленные изменением числа частиц в фиксированном пространственном объеме  $V$ , а не изменением объема данного элемента газа.

Проанализируем теперь формулу (4.9) для неидеального газа.

Чтобы флуктуация была неотрицательной, должно выполняться неравенство

$$\left( \frac{\partial v}{\partial \mathcal{P}} \right)_T < 0,$$

дающее условие устойчивости. Очевидно, что

$$\left( \frac{\partial v}{\partial \mathcal{P}} \right)_T = \frac{1}{\bar{V}} \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial \mathcal{P}} \right)_T = -\beta.$$

---

<sup>1</sup>Строго говоря, это предположение справедливо лишь в том случае, когда флуктуации малы.

Величина  $\beta$  называется *изотермической сжимаемостью* газа.

В критической области реального газа согласно диаграмме состояний  $\left| \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right| \rightarrow \infty$ . Следовательно, здесь  $\delta n \rightarrow \infty$ , т.е. имеет место сильное увеличение флуктуаций плотности. В силу этого обстоятельства вблизи критической области усиливается рассеяние света, так как последний рассеивается на неоднородностях диэлектрической проницаемости, которая пропорциональна плотности. Это явление носит название *критической опалесценции*.  $\square$

### 4.2.3 Вычисление малых флуктуаций

Вероятность флуктуации параметра  $\lambda$  в макроскопической системе при изменении  $\lambda$  на величину  $\Delta\lambda = \lambda - \bar{\lambda}$  равна

$$dw(\lambda) = C e^{-\Delta A/kT} d\lambda, \quad (4.10)$$

где  $\Delta A = \Delta U - \bar{T}\Delta S + \bar{P}\Delta V$  — работа, совершаемая над системой внешним источником при изменении параметра  $\lambda$ ;  $C$  — нормировочная константа, для которой отсутствует универсальное аналитическое выражение;  $\bar{f}$  — равновесное значение параметра  $f$  ( $\lambda$  — параметр *неравновесный!*). Ниже мы не будем ставить черту над равновесными параметрами, подразумевая их таковыми, если они стоят в множителях перед флуктуациями. Формула (4.10) применима к любым флуктуациям — как к небольшим, так и значительным; под значительными здесь подразумеваются такие флуктуации, при которых, например,  $\Delta U$  сравнимо с энергией самой малой части тела, но, конечно, по-прежнему мало по сравнению с энергией тела в целом. В применении к *малым* флуктуациям (какими они, вообще говоря, являются) формула (4.10) дает следующее.

Разлагая  $\Delta U$  в ряд, для показателя экспоненты получим (см. Приложение 1):

$$\begin{aligned} \Delta A = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \Delta S \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right] = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V). \end{aligned}$$

(Почему смешанная производная внутренней энергии  $U$  обратилась в нуль?) Таким образом, получаем вероятность флуктуации (4.10) в виде:

$$dw(\lambda) = C \exp \left[ \frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT} \right] d\lambda. \quad (4.11)$$

Заметим, что не все термодинамические параметры в показателе экспоненты являются независимыми. Они связаны друг с другом термодинамическими соотношениями. Из полученной общей формулы (4.11) можно найти не только флуктуации различных термодинамических величин, но и более сложные корреляционные моменты. Заметим, что в макроскопических телах с числом частиц  $N \gtrsim 10^{23}$  все флуктуации являются малыми, так что данный метод применим практически всегда.

**Пример 4.8.** *Вычислить малые флуктуации: а) объема однородной системы при постоянной температуре (т.е. решить другим способом задачу примера 4.6); б) температуры однородной системы при постоянном объеме. Получить условия устойчивости системы.*

*Решение.* В качестве независимых переменных в (4.11) представляется естественным выбрать  $V$  и  $T$ . Тогда

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_V \Delta V; \\ \Delta \mathcal{P} &= \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}\right)_T \Delta V.\end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в показатель экспоненты (4.11), найдем, что слагаемые с  $\Delta V \Delta T$  сокращаются, и остается

$$w(V, T) = C \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}. \quad (4.12)$$

Таким образом, мы получили гауссово распределение обеих флуктуаций. Оно нормируется условием  $\iint w(V, T) dV dT = 1$ . Поскольку основной вклад в интеграл обеспечивается областью малых  $\Delta T$ ,  $\Delta V$ , интегрирование можно распространить в область бесконечных пределов. Вычисляя возникающие при этом интегралы Пуассона, получаем следующее значение нормировочной константы:

$$C = \frac{1}{2\pi kT^{3/2}} \sqrt{C_V \left| \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}\right)_T \right|}. \quad (4.13)$$

С помощью (4.12) и (4.13) находим величину малых флуктуаций:

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta V)^2} &= C \iint (\Delta V)^2 w(V, T) dV dT = kT \left| \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}\right)_T \right|; \\ \overline{(\Delta T)^2} &= C \iint (\Delta T)^2 w(V, T) dV dT = \frac{kT^2}{C_V}.\end{aligned}$$

Предлагаем сопоставить значение  $\overline{(\Delta V)^2}$  с найденным в примере 4.6. Очевидно, что ввиду нечетности подынтегральной функции корреляционный момент второго порядка  $\overline{\Delta V \Delta P}$  равен нулю.

Чтобы распределения вероятностей флуктуаций были гауссовыми, необходимо выполнение неравенств:

$$C_V > 0; \quad \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right)_T < 0,$$

которые являются условиями устойчивости системы.  $\square$

**Пример 4.9.** Вычислить флуктуацию внутренней энергии в переменных  $V$  и  $T$ .

*Решение.* Для малых флуктуаций температуры и объема справедливо соотношение:

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

Из явного вида термодинамических потенциалов в своих переменных имеем также:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} (F + ST) \right)_V = T \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_V - \mathcal{P}; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V,$$

откуда

$$\Delta U = \left[ T \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_V - \mathcal{P} \right] \Delta V + C_V \Delta T.$$

Используя результаты, полученные в предыдущей задаче, приходим к ответу:

$$\overline{(\Delta U)^2} = \left[ T \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_V - \mathcal{P} \right]^2 kT \left| \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right)_T \right| + C_V kT^2.$$

$\square$

## Задачи для самостоятельного решения

**49.** Вычислить  $\overline{(\Delta N)^2}$  в распределении Пуассона.  
(*Ответ:*  $\overline{N}$ .)

**50.** Вычислить флуктуацию энергии частицы классического идеального газа при заданной температуре  $T$ .  
(*Ответ:*  $\overline{(\Delta \varepsilon)^2} = \frac{3}{2}(kT)^2$ .)

**51.** Вычислить флуктуацию внутренней энергии классического идеального газа, включающего  $N$  частиц.

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2}N(kT)^2$ ;  $\delta E = \sqrt{\frac{2}{3N}}$ .)

**52.** Найти флуктуацию числа частиц в сильно вырожденном электронном газе, находящемся в объеме  $V$ . Среднее число частиц  $N$ .

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta N)^2} = \frac{3^{\frac{1}{3}}mkT}{\pi^{\frac{4}{3}}\hbar^2} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} V$ .)

**53.** В задаче примера 1.3 вычислить флуктуацию энергии.

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta E)^2} = \frac{g_1g_2(\Delta\varepsilon)^2}{(g_2 + g_1e^{\Delta\varepsilon/kT})^2} e^{\Delta\varepsilon/kT}$ .)

**54.** Равновесное излучение поддерживается при температуре  $T$ . Найти флуктуации энергии и числа фотонов с заданной частотой  $\omega$ .

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta\varepsilon_\omega)^2} = \frac{(\hbar\omega)^2 e^{kT/\hbar\omega}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$ ;  $\overline{(\Delta N_\omega)^2} = \frac{e^{kT/\hbar\omega}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$ .)

*Указание:* Воспользоваться примерами 4.2 и 4.3.)

**55.** Найти предел чувствительности пружинных весов с коэффициентом жесткости  $\alpha$  при заданной температуре  $T$ .

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta P)^2} = \alpha kT$ .)

**56.** Найти предел чувствительности зеркального гальванометра. Модуль кручения нити  $a$  и температура  $T$  заданы.

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta\varphi)^2} = \frac{kT}{a}$ .)

**57.** Определить средний квадрат заряда конденсатора емкостью  $C$ , замкнутого на сопротивление  $R$ . Температура окружающей среды  $T$ .

(*Ответ:*  $\overline{Q^2} = CkT$ .)

**58.** Определить среднеквадратичное отклонение тока в цепи с индуктивностью  $L$  при температуре  $T$ .

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta I)^2} = \frac{kT}{L}$ .)

**59.** Струна длиной  $l$  натянута с силой  $F$ . Температура окружающей среды  $T$ . Найти средний квадрат поперечного смещения точек струны.

(*Ответ:*  $\overline{(\Delta y)^2} = \frac{kT}{Fl} x(l-x)$ , где  $x$  — расстояние до точки закрепления струны.)

**60.** Вычислить малые флуктуации: а) давления в однородной системе при

постоянной энтропии; б) энтропии однородной системы при постоянном давлении. Получить условия устойчивости системы.

$$(Ответ: \overline{(\Delta \mathcal{P})^2} = kT \left| \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right)_S \right|, \overline{(\Delta S)^2} = kC_{\mathcal{P}};$$

$$\text{условия устойчивости: } \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right)_S < 0, C_{\mathcal{P}} > 0.$$

$$\text{Указание: } \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}} = \frac{C_{\mathcal{P}}}{T}; \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{\mathcal{P}} = \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_S .)$$

**61\***. Вывести формулу (4.3) двумя способами: а) из большого канонического распределения Гиббса; б) вычисляя распределение вероятности малых флуктуаций.

## Приложение

### А. Основные формулы термодинамики

К основным термодинамическим величинам относятся температура  $T$ , энтропия  $S$ , давление  $\mathcal{P}$ , внутренняя энергия  $U$  и т.д.

Ниже приводятся основные формулы термодинамики.

*Первое начало термодинамики:*

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где  $\delta Q$  — количество теплоты, сообщенное системе,  $dU$  — изменение внутренней энергии системы,  $\delta A$  — работа, совершенная системой.  $U$  является функцией состояния системы, а  $Q$  и  $A$  — нет.

*Второе начало термодинамики (закон возрастания энтропии):*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Строгое равенство возможно только в случае теплоизолированной системы. Неравенство означает необратимость процесса установления теплового равновесия.

Одним из наиболее мощных методов термодинамики является метод *термодинамических потенциалов*, разработанный Гиббсом. Термодинамические потенциалы (функции состояния) — это функции, однозначно характеризующие состояние системы.

Для систем с постоянным числом частиц  $N$  обычно используются следующие функции:

внутренняя энергия	$U(S, V):$	$dU = T dS - \mathcal{P} dV;$
свободная энергия	$F(T, V) = U - ST:$	$dF = -S dT - \mathcal{P} dV;$
потенциал Гиббса	$\Phi(T, \mathcal{P}) = F + \mathcal{P}V:$	$d\Phi = -S dT + V d\mathcal{P} ;$
энтальпия	$I(S, \mathcal{P}) = U + \mathcal{P}V:$	$dI = T dS + V d\mathcal{P}.$

Дифференцируя потенциалы, найдем термодинамические параметры

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, & \mathcal{P} &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, & S &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_V, \\ V &= \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathcal{P}} \right)_T, & T &= \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_\mathcal{P}, & V &= \left( \frac{\partial I}{\partial \mathcal{P}} \right)_S; \\ S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, & \mathcal{P} &= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Приведем здесь так же уравнение Гиббса–Гельмгольца, связывающее свободную энергию с внутренней

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V. \quad (\text{A.2})$$

Данные соотношения обобщаются на случай системы с переменным числом частиц: к дифференциалам добавляется  $\mu dN$ . Тогда

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial I}{\partial N} \right)_{S,\mathcal{P}} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,\mathcal{P}}. \quad (\text{A.3})$$

При  $T = \text{const}$ ,  $\mathcal{P} = \text{const}$  химический потенциал  $\mu$  имеет смысл удельного термодинамического потенциала Гиббса  $\Phi = N\mu$ .

В системе с переменным числом частиц удобно ввести так называемый  $\Omega$ -потенциал:

$$\Omega = F - \Phi = F - N\mu = -\mathcal{P}V; \quad d\Omega = -S dT - N d\mu. \quad (\text{A.4})$$

Число частиц получается дифференцированием  $\Omega$  по химическому потенциалу при постоянных температуре и объеме:

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (\text{A.5})$$

Подобно равенству между собой небольших изменений  $U$ ,  $F$ ,  $I$  и  $\Phi$  (при постоянных парах соответствующих аргументов)  $(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$  обладает тем же свойством.

## Б. Классические канонические распределения

Пусть  $\mathcal{H}(q, p, a)$  — классическая функция Гамильтона макроскопической системы  $N$  частиц с  $f$  степенями свободы ( $q$  — совокупность обобщенных координат,  $p$  — обобщенных импульсов,  $a$  — обобщенных внешних параметров, необходимых для задания макросостояния конкретной



системы). Канонические распределения дают вероятность реализации заданного микросостояния в фазовом пространстве макроскопической системы.

*Микроканоническое распределение* используется для теплоизолированной системы с энергией  $E$  (микроканонического ансамбля):

$$W(q, p) = \frac{1}{g(E, a)} \delta[E - \mathcal{H}(q, p, a)], \quad (\text{Б.1})$$

где

$$g(E, a) = \left( \frac{\partial \Gamma(E, a)}{\partial E} \right)_a, \quad \Gamma(E, a) = \int_{\{\mathcal{H}(q, p, a) \leq E\}} \frac{dq dp}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}} -$$

соответственно плотность состояний (по шкале энергий) и общее число состояний с полной энергией  $\mathcal{H}(q, p, a) \leq E$ .

Зная  $\Gamma(E, V)$  (для определенности полагаем  $a \equiv V$ ), можно определить термодинамические характеристики системы:

$$S = k \ln \Gamma; \quad T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}; \quad \mathcal{P} = \frac{1}{g(E, V)} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_E. \quad (\text{Б.2})$$

Последнее уравнение можно рассматривать как уравнение состояния. Таким образом, величина  $\Gamma(E, a)$  является основной расчетной характеристикой микроканонического ансамбля.

*Каноническое распределение Гиббса* используется для системы, находящейся в тепловом равновесии с *термостатом* при температуре  $T$  (канонического ансамбля):

$$W(q, p) = \frac{1}{Z} \exp \left( -\frac{\mathcal{H}(q, p, a)}{kT} \right) = \exp \left( \frac{F - \mathcal{H}(q, p, a)}{kT} \right), \quad (\text{Б.3})$$

где

$$Z = \int_{(q, p)} \exp \left( -\frac{\mathcal{H}(q, p, a)}{kT} \right) \frac{dq dp}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}} -$$

интеграл состояний системы, представляющий собой основную расчетную характеристику канонического ансамбля. Вычислив  $Z$ , можно определить основные термодинамические характеристики системы:

$$F = -kT \ln Z; \quad (\text{Б.4})$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \left( \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right); \quad (\text{Б.5})$$

$$\mathcal{P} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z; \quad (\text{Б.6})$$

$$U \equiv \bar{E} = F + TS = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (\text{Б.7})$$

Выражение (Б.7) называется соотношением Гиббса–Гельмгольца (сравнить с (А.2)).

*Большое каноническое распределение* является обобщением канонического на случай системы с переменным числом частиц:

$$W(q_N, p_N, N) = \exp \left( \frac{1}{kT} [\Omega + \mu N - \mathcal{H}_N(q_N, p_N)] \right), \quad (\text{Б.8})$$

где индекс “ $N$ ” означает, что данная величина относится к системе, состоящей из фиксированного числа  $N$  частиц.

Интеграл состояний

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} \int \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}_N(q_N, p_N)}{kT} \right] \frac{dp_N dq_N}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}}; \quad (\text{Б.9})$$

$$\Omega = -kT \ln Z. \quad (\text{Б.10})$$

## В. Некоторые температурные масштабы

Таблица В.1. Колебательные характеристические температуры некоторых молекул

Молекула	$T_0, \times 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$	Молекула	$T_0, \times 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$
H <sub>2</sub> .....	6.0	HCl .....	4.14
N <sub>2</sub> .....	3.34	HBr .....	3.7
O <sub>2</sub> .....	2.23	HI .....	3.2
N <sub>2</sub> .....	3.07		

Таблица В.2. Вращательные характеристические температуры некоторых молекул

Молекула	$T_0, ^\circ\text{K}$	Молекула	$T_0, ^\circ\text{K}$
H <sub>2</sub> .....	85.4	O <sub>2</sub> .....	2.07
D <sub>2</sub> .....	43.0	HCl.....	15.1
N <sub>2</sub> .....	2.85	HI.....	9.0

Таблица В.3. Температура в энергетических единицах

Температура, $^\circ\text{K}$	Энергия, эВ
1.0	$8.63 \cdot 10^{-4}$
273.15	0.024
$1.159 \cdot 10^4$	1.0

## Г. Вычисление интеграла Ферми

Для случая сильно вырожденного Ферми-газа ( $\mu \gg kT$ ,  $\mu > 0$ ) вычислим интеграл Ферми

$$I(\lambda) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^\lambda d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}, \quad \lambda > 0, \quad (\text{Г.1})$$

ограничиваясь слагаемыми первого не исчезающего порядка по  $kT/\mu$ .

Сделаем в (Г.1) замену переменной интегрирования:  $(\varepsilon - \mu)/kT = z$ . Тогда

$$I(\lambda) = kT \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty \frac{(\mu + kTz)^\lambda}{e^z + 1} dz = kT \left\{ \int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 + \int_0^\infty \right\}.$$

Заменяя в первом интеграле  $z \rightarrow -z$ , получаем:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{(\mu - kTz)^\lambda}{e^{-z} + 1} dz + kT \int_0^\infty \frac{(\mu + kTz)^\lambda}{e^z + 1} dz = \\ &= \left| \frac{1}{e^{-z} + 1} = \frac{e^z}{e^z + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1} \right| = kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} (\mu - kTz)^\lambda dz + \dots = \end{aligned}$$

$$= \frac{\mu^{\lambda+1}}{\lambda+1} - kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{(\mu - kTz)^\lambda}{e^z + 1} dz + kT \int_0^\infty \frac{(\mu + kTz)^\lambda}{e^z + 1} dz.$$

Вследствие сильного вырождения верхний предел интегрирования во втором слагаемом много больше единицы. Т.к. на бесконечности затухающая экспонента подавляет любую конечную степень, заменим этот верхний предел бесконечностью (считаем, что основной вклад в интегралы набирается в области  $0 \leq z \leq \frac{\mu}{kT}$ ):

$$\begin{aligned} I(\lambda) &\approx \frac{\mu^{\lambda+1}}{\lambda+1} + kT \int_0^\infty \frac{(\mu + kTz)^\lambda - (\mu - kTz)^\lambda}{e^z + 1} dz = \\ &= \frac{\mu^{\lambda+1}}{\lambda+1} + kT \mu^\lambda \int_0^\infty \frac{\left(1 + \frac{kT}{\mu}z\right)^\lambda - \left(1 - \frac{kT}{\mu}z\right)^\lambda}{e^z + 1} dz \quad (\Gamma.2) \end{aligned}$$

Пренебрегая еще раз вкладом  $z \geq \frac{\mu}{kT}$ , разложим числитель (Г.2) в ряд Тейлора по степеням  $\frac{kT}{\mu}z$  и сохраним в нем лишь первую степень:

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{kT}{\mu}z\right)^\lambda - \left(1 - \frac{kT}{\mu}z\right)^\lambda &= \\ &= \left(1 + \frac{kT}{\mu}\lambda z + \dots\right) - \left(1 - \frac{kT}{\mu}\lambda z + \dots\right) = 2\lambda z \frac{kT}{\mu} + \dots \quad (\Gamma.3) \end{aligned}$$

Подставляя (Г.3) в (Г.2), получаем:

$$I(\lambda) \approx \frac{\mu^{\lambda+1}}{\lambda+1} \left\{ 1 + 2\lambda(\lambda+1) \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \int_0^\infty \frac{z dz}{e^z + 1} \right\}. \quad (\Gamma.4)$$

Знаменатель подынтегральной функции в (Г.4) можно представить (при  $z > 0$ ) в виде суммы бесконечной геометрической прогрессии:

$$\frac{1}{e^z + 1} = \frac{1}{e^z} \cdot \frac{1}{1 + e^{-z}} = e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nz} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-(n+1)z},$$

ПОЭТОМУ

$$\int_0^\infty \frac{z dz}{e^z + 1} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^\infty z e^{-(n+1)z} dz = \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)^2}}_{\pi^2/12} \underbrace{\int_0^\infty \zeta e^{-\zeta} d\zeta}_1 = \frac{\pi^2}{12}.$$

В конечном итоге получаем:

$$I(\lambda) \approx \frac{\mu^{\lambda+1}}{\lambda+1} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \lambda(\lambda+1) \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (\Gamma.5)$$

Первое слагаемое в (Г.5) является нулевым приближением для интеграла Ферми (Г.1). Это случай полного вырождения, когда функцию Ферми–Дирака можно заменить функцией Хевисайда:

$$\left[ e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1 \right]^{-1} \approx \theta(\mu - \varepsilon).$$

Второе слагаемое как раз и является температурной поправкой первого не исчезающего порядка по величине  $\frac{kT}{\mu}$ . Она квадратична.

Выясним теперь законность пренебрежения вкладом в интегралы области  $z > \frac{\mu}{kT} \gg 1$ . Для этого оценим величину интеграла

$$\begin{aligned} J(\lambda) &= kT \int_{\frac{\mu}{kT}}^{\infty} \frac{(kTz \pm \mu)^\lambda}{e^z + 1} dz \sim (kT)^{\lambda+1} \int_{\frac{\mu}{kT}}^{\infty} z^\lambda e^{-z} dz = \\ &= (kT)^{\lambda+1} \Gamma\left(\lambda + 1, \frac{\mu}{kT}\right). \end{aligned}$$

Здесь  $\Gamma(a, x) = \int_a^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$  — неполная Г-функция. Ее асимптотическое представление

$$\Gamma(a, x) \sim x^{a-1} e^{-x} \left[ 1 + \frac{a-1}{x} + \frac{(a-1)(a-2)}{x^2} + \dots \right], \quad x \gg 1,$$

поэтому

$$J(\lambda) \sim \mu^{\lambda+1} \frac{kT}{\mu} e^{-\frac{\mu}{kT}}.$$

Таким образом, при условии сильного вырождения  $J(\lambda)$  экспоненциально мал по сравнению с  $I(\lambda)$  и его учет будет превышением точности, даваемой квадратичной температурной поправкой в (Г.5).

Разложение в (Г.5) можно продолжить. Легко сообразить, что оно будет содержать лишь *четные* степени  $\frac{kT}{\mu}$ . Приведем здесь следующий член суммы в квадратных скобках (Г.5) (т.е. *четвертую* степень):

$$\frac{7\pi^4}{360} (\lambda-2)(\lambda-1)\lambda(\lambda+1) \left( \frac{kT}{\mu} \right)^4.$$

При его вычислении была использована формула:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)^4} = \frac{7\pi^4}{720}.$$

Аналогичным образом можно вычислить поправки и более высоких порядков. Получающийся при этом ряд будет, однако, асимптотическим, поскольку зависимость от  $\lambda$  — факториальная. Его сходимость будет тем лучше, чем сильнее вырождение газа. При целых  $\lambda$  ряд превращается в полином.

В случае более высоких температур, когда ухудшается сходимость ряда, а приближение относительно верхнего предела интегрирования становится незаконным, целесообразно численное нахождение интеграла Ферми.

## Д. Бозе-конденсация

В данном разделе вычисляются интегралы, необходимые при расчете термодинамических величин в случае Бозе-конденсации:

$$I(\lambda) = \int_0^{\infty} \frac{x^\lambda dx}{e^x - 1}. \quad (\text{Д.1})$$

Поскольку  $e^x > 1$  при  $x > 0$ , знаменатель подынтегральной функции в (Д.1) может быть преобразован с использованием формулы суммирования бесконечной геометрической прогрессии:

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x}(1 - e^{-x})^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1)x}. \quad (\text{Д.2})$$

Подстановка (Д.2) в (Д.1) приводит к следующему результату:

$$I(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^\lambda e^{-(n+1)x} dx = \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-\lambda-1}}_{\zeta(\lambda+1)} \underbrace{\int_0^{\infty} t^\lambda e^{-t} dt}_{\Gamma(\lambda+1)} = \zeta(\lambda+1) \Gamma(\lambda+1).$$

Введены стандартные обозначения для  $\zeta$ -функции Римана и  $\Gamma$ -функции. Приведем здесь значения  $\zeta$ -функции при частных значениях аргумента:

$$\begin{aligned} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) &= 2.612; & \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}; & \zeta\left(\frac{5}{2}\right) &= 1.341; \\ \zeta(3) &= 1.202; & \zeta\left(\frac{7}{2}\right) &= 1.127; & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90}. \end{aligned} \quad (\text{Д.3})$$

## Литература

### *Основная*

1. Терлецкий, Я.П. Статистическая физика / Я.П. Терлецкий. — М.: Высш. шк., 1994. — 394 с.
2. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика: В 10-и т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М.: Физматлит, 2001. — Т.5: Статистическая физика. — 613 с.
3. Сборник задач по теоретической физике / Л.Г. Гречко, В.И. Сугаков, О.Ф. Томасевич и др. — М.: Высш. шк., 1984. — 319 с.

### *Дополнительная*

1. Ансельм, А.И. Основы статистической физики и термодинамики / А.И. Ансельм. — М.: Наука, 1973. — 424 с.
2. Левич, В.Г. Курс теоретической физики: В 2-х т. / В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. — М.: Наука, 1971. — Т.1. — 912 с.
3. Кубо, Р. Статистическая механика / Р. Кубо; Под ред. Д.Н. Зубарева. — М.: Мир, 1967. — 452 с.

Авторы: Алмалиев Александр Николаевич  
Копытин Игорь Васильевич  
Корнев Алексей Станиславович  
Чуракова Татьяна Алексеевна

Редактор Тихомирова О.А.