# Статистическая физика

О.В. Жиров 30 марта 2021 г.

# Содержание

 
 1
 Общие принципы описания равновесных систем.
 9

 1.1
 Статистический подход к описанию сложных систем
 9

1

Неосуществимость и бесполезность полно-	
го микроскопического описания макроско-	
пических систем	9
Процессы релаксации сложных систем, рав-	
новесные состояния	12
Различие между макроскопическим и мик-	
роскопическим заданием состояния системы.	14
Калорическое уравнение состояния	16
Квазиклассическая оценка числа микроско-	
ПИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ	19
Понятие об изолированной макроскопиче-	
ской системе, критерии и оценки	21
Гипотеза о равнораспределении состояний	
изолированной системы, микроканонический	
ансамбль	23
Тепловой контакт, условие равновесия	27
Диффузионный и механический контакт	35
	Неосуществимость и бесполезность полно- го микроскопического описания макроско- пических систем

1.2 Система в термостате			
	1.2.1	Представления о термостате, обобщенная	
		Больцмановская экспонента	37
	1.2.2	Каноническое распределение	40
	1.2.3	Эргодическая гипотеза	43
	1.2.4	Большое каноническое распределение	49
	1.2.5	T-P распределение	51
	1.2.6	Статистические свойства макроскопической	
		системы в термостате, аналогия с изолиро-	
		ванной системой	54
	1.2.7	Основное термодинамическое тождество	60
При	иближе	ение идеального газа.	66
2.1	Идеал	ьный газ, квантовый и классический режимы.	66
	2.1.1	Одночастичные состояния, принцип тож-	
		дественности частиц, ферми и бозе стати-	
		СТИКа	66

 $\mathbf{2}$ 

	2.1.2	Квазиклассический характер поступатель-	
		ного движения. Квантовый объем и темпе-	
		ратура квантового вырождения	72
2.2	Идеал	ьный газ в классическом режиме	77
	2.2.1	Классический предел идеального кванто-	
		вого газа. Термодинамические потенциалы,	
		уравнение состояния	77
	2.2.2	Двухатомный газ	85
	2.2.3	Теорема о равнораспределении тепловой энер	)-
		гии по степеням свободы	93
	2.2.4	Энтропия газа в классическом режиме. Фор-	
		мула Сакура-Тетроде. Теорема Нерста	96
	2.2.5	Распределение частиц по скоростям посту-	
		пательного движения. Распределение Макс-	
		велла	99
	2.2.6	Классический газ во внешнем потенциаль-	
		НОМ ПОЛЕ	101

	2.3	Вырожденные идеальные газы, калорическое урав-		
		нение состояния	103	
	2.4	Вырожденный ферми-газ	107	
		2.4.1 Ферми-газ при $T = 0$	107	
		2.4.2 Ферми-газ при конечной температуре	110	
	2.5	Вырожденный бозе-газ. Бозе-конденсация	117	
2.6 Газ с переменным числом частиц, условие рав				
		весия	123	
	2.7	Равновесное тепловое излучение	125	
	2.8	Тепловое движение в кристаллах	129	
3	Heı	идеальные газы.	134	
3.1 Взаимодействие час		Взаимодействие частиц в газе. Газ Ван-дер-Ваальса	.134	
	3.2	Фазовые переходы, равновесие фаз, фазовые диа-		
		граммы	143	
		3.2.1 Условия фазового перехода, переходы пер-		
		вого и второго рода	143	
		5		
		U		

	3.2.2	Равновесие фаз, формула Клайперона-Клаузиуса. 146
	3.2.3	Изотермы Ван-дер-Ваальса, равновесие жид-
		кой и газообразной фаз. Правило Максвелла149
	3.2.4	Критическая точка. Непрерывность жид-
		кой и газообразной фаз
	3.2.5	Тройная точка, диаграмма состояний 155
	3.2.6	Фазовые переходы второго рода. Теория
		Ландау 157
4 Kв	антовь	ие жидкости. 161
<b>4 Кв</b> 4.1	<b>антовь</b> Бозе-:	<b>іе жидкости.</b> 161 жидкость He <sup>4</sup> 163
<b>4 Кв</b> 4.1	<b>антовь</b> Бозе-2 4.1.1	<b>пе жидкости. 161</b> жидкость He <sup>4</sup> 163 Спектр элементарных возбуждений, тер-
<b>4 Кв</b> 4.1	<b>антовь</b> Бозе-: 4.1.1	<b>пе жидкости.</b> 161 жидкость He <sup>4</sup> 163 Спектр элементарных возбуждений, тер- модинамические свойства сверхтекучей фа-
<b>4 Кв</b> 4.1	<b>антовь</b> Бозе-: 4.1.1	<b>161</b> кидкости. <b>161</b> кидкость He <sup>4</sup> 163 Спектр элементарных возбуждений, тер- модинамические свойства сверхтекучей фа- зы 163
<b>4 Кв</b> 4.1	антовь Бозе-: 4.1.1 4.1.2	не жидкости.       161         жидкость He <sup>4</sup> .       163         Спектр элементарных возбуждений, тер-       163         модинамические свойства сверхтекучей фа-       163         зы.       163         Явление сверхтекучести, критерий сверх-
<b>4 Кв</b> 4.1	антовь Бозе-з 4.1.1 4.1.2	не жидкости.       161         жидкость He <sup>4</sup> .       163         Спектр элементарных возбуждений, тер-       163         модинамические свойства сверхтекучей фа-       163         зы.       163         Явление сверхтекучести, критерий сверх-       163         текучести, двухкомпонентная модель.       168

		4.2.1	Нормальная ферми-жидкость	174
		4.2.2	Сверхтекучая ферми жидкость	177
		4.2.3	Сверхпроводник во внешнем магнитном по-	
			ле, эффект Мейснера-Оксенфельда	180
		4.2.4	Эффект Джозефсона	189
		4.2.5	Сверхпроводящий квантовый интерферо-	
			метр "сквид"	194
<b>5</b>	Флу	уктуаг	ции и броуновское движение.	197
	5.1	Броун	ювское движение, случайное блуждание	199
	5.2	Теори	я Ланжевена	202
	5.3	Шумь	ы в электрических цепях	206
	5.4	Спект	ральный состав флуктуаций	207

# Список литературы

- [1] Ч. Киттель. Статистическая термодинамика.
- [2] *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика, т.5, Статистическая физика.
- [3] В.Г. Левич, Курс теоретической физики, т.1. ч.3
- [4] *Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин.* Термодинамика статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977
- [5] Р. Фейнман. Статистическая механика (курс лекций). М.: Мир, 1975
- [6] Ф. Рейф. Берклеевский курс физики. Том 5. Статистическая физика.
   М.: Наука, 1972.
- [7] *Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс.* Фейнмановские лекции по физике, вып. 4. Кинетика. Теплота. Звук.
- [8] В.В. Шмидт. Введение в физику сверхпроводников. 2000.
- [9] Д.Р. Тилли, Дж. Тилли. Сверхтекучесть и сверхпроводимость.

http://www.inp.nsk.su/~zhirov/stat-lect.pdf

- 1 Общие принципы описания равновесных систем.
- 1.1 Статистический подход к описанию сложных систем
- 1.1.1 Неосуществимость и бесполезность полного микроскопического описания макроскопических систем.

Развитие в XVII-XIX вв. аналитической механики дало инструмент для описания механических систем: знание начальных условий (координат и скоростей) и уравнений движения открыло возможность описания их движения во все последующие моменты времени. Среди философов это даже породило идеи о *фатализме*, предполагавшем, что все процессы в окружающем нас мире предопределены и могут быть вычислены раз и навсегда.

Сейчас наивность этих идей стала очевидной: с ростом числа степеней свободы полное описание механических систем становится весьма затруднительным: детальное или микроскопиче*ское* описание движения молекул газа в 1см<sup>3</sup> требует решения системы уравнений для  $\sim 10^{20}$  степеней свободы, что совершенно нереально, так же, как нереально измерить координаты и скорости всех частиц в какой-либо момент времени. Более того, как было осознанно уже в XX веке, движение в большинстве случаев оказывается неустойчивым — даже небольшая ошибка в измерении начальных данных может приводить к отклонениям, экспоненциально растущим со временем. Тем самым даже сколь угодно малые неточности в знании начальных условий ведут к принципиальной непредсказуемости состояния системы на вполне конечных временах.

В действительности столь детальное знание состояния сложной системы оказывается как правило ненужным, а представля-

ют интерес более грубые — макроскопические характеристики системы, такие как ее объем V, давление P, температура T, химический состав и т.д. В свою очередь, число таких характеристик невелико, что обеспечивает реальную возможность их измерения и описания их поведения — например, их эволюции во времени.

### 1.1.2 Процессы релаксации сложных систем, равновесные состояния.

Предоставленная самой себе сложная система из произвольного исходного состояния в терминах такого огрубленного описания обычно стремится к некоторому, в терминах *макроскопических переменных* — стационарному, т.е. не зависящему от времени состоянию, называемому *равновесным* состоянием. Нестационарные промежуточные состояния, называемые также *неравновессными* состояниями описываются гораздо большим числом параметров, чем более однородные равновесные состояния: переход в равновесное состояние обычно приводит к выравниванию макроскопических характеристик (давлений, температур, концентраций) по объему макроскопической системы; сам этот процесс называют *релаксацией* макроскопической системы.

Важной характеристикой является *время релаксации* макроскопической системы  $\tau_0$ : на временах  $t \gg \tau_0$  состояние системы можно считать равновесным, что значительно упрощает ее описание.

Состояния системы близки к равновесным и в случае, когда процессы, в которых участвует система, являются медленными по сравнению с ее временем релаксации  $\tau_0$  — тогда на всех этапах такого процесса система *ycneвaem "nodcmpoumьcя"* в очередное равновесное состояние. Это позволяет в течении такого процесса использовать соотношения, связывающие между собой макроскопические характеристики системы, известные как *уравнения состояния*:

 $f(P, V, T, \ldots) = 0.$ 

В частности, для одного моля идеального газа соответствующее уравнение принимает вид

$$PV = RT,$$

где универсальная газовая постоянная  $R = 8.3 \cdot 10^7$ эрг/град.

#### 1.1.3 Различие между макроскопическим и микроскопическим заданием состояния системы.

Состояние системы, характеризуемое одним и тем же набором макроскопических параметров может быть реализовано огромным числом микроскопических состояний системы. В частности, в равновесном состоянии макроскопические характеристики системы постоянны во времени, тогда как микроскопическое состояние (например, координаты и скорости молекул) быстро меняются во времени. Макроскопические характеристики являются характеристиками, фактически *усредненными* по большому набору доступных микроскопических состояний. <sup>1</sup>

Конкретный набор микроскопических состояний, относящихся к любому интервалу времени, значения не имеет — к одному и тому же результату при измерении *макроскопических харак*-

 $<sup>^{1}{\</sup>rm B}$  частности, хотя бы и потому, что за время измерения макроскопических характеристик система успевает сменить множество микроскопических состояний, оставаясь в том же самом макроскопическом состоянии.

теристик могут приводить различные микроскопические состояния, относящиеся к разным моментам времени . Тем самым вопрос о конкретном микроскопическом состоянии в каждый момент времени теряет смысл — это состояние можно считать случайным (гипотеза о молекулярном хаосе). Другими словами, макроскопическое описание оказывается по сути своей статистическим описанием.

#### 1.1.4 Калорическое уравнение состояния

Рассмотрим молекулы идеального газа, соударяющиеся со стенкой сосуда (выберем ось x вдоль нормали к ее поверхности). При упругом соударения молекулы со стенкой x-составляющая ее скорости меняет знак, что приводит к передаче стенке импульса, равного  $2mv_x$ . Поток таких частиц на стенку

$$j_x(v_x) = \frac{1}{2}n(v_x)v_x,\tag{1}$$

где  $n(v_x)$  — плотность частиц, нормальная составляющая скорости которых равна  $v_x$ , а множитель  $\frac{1}{2}$  учитывает, что навстречу стенке летит лишь половина из них.

Давление на стенку определяется полным потоком импульса

$$P = \sum_{v_x} 2mv_x \cdot j_x = \sum_{v_x} mv_x^2 n(v_x) = n \left\langle mv_x^2 \right\rangle.$$
(2)

Поскольку движение во всех направлениях равновероятно,

$$\left\langle mv_x^2 \right\rangle = \left\langle mv_y^2 \right\rangle = \left\langle mv_z^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle mv^2 \right\rangle = \frac{2}{3} \left\langle \varepsilon \right\rangle$$

где  $\langle \varepsilon \rangle \equiv \frac{1}{2} \langle mv^2 \rangle$  — средняя кинетическая энергия молекул. Отсюда имеем *калорическое уравнение состояния* 

$$PV = \frac{2}{3}E\tag{3}$$

где внутренняя энергия одноатомного газа<sup>2</sup>

$$E = N \left\langle \varepsilon \right\rangle = N \frac{1}{2} \left\langle m v^2 \right\rangle. \tag{4}$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>в случае многоатомных внутренняя энергия газа помимо энергии поступательных степей свободы включает в себя и тепловую энергию внутренних степеней свободы молекул.

Введем *температуру*, определяемую как

$$kT = \theta = \frac{2}{3} \left\langle \varepsilon \right\rangle \tag{5}$$

где  $\theta$  — абсолютная температура, измеряемая в энергетических единицах и T — температура, измеряемая в *градусах*, а  $k = 1.381 \cdot 10^{-16} (\frac{\text{эрг}}{\text{град}})$  — постоянная Больцмана, связывающая между собой энергетические единицы и градусы.

Тогда можно записать уравнение состояния идеального газа в более привычном виде

$$PV = NkT = \nu RT \tag{6}$$

известным как *термическое уравнение состояния*. Здесь  $\nu$ — число молей газа в объеме V, и газовая постоянная  $R = N_0 k$ , где  $N_0 = 6.024 \cdot 10^{23}$  — число молекул в одном моле (число Авогадро).

### 1.1.5 Квазиклассическая оценка числа микроскопических состояний системы.

В классической механике бесконечно малое изменение микроскопических переменных (импульса, координаты любой из частиц) дает формально новое микроскопическое состояние, поэтому число таких состояний, оставаясь в рамках классической механики, сосчитать невозможно – оно равно бесконечности. В квантовой механике, напротив, для любой системы конечного объема движение финитно, энергетический спектр дискретен, и число состояний конечно. У макроскопической системы число таких состояний  $n \gg 1$ , и применима квазиклассическая оценка:

$$n \simeq \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{Nd}} = \int_{\Gamma} \prod_{i}^{N} \frac{\mathrm{d}^{d} p_{i} \mathrm{d}^{d} x_{i}}{(2\pi\hbar)^{d}},\tag{7}$$

где  $\Gamma$  — доступный системе классический фазовый объем,  $(2\pi\hbar)^{Nd}$  – "элементарный" фазовый объем, приходящийся на одно квантовое состояние, N – число частиц и d – размерность пространства. Таким образом, квантовая механика устраняет неопределенность, присущую классической механике.

Задача 1 Молекулы водорода при нормальных условиях находятся в объеме 1см<sup>3</sup>. Оценить наименьшее расстояние между квантовыми уровнями в этой системе.

Решение:  $(\Delta E)_{\rm qu} \sim \hbar^2 / 2ma^2 \sim 10^{-18}$  эВ при  $a \sim 1$ см.

### 1.1.6 Понятие об изолированной макроскопической системе, критерии и оценки.

Макроскопическая система не может быть совсем изолирована от внешних воздействий. В частности, характерная энергия взаимодействия с окружающей средой  $\delta U$  заведомо очень велика по сравнению с  $(\Delta E)_{qu}$  — квантовой дискретностью спектра макроскопической системы. Это означает, что даже при очень хорошей изоляции системы от внешнего мира количество ее квантовых состояний, вовлеченных внешним воздействием  $\delta U$ очень велико и порядка  $\delta U/(\Delta E)_{qu} \gg 1$ . Для системы, свободно обменивающейся энергией с окружающим миром — *термостатом*, можно оценить характерный обмен энергией следующим образом. Пусть, для простоты, изучаемая макроскопическая система состоит из  $N \gg 1$  независимых степеней свободы. Флуктуации энергии  $\varepsilon_i$  для каждой степени свободы порядка самой энергии:  $\Delta \varepsilon_i \sim \langle \varepsilon_i \rangle \sim kT$ . Тогда флуктуации суммарной энергии  $E = \sum_i^N \varepsilon_i$  для всей системы в целом, в предположении независимости степеней свободы, составят  $\Delta E \sim \sqrt{N} \Delta \varepsilon \sim \sqrt{N} kT \ll NkT$ .

Таким образом, для того, чтобы систему считать изолированной, необходимо, чтобы ее обмен энергией  $\delta U$  был мал по сравнению с  $\sqrt{N}kT$  — естественным масштабом флуктуаций энергии системы при полном ее тепловом контакте с термостатом.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>В соответствии с законом о случайном блуждании среднеквадратичное отклонение для суммы N случайных величин растет пропорционально  $\sqrt{N}$ .

## 1.1.7 Гипотеза о равнораспределении состояний изолированной системы, микроканонический ансамбль.

В реалистичной, достаточно макроскопичной изолированной системе из-за неконтролируемых взаимодействий с окружением число доступных микроскопических состояний очень велико:  $\delta U/(\Delta E)_{\rm qu} \gg 1$ . В то же самое время *при условии*, что обмен энергией с окружающей средой мал  $\delta U \ll \sqrt{N}kT$ , и внутри системы есть достаточное "перемешивание", весьма естественной является *гипотеза Гиббса* о том, что

вероятность изолированной системы оказаться в любом из доступных микроскопических состояний *одинакова*.

Согласно этой гипотезе, фазовая траектория системы равномерно заполняет различные участки *sunepnosepxhocmu* в фазовом пространстве, задаваемой уравнением E = const, и *ycpedненные по времени* характеристики системы можно заменить характеристиками, усредненными по этой гиперповерхности т.е. по всем доступным для изолированной системы микросостояниям, определяемым условием E = const.

Другими словами, предполагается, что

усреднение по времени можно заменить усреднением по *микроканоническому ансамблю* – ансамблю систем, находящихся в микросостояниях, отвечающих гиперповерхности E = const.

Это предположение называется также *эргодической гипоmезой*. Число микроскопических состояний экспоненциально велико. В частности, при фиксированных значениях средней энергии, приходящейся на одну частицу  $\varepsilon = E/N$ , и плотности частиц  $\rho = N/V$ , число микросостояний растет с размером системы экспоненциально

$$g(N,\varepsilon,\rho) = \exp\{N\varphi(\varepsilon,\rho)\}$$

*Микроскопическая (микроканоническая) энтропия* определена как логарифм числа *микросостояний* 

$$S(E, N, V) = k \ln g(E, N, V), \qquad (8)$$

где k — постоянная Больцмана. Определенная таким образом энтропия *аддитивна*: энтропия системы, состоящей из двух невза-имодействующих подсистем равна сумме энтропий каждой из этих подсистем.

Гипотеза Гиббса имеет ключевое значение для статистической теории равновесных состояний. Фактически вся теория построена на предположении, что

вероятность найти в изолированной системе любое <u>макроскопическое состояние</u> пропорционально числу микроскопических состояний, реализующих данное макросостояние.

Задача 2 В сосуде объемом V находится идеальный газ N невзаимодействующих частиц.

Чему равна вероятность, что все частицы соберутся в половине объема?

#### 1.1.8 Тепловой контакт, условие равновесия.

Рассмотрим изолированную систему с фиксированной полной энергией E. Пусть различные макроскопические состояния этой системы описываются различными значениями некоторого "макроскопического" параметра  $\lambda$ , тогда распределение вероятности

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\lambda} \propto g(E,\lambda) = \exp\{\frac{1}{k}S(E,\lambda)\}.$$
(9)

Представим себе, что параметр  $\lambda$  может свободно изменяться в процессе эволюции системы — тогда более вероятным значением  $\lambda_m$  для  $\lambda$  будет то, которое отвечает <u>наибольшему</u> числу соответствующих этому значению *микроскопических* состояний — или, как еще говорят, обладает наибольшим статистическим весом  $g(E, \lambda = \lambda_m)$ . Если в какой-то момент времени система окажется в состоянии с  $\lambda \neq \lambda_m$ , для которого статвес  $g(E,\lambda) < g(E,\lambda_m)$ , то очевидно, что наиболее вероятным в последующий момент времени будет переход системы в состояние с большим статвесом:  $\lambda \to \lambda', g(E,\lambda') > g(E,\lambda)$ . Поскольку (микроскопическая) энтропия  $S(E,\lambda) = k \log g(E,\lambda)$ , отсюда следует статистическое обоснование второго начала термодинамики:

при эволюции неравновесного состояния наиболее вероятным является возрастание энтропии Далее, пусть изолированная система состоит из двух (очень слабо взаимодействующих) подсистем 1 и 2, обменивающихся энергией (теплом) так, что  $E_1 + E_2 = E$ . Число микросостояний (статвес) *полной* системы зависит от соотношения энергий подсистем:

$$g(E) = \sum_{E_1+E_2=E} g(E_1, E_2) = \sum_{E_1+E_2=E} g_1(E_1)g_2(E_2) =$$
$$= \sum_{E_1+E_2=E} \exp\left\{\frac{1}{k}\left(S_1(E_1) + S_2(E_2)\right)\right\}$$
(10)

Равновесные значения  $E_{1,2}$  – это попросту наиболее вероятные, т.е. отвечающие максимуму  $g(E_1, E_2)$ , или максимуму полной энтропии  $S_1(E_1) + S_2(E_2)$  при условии  $E_1 + E_2 = E$ . Они и дают основной вклад в g(E). Из условия максимума полной энтропии следует

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \tag{11}$$

Вводя понятие микроканонической (абсолютной) температуры

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \tag{12}$$

получим, что условие равновесия (11) эквивалентно равенству температур:

$$T_1 = T_2. \tag{13}$$

В случае, когда температуры не равны, изменение энтропии при передаче энергии  $\delta E$  от подсистемы 1 к подсистеме 2 равно

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\delta E. \tag{14}$$

Таким образом, если  $T_2 < T_1$ , то такая передача ведет к росту энтропии  $\delta S/\delta E > 0$ , т.е. к переходу в более вероятное состояние. Тем самым, передача тепла при тепловом контакте направлена от горячего тела к более холодному. Задача 3 Имеется одномерная цепочка, состоящая из N шарнирно скрепленных звеньев каждое из которых имеет длину a и может быть ориентировано как вдоль оси координат x, так и против. Пусть вдоль оси x направлено  $N_+$  звеньев, против —  $N_-$ . Тогда длина цепочки равна  $l = a \cdot (N_+ - N_-)$ . Предполагая, что трение в шарнирных сочленениях отсутствуют, вращение свободное,

<u>Найти</u>:

- (a) число состояний, отвечающих заданной длине *l*;
- (б) наиболее вероятное значение длины цепочки,
- (в) среднеквадратичное отклонение длины от наиболее вероятной.

Задача 4 Имеется изолированная система из N одинаковых спинов, помещенных в магнитное поле  $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$ . Каждый из спинов находится в одном из двух состояний с проекцией момента на ось z:  $s_z = \pm \frac{1}{2}$  и соответствующим значением магнитного момента  $\pm \mu$ . Полный магнитный момент изолированной системы сохраняется и равен  $M = \mu(N_+ - N_-)$ , однако слабое остаточное взаимодействие "размешивает" систему по всем ее микросостояниям. Найти микроканоническую температуру в системе и средний магнитный момент спина как функцию этой температуры. Задача 5 Рассмотрим газ N невзаимодействующих частиц с фиксированной полной энергией  $\sum_i \varepsilon_i = E$ . Исходя из гипотезы Гиббса, найти распределение частиц по энергиям.

<u>Решение:</u> Число микросостояний, доступных системе при фиксированной полной энергии, равно

$$\Gamma(E,N) = \int \prod_{i=1}^{N} \frac{V d^{3} p_{i}}{(2\pi\hbar)^{3}} \delta\left(E - \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{i}^{2}}{2m}\right) = \frac{V^{N}}{E} \left(\frac{2mE}{(2\pi\hbar)^{2}}\right)^{3N/2} \int \prod_{i=1}^{N} d^{3}\xi_{i} \delta\left(1 - \sum_{i=1}^{N}\right) = \frac{V^{N}}{E} \left(\frac{2mE}{(2\pi\hbar)^{2}}\right)^{3N/2} \sigma_{3N} (15)$$

где безразмерный интеграл равен  $\sigma_{3N}$  — площади 3*N*-мерной сферы единичного радиуса.

Зафиксируем энергию одной из частиц, например, первой:  $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon$ . Чис-

ло микросостояний, доступных системе в этом случае

$$\bar{\Gamma}(E,\varepsilon,N) = \int \prod_{i=2}^{N} \frac{V \mathrm{d}^{3} p_{i}}{(2\pi\hbar)^{3}} \delta\left((E-\varepsilon) - \sum_{i=2}^{N} \frac{p_{i}^{2}}{2m}\right)$$
$$= \frac{V^{N}}{(E-\varepsilon)} \left(\frac{2m(E-\varepsilon)}{(2\pi\hbar)^{2}}\right)^{3(N-1)/2} \sigma_{3(N-1)} = \Gamma((E-\varepsilon), N-1)$$
(16)

В силу гипотезы Гиббса вероятность иметь  $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon$  пропорциональна доле соответствующих микросостояний

$$\frac{\mathrm{d}^3 w}{\mathrm{d}p^3} \propto \bar{\Gamma}(E,\varepsilon,N) / \Gamma(E,N) = A(N,E) (1-\varepsilon/E)^{3N/2-5/2}$$
(17)

В пределе $N\gg 1$ 

$$\frac{\mathrm{d}^3 w}{\mathrm{d}p^3} \approx \operatorname{const} \cdot (1 - \varepsilon/E)^{3N/2} \approx \operatorname{const} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right)$$
(18)

где  $T\equiv E/(3N/2)$ в этом пределе совпадает с микроканонической температурой, определяемой как

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Gamma(E, N)}{\partial E} = E/(3N/2 - 1) \approx E/(3N/2)$$
(19)

В свою очередь, средняя энергия частиц  $\langle \varepsilon \rangle = 3T/2$  в полном соответствии с известным результатом для газа невзаимодействующих частиц.

Распределение (18) известно как распределение Максвелла-Больцмана, и остальные частицы в пределе  $N \gg 1$  играют по отношению к избранной частице роль термостата с температурой T.

Задача 6 Газ N невзаимодействующих частиц с фиксированной полной энергией  $\sum_i \varepsilon_i = E$ , находящийся в сосуде бесконечной высоты, помещен в поле тяжести с ускорением свободного падения равным g. Исходя из гипотезы Гиббса, найти распределение частиц по высоте.

Задача 7 Двумерный идеальный газ N частиц с массой m находится в потенциале  $U(x, y) = m\omega^2(x^2 + y^2)/2$ . Полная энергия всех частиц сохраняется и равна E. Определить зависимость плотности частиц от радиуса  $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ , считая справедливым микроканоническое распределение.

#### 1.1.9 Диффузионный и механический контакт.

Пусть даны две подсистемы, находящиеся в тепловом, диффузионном и механическом контакте. Статистический вес состояния с фиксированными значениями  $(E_1, N_1, V_1)$  и  $(E_2, N_2, V_2)$ 

$$g_1(E_1, N_1, V_1)g_2(E_2, N_2, V_2) = \exp\left\{\frac{1}{k}\left(S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2)\right)\right\}$$

Рассмотрим обмен между подсистемами  $(1 \rightarrow 2)$  энергией  $\delta E$ , частицами  $\delta N$  и объемом  $\delta V$ , тогда изменение энтропии равно:

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \delta E - \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}\right) \delta N + \left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1}\right) \delta V$$

где мы ввели

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \quad \frac{\mu}{T} \equiv -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}, \quad \frac{P}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \quad (20)$$

При тепловом равновесии  $(T_1 = T_2)$  возрастанию энтропии отвечает *переход частиц* из подсистемы 1 в подсистему 2 ( $\delta N = \delta N_2 = -\delta N_1 > 0$ ) при условии

$$\mu_1 > \mu_2, \tag{21}$$

или расширение подсистемы 2 за счет подсистемы 1 ( $\delta V = \delta V_2 = -\delta V_1$ ) при условии

$$P_1 < P_2. \tag{22}$$

Другими словами, частицы стремятся перейти из области большего в область меньшего химпотенциала  $\mu$ , и расширение направлено от области большего в область меньшего давления. Для относительно малых изменений E, V и N соответствующее изменение энтропии равно

$$dS = \frac{1}{T} \left( dE + P dV - \mu dN \right)$$
(23)
## 1.2 Система в термостате.

## 1.2.1 Представления о термостате, обобщенная Больцмановская экспонента.

Пусть размеры одной из двух взаимодействующих систем стремятся к бесконечности, т.е. ее энергия  $E_t$ , число частиц  $N_t$ , и объем  $V_t$  велики по сравнению с энергией E, числом частиц N, и объемом V второй, изучаемой системы:

$$E \ll E_t, \quad N \ll N_t, \quad V \ll V_t.$$
 (24)

Тогда даже при существенных изменениях E, N, V соответствующие изменения  $E_t, N_t, V_t$  относительно малы, и полный статвес суммарной системы может быть представлен как

$$g(E, N, V; E_0, N_0, V_0) = g(E, N, V)g_t(E_0 - E, N_0 - N, V_0 - V) =$$

$$= g(E, N, V) \exp\left[\frac{1}{k}S_t(E_0 - E, N_0 - N, V_0 - V)\right] = \simeq g(E, N, V) \exp\left[\frac{1}{k}S_t(E_0, N_0, V_0)\right] \exp\left[\frac{1}{kT}(-E + \mu N - PV)\right]$$
(25)

Последний множитель

$$\exp\left[\frac{1}{kT}(-E+\mu N-PV)\right]$$
(26)

для **большой системы** приобретает универсальный вид независимо от ее конкретных свойств. Такую систему обычно называют **термостатом**. В сущности, этот множитель называемый обобщенной экспонентой Больцмана, пропорционален вероятности получить от термостата с фиксированной температурой T, химпотенциалом  $\mu$  и давлением P требуемое для изучаемой системы количество энергии E, частиц N и объем V:

$$w(E, N, V) \propto \exp\left[\frac{1}{kT}(-E + \mu N - PV)\right]$$
 (27)

#### 1.2.2 Каноническое распределение.

В случае, когда система обменивается с термостатом только теплом, распределение вероятности по различным *микроскопическим* состояниям изучаемой системы с фиксированными V, N может быть записано как

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \tag{28}$$

где нормировочный множитель, называемый также *статистической суммой*, равен

$$Z = \sum_{n} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \tag{29}$$

Подчеркнем, что суммирование в статсумме производится по всем *микроскопическим* (квантовым) *состояниям* изучаемой системы. При суммировании по различным *энергетическим уровням* необходимо учесть возможное вырождение уровней:

$$Z = \sum_{E_n} g(E_n) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

где *статвес* уровня  $g(E_n)$  равен числу различных (квантовых) состояний, отвечающих одной и той энергии  $E_n$ .

Величина, определяемая как

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z \tag{30}$$

называется свободной энергией Гельмгольца.

Важность этого результата в том, что свободная энергия Гельмгольца является термодинамическим потенциалом (ниже мы это покажем)

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{31}$$

и ее производные дают энтропию, давление и химический потенциал

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$
(32)  
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}.$$
(33)

Для (почти) невзаимодействующих систем статсумма равна произведению статсумм для каждой из систем, что, в силу определения (30), обеспечивает свойство addumuehocmu свободной энергии F:

$$Z = Z_1 \cdot Z_2 \Longrightarrow F = F_1 + F_2$$

#### 1.2.3 Эргодическая гипотеза

В свою очередь, знание распределения вероятности (28) позволяет вычислять средние и непосредственно по состояниям статистической системы. Однако здесь необходимо следующее важное замечание.

На практике мы имеем обычно одну систему, эволюционирующую во времени, случайным образом попадающую в различные состояния с вероятностью (28). За конечный интервал времени изучаемая система побывает лишь в небольшом *подмножеестве* всех доступных состояний – время, требуемое для обхода *всех* состояний обычно очень велико.

Более того, если взять два непересекающихся промежутка времени, то пересечение этих подмножеств "посещенных" состояний может оказаться сравнительно невелико. Однако, как показывает опыт, если каждый из промежутков времени велик по сравнению со временем релаксации системы, то средние по каждому из этих промежутков окажутся тем не менее очень близки, т.е. свойства *каждого* такого *подмножества* очень близки к свойствам *всего* множества в целом.

Это, весьма нетривиальное утверждение обычно формулируется виде эргодической гипотезы:

Средние по времени характеристики макроскопической статистической системы (они обычно и измеряются на опыте) равны соответствующим средним по ансамблю (большого числа)  $M \gg 1$  систем, каждая из которых находится в одном из доступных состояний с вероятностью (28).

Другими словами, вместо усреднения по времени мы можем рассматривать усреднение по ансамблю всех доступных состояний с фиксированным объемом V и числом частиц N, взятых с весом (28). Такой ансамбль называют *каноническим ансамблем*. В частности, для некоторой величины *A* ее среднее значение равно:

$$\langle A \rangle = \sum_{n} A_{n} w_{n}$$

Аналогичным образом мжет быть найдена и *среднеквадратич*ная флуктуация величины A:

$$\left\langle \left(A - \left\langle A \right\rangle\right)^2 \right\rangle = \left\langle A^2 \right\rangle - \left\langle A \right\rangle^2 > 0.$$

Далее мы разберем несколько полезных и крайне важных примеров.

В частности, может быть вычислена средняя энергия, называемая также *внутренней энергией*, которая выразится через статсумму как

$$\langle E \rangle \equiv U = \frac{1}{Z} \left( \sum_{n} E_{n} \exp\left(-\frac{E_{n}}{kT}\right) \right) =$$

$$= \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial}{\partial \left(\frac{-1}{kT}\right)} \right) \sum_{n} \exp\left(-\frac{E_{n}}{kT}\right) = kT^{2} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (34)$$

Используя введенное ранее определение свободной энергии (30), внутреннюю энергию можно записать также и в виде

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)$$
(35)

связав ее со свободной энергией Гельмгольца.

Дифференцируя соотношение

$$U = \frac{1}{Z} \left( \sum_{n} E_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \right)$$

по температуре, легко получить оценку и для среднеквадратичной флуктуации внутренней энергии:

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = kT^2 C_V$$
 (36)

откуда, кстати, также следует, что теплоемкость всегда положительна:  $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} > 0.$ 

Квадрат *относительной* флуктуации энергии с точностью до логарифма убывает обратно пропорционально размерам системы (ее внутренней энергии)

$$\frac{\left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2}{\left\langle E \right\rangle^2} = \frac{kT^2}{U} \left( \frac{\partial \ln U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{kT}{U} \left( \frac{\partial \ln U}{\partial \ln T} \right)_{N,V} \tag{37}$$

Поскольку в макроскопической системе энергия одной степени свободы ~ kT, легко видеть, что квадрат *относительной* флуктуации обратно пропорционален числу степеней свободы. Это означает, что распределение вероятности по энергии системы, выражаемое произведением

$$w_n(E_n)g(E_n) \tag{38}$$

где  $g(E_n)$  — статвес системы (быстрорастущее с энергией  $E_n$ число ее микросостояний) и  $w_n(E_n)$  — вероятность получения требуемой энергии  $E_n$  из термостата, имеет очень резкий максимум при  $E_n \approx U$ .

#### 1.2.4 Большое каноническое распределение.

Пусть система обменивается с термостатом теплом и частицами. Тогда ввиду (27) соответствующее т.н. **большое каноническое распределение** вероятности по состояниям с различными  $E_n(N), N$  и фиксированным объемом V примет вид

$$w(E_n, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[-\frac{E_n(N) - \mu N}{kT}\right]$$
(39)

где **большая каноническая статсумма** 

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n} \exp\left[-\frac{E_n(N) - \mu N}{kT}\right] = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) Z_N \quad (40)$$

а  $Z_N$  – каноническая статсумма для системы с фиксированным числом частиц N. Она связана с **большим термодинамиче**ским потенциалом

$$\Omega(T,\mu,V) = -kT\ln\mathcal{Z}$$
(41)

Используя распределение вероятности (39) можно найти средние по большому каноническому ансамблю. Среднее число частиц (сравним с (34)!)

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$
(42)

а дифференцирование этого соотношения по  $\mu$  позволяет найти среднеквадратичную флуктуацию числа частиц как

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = kT \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$
 (43)

Относительная флуктуация числа частиц

$$\frac{\left\langle N^2 \right\rangle - \left\langle N \right\rangle^2}{\left\langle N \right\rangle^2} = \frac{kT}{\left\langle N \right\rangle} \left( \frac{\partial \ln \left\langle N \right\rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \tag{44}$$

также убывает с ростом числа степеней свободы и в макроскопическом пределе исчезающе мала.

#### **1.2.5** T - P распределение.

Рассмотрим теперь систему с постоянным числом частиц N, находящуюся в *тепловом* и *механическом* контакте с термостатом. В этом случае распределение вероятности в соответствии с (27) равно :

$$dw(E_n, V) = \frac{1}{Y} \exp\left[-\frac{E_n + PV}{kT}\right] dV$$
(45)

а статсумма

$$Y = \sum_{n} \int dV \exp\left[-\frac{E_n + PV}{kT}\right]$$
(46)

связана с *термодинамическим потенциалом*  $\Phi(T, P, N)$ , называемым также **свободной энергией Гиббса** 

$$\Phi(T, P, N) = -kT \ln Y \tag{47}$$

Средний объем, занимаемый системой

$$\langle V \rangle = -kT \frac{\partial \ln Y}{\partial P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{T,N}.$$
 (48)

Средний квадрат флуктуаций

$$\left\langle V^2 \right\rangle - \left\langle V \right\rangle^2 = kT \left( \frac{\partial \left\langle V \right\rangle}{\partial P} \right)_{T,V}$$

а его относительная величина

$$\frac{\left\langle V^2 \right\rangle - \left\langle V \right\rangle^2}{\left\langle V \right\rangle^2} = \frac{kT}{\left\langle V \right\rangle} \left( \frac{\partial \ln \left\langle V \right\rangle}{\partial P} \right)_{T,V}$$

убывает обратно пропорционально размеру системы.

Задача 8 N невзаимодействующих спинов (см. задачу (4)) находятся в термостате с температурой T и в магнитном поле B. Найти средний магнитный момент системы как функцию температуры и магнитного поля (сравнить с результатами задачи (4) !).

Задача 9 Пусть цепочка находится в термостате с температурой T и натянута с силой натяжения F.

- (а) Построить статсумму и найти свободную энергию.
- (б) Найти равновесную длину цепочки

**Задача 10** Найти теплоемкость двухуровневой системы ( $\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 \equiv \varepsilon$ ), верхний уровень которой имеет очень высокую степень вырождения, так что даже  $\ln g >> 1$ .

Задача 11 Найти теплоемкость идеального газа (в расчете на одну частицу) в сосуде высотой h в поле тяжести и рассмотреть предельные случаи: mgh >> T и mgh << T.

Задача 12 Найти теплоемкость классического одномерного ангармонического осциллятора с потенциалом  $U(x) = \alpha x^4$ .

## 1.2.6 Статистические свойства макроскопической системы в термостате, аналогия с изолированной системой.

Сравним свойства макроскопической системы, взаимодействующей с термостатом, со свойствами изолированной системы с энергией E = U, числом частиц  $N = \langle N \rangle$  и объемом  $V = \langle V \rangle$ . Как мы установили выше, флуктуации энергии E, числа частиц N и объема V для макроскопических систем относительно малы, а распределения макроскопических величин и их средние практически совпадают.

Более того, можно показать, что фиксация любой из флуктуирующих величин, энергии, числа частиц или объема практически не сказывается на средних значениях остальных. Причина проста: в области размера порядка флуктуаций ( $\sim N^{-1/2}$ ) средние их средние плавно (практически линейно) зависят от фиксированных величин, и относительные поправки пренебрежимо малы ( $\sim N^{-1/2}$ ).

Каноническая энтропия (по сути, термодинамическая энтропия) может быть определена, аналогично микроканонической, как

$$S = k \ln \bar{g},\tag{49}$$

где  $\bar{g}$  –"характерное" (или среднее) число состояний, доступных системе находящейся в термостате.

Статистическая сумма с точностью до несущественного множителя есть сумма вероятностей для каждого состояния n системы получить из термостата соответствующую энергию  $E_n$ :  $Z = \sum_n \exp(-E_n/kT)$ . Для достаточно *макроскопической* системы флуктуации энергии малы, и основной вклад дают состояния с энергией  $E_n \approx \langle E \rangle \equiv U$ , поэтому статсумму можно оценить как

$$Z \approx \bar{g}(U) \cdot \exp(-\frac{U}{kT}), \tag{50}$$

где общая для состояний с  $E_n \approx U$  вероятность  $w(U) = \exp(-\frac{U}{kT})$  вынесена явным образом. Логарифмируя и умножая на kT, получим

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \bar{g}(U) + U = -TS + U$$

ИЛИ

$$F = U - TS \tag{51}$$

Аналогично, для большого канонического ансамбля в статсумме

$$\mathcal{Z} = \sum_{n,N} \exp\{(\mu N - E_n)/kT\}$$

основной вклад определяется состояниями с  $E_n \approx \langle E \rangle \equiv U$ ,  $N \approx \langle N \rangle$ , откуда

$$Z \approx \bar{g}(U, \langle N \rangle) \cdot \exp\left(\frac{\mu \langle N \rangle - U}{kT}\right),$$

и (опуская знак усреднения для N):

$$\Omega = U - TS - \mu N \tag{52}$$

Наконец, для T - P распределения с помощью аналогичных рассуждений получим

$$\Phi = U - TS + PV \tag{53}$$

Соотношение (51) можно получить и другим способом, используя для энтропии определение Гиббса:

$$S = -k \left\langle \ln w_n \right\rangle = -k \sum_n w_n \ln w_n \tag{54}$$

Действительно, используя явно каноническое распределение вероятности (28), получим

$$S = -k \left< \ln w_n \right> = -k \sum_n w_n \cdot (F - E_n) / kT = -\frac{1}{T} \left( F - U \right), \quad (55)$$

что совпадает с (51) и подтверждает эквивалентность двух определений энтропии. Резюмируя, можно сказать, что

в то время как **микроканоническая энтропия** характеризует *полное число микросостояний*, доступных изолированной системе с фиксированной энергией *E*, **каноническая (термодинамическая) энтропия** характеризует *среднее число микросостояний*, занимаемых системой, находящейся в термостате с температурой *T*.

#### 1.2.7 Основное термодинамическое тождество.

Для микроканонического определения энтропии имеем (23)

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T} \left( \mathrm{d}E + P \mathrm{d}V - \mu \mathrm{d}N \right).$$

Аналогично, после усреднения для макроскопической энтропии S(U, V, N) как функции *уже усредненных* величин U, V, N получим

$$dS = \frac{1}{T} \left( dU + P dV - \mu dN \right).$$
(56)

Переписывая это соотношение в виде

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{57}$$

имеем основное термодинамическое тождество.

Из основного термодинамической тождества следует, что

dU является полным дифференциалом по отношению к переменным S, V, N, а внутренняя энергия U(S, V, N) есть функция состояния по отношению к этим же переменным, или термодинамический потенциал.

Это означает, что изменение этой функции зависит лишь от начальной и конечной точек  $(S_1, V_1, N_1), (S_2, V_2, N_2),$  но (!) **от пути**, по которому совершался этот переход **не зависит**. Внутренняя энергия не единственный термодинамический потенциал. Вычитая из дифференциала dU полный дифференциал d(TS), получим полный дифференциал *свободной энер*suu:

$$dU - d(TS) = d(U - TS) = dF$$
(58)

ИЛИ

$$dF = TdS - PdV + \mu dN - (TdS + SdT) = -SdT - PdV + \mu dN$$
(59)

которая, в свою очередь, оказывается потенциалом по отношению к переменным T, V, N: F = F(T, V, N).

Такое же преобразование можно применить и по отношению к парам переменных (P, V) и  $(\mu, N)$ .

В частности, вычитание из <br/>dFполного дифференциала <br/>d $(\mu N)$  дает

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu, \tag{60}$$

откуда  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ , а прибавление к dF полного дифференциала d(PV) дает полный дифференциал термодинамического потенциала  $\Phi(T, P, N)$ 

$$\mathrm{d}\Phi = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - \mu\mathrm{d}N. \tag{61}$$

Задача 13 Как построить термодинамический потенциал по отношению к переменным (S, P, N) — энтальпию W(S, P, N)?

Задача 14 Показать, что

$$\Phi(T, P, N) = N \cdot \mu(T, P) \tag{62}$$

*Решение*: Легко сообразить, что поскольку температура T и давление P от числа частиц N не зависят, а потенциал  $\Phi$  пропорционален числу частиц (количеству вещества), то

$$\Phi(T, P, N) = N\phi(T, P), \tag{63}$$

где  $\phi(T, P)$  — не зависящая от N функция T и P. Поскольку

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right) = \phi(T, P), \tag{64}$$

получаем  $\Phi(T, P, N) = N \cdot \mu(T, P).$ 

Задача 15 Показать, что

$$\Omega = -PV \tag{65}$$

Peшение:  $\Omega = F - \mu N = F - \Phi = F - (F + PV) = -PV.$ 

Задача 16 Энтропия некоторого тела связана с его энергией  $S = \alpha \sqrt{E}$ . Найти теплоемкость  $C_V$ .

Задача 17 Два тела приводят в тепловой контакт. Теплоемкости тел  $C_1$  и  $C_2$ , температуры  $T_1$  и  $T_2$ . Найти изменение энтропии каждого из тел, и изменение энтропии всей системы.

# 2 Приближение идеального газа.

- 2.1 Идеальный газ, квантовый и классический режимы.
- 2.1.1 Одночастичные состояния, принцип тождественности частиц, ферми и бозе статистика.

В общем случае описание многочастичной системы крайне затруднено из-за взаимодействия частиц, т.к. энергия каждой частицы при этом зависит от состояния (положения, энергии и пр.) других частиц.

В разреженной системе, которой обычно является газ, взаимодействие между частицами мало, что заметно упрощает задачу. В этой главе мы рассмотрим предельный случай, когда это взаимодействие настолько мало, что им можно полностью пренебречь – такую систему называют *идеальным газом*. Отсутствие взаимодействия с другими частицами означает, что энергия квантового состояния данной частицы не зависит от наличия или отсутствия других частиц, т.е. все ее квантовые состояния совпадают с одночастичными состояниями. Тогда для нахождения энергии E такой системы достаточно знать спектр одночастичных состояний { $\varepsilon_i$ }:

$$E = \sum_{i} \varepsilon_{i} n_{i}, \tag{66}$$

где  $n_i$  — числа заполнения *i*-го квантового состояния, так что  $\sum_i n_i = N$  — полному числу частиц.

В свою очередь, каждое квантовое состояние может рассматриваться как *независимая термодинамическая система* и вероятность, что  $n_i$  частиц находится в *i*-ом одночастичном состоянии

$$w_i(n_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}_i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}n_i\right)$$
(67)

$$\mathcal{Z}_{i} = \sum_{n_{i}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i} - \mu}{kT}n_{i}\right)$$
(68)

Важную роль при этом играет следующая из квантовой механики *приципиальная неразличимость тождественных частиц*. В частности, из квантовой механики известно, что тождественные частицы относятся либо к *бозонам* (целый спин), либо к *фермионам* (полуцелый спин). Число бозонов в одночастичном квантовом состоянии может быть любым, потому соответствующая статсумма и Ω-потенциал

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} n_i\right) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}}},\tag{69}$$

$$\Omega_i = kT \ln(1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}}).$$
(70)

Среднее число заполнения *i*-го квантового состояния тождественными бозонами

$$f_i(\varepsilon_i) \equiv \langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1}$$
(71)

называется распределением Бозе-Эйнштейна.

В случае тождественных фермионов действует **принцип Па**ули: в каждом квантовом состоянии число фермионов  $n_i \leq 1$ , поэтому статсумма содержит лишь два слагаемых,  $n_i = 0, 1$ :

$$\mathcal{Z}_i = 1 + e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}},\tag{72}$$

$$\Omega_i = -kT \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}}), \qquad (73)$$

а среднее число заполнения *i*-го квантового состояния тождественными фермионами

$$f_i(\varepsilon_i) \equiv \langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}$$
 (74)

называется распределением Ферми-Дирака.

Объединяя оба случая, имеем

$$\Omega_i = \mp kT \ln(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}}), \tag{75}$$

$$f_i^{(\pm)}(\varepsilon_i) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1}; \tag{76}$$

(верхний знак отвечает фермионам, нижний – бозонам).

Полный Ω-потенциал, просуммированный по всем квантовым состояниям

$$\Omega = \mp kT \sum_{i} \ln(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}})$$
(77)

### 2.1.2 Квазиклассический характер поступательного движения. Квантовый объем и температура квантового вырождения.

Поступательное движение частиц в макроскопических объемах неотличимо от классического — так, в сосуде размером  $\sim 1$ см дискретность спектра составляет  $\Delta E \sim 10^{-18}$ эВ и при достижимых температурах практически ненаблюдаема.

Невзаимодействующие *классические* частицы в идеальном газе представляют собой *независимые* системы, поэтому для каждой частицы можно статсумму вычислять независимо. Полная статсумма в таком случае есть произведение статсумм всех частиц. <sup>4</sup> Ниже мы это обсудим подробнее.

 $<sup>^{4}</sup>$ С точностью до учета тождественности частиц, требующего деления полной статсуммы на N! –число перестановок всех тождественных частиц.
Другое важное обстоятельство — для классической частицы в идеального газа полная энергия есть сумма энергии поступательного движения и энергии внутренних степеней свободы (колебания, вращение):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вн}} = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_{\text{вн}}$$
(78)

Как следствие, независимость поступательного движения от внутреннего приводит к факторизации одночастичной статсуммы:

$$z = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{вн}} \tag{79}$$

Одночастичная статсумма для поступательного движения получается суммированием по квантовым состояниям поступательного движения. В квазиклассическом пределе суммирование по квантовым состояниям этого движения можно заменить интегрированием:  $\sum_i \rightarrow \int \frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}$ , и окончательный результат представить в виде

$$z_{\text{пост}} = \sum_{i} e^{-\varepsilon_i/kT} = \int \frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2mkT} = \frac{V}{V_q}$$
(80)

где "квантовый объем"

$$V_q = \left(\frac{2\sqrt{\pi}\hbar}{\sqrt{2mkT}}\right)^3 \tag{81}$$

Задача 18 В идеальном газе с температурой T среднее расстояние между частицами сопоставимо с длиной дебройлевской волны  $\lambda \sim \hbar/\sqrt{2mT}$ . Оценить объем, приходящийся на одну частицу в газе. По существу, одночастичная статсумма имеет смысл среднего числа заселенных квантовых состояний, занимаемых данной частицей и, соответственно, вклад этой частицы в среднее число заполнения квантового состояния  $\sim z_{\text{пост}}^{-1}$ . Поскольку остальные N частиц газа занимают *тот же набор состояний*, среднее число заполнения квантового состояния из этого набора

 $f_i(\varepsilon_i) \sim N/z_{\text{пост}}.$ 

Соответственно, условие применимости классического приближения требующее чтобы числа заполнения квантовых состояний были малы, т.е.  $f_i(\varepsilon_i) \ll 1$ , можно записать в виде:

$$N/z_{\text{пост}} \ll 1,$$
 или  $V \gg NV_q.$  (82)

Поскольку "квантовый объем" (81) является функцией также и температуры, то условие применимости классического приближения при заданной плотности частиц можно записать как и *ограничение на температуру*:

$$T \gg T_q, T_q = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} n^{2/3}.$$
 (83)

при  $T \lesssim T_q$  поведение газа становится существенно квантовым и <u>качественно</u> различным для бозе и ферми частиц. Такой газ называют *вырожденным*, а параметр  $T_q$  называется *температурой квантового вырождения*.

#### 2.2 Идеальный газ в классическом режиме.

2.2.1 Классический предел идеального квантового газа. Термодинамические потенциалы, уравнение состояния.

В классическом пределе числа заполнения квантовых состояний малы:  $\langle n_i \rangle = f_i^{(\pm)}(\varepsilon_i) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \pm 1} \approx \mathrm{e}^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} \ll 1$ , и в обоих случаях как ферми (74), так и бозе (71) статистики большую статсумму  $\mathcal{Z} = \sum_{n_i} \mathrm{e}^{(\mu - \varepsilon_i)n_i/kT}$  можно записать  $\mathcal{Z}_i \simeq 1 + f_i(\varepsilon_i)$ , а  $\Omega$ -потенциал в этом приближении принимает вид

$$\Omega \approx -kT \sum_{i} f_i(\varepsilon_i) = -NkT \tag{84}$$

где использовано условие, что сумма чисел заполнения всех квантовых состояний  $f_i(\varepsilon_i)$  равна полному числу частиц N:

$$\sum_{i} f_i(\varepsilon_i) = \sum_{i} \langle n_i \rangle = N.$$
(85)

С другой стороны, в классическом пределе распределения бозе (71) и ферми (74) переходят в  $f_i(\varepsilon_i) = e^{\mu/kT} e^{-\varepsilon_i/kT}$ , что дает связь полного числа частиц N с химпотенциалом  $\mu$ :

$$N = \sum_{i} f_{i}(\varepsilon_{i}) = e^{\mu/kT} \sum_{i} e^{-\varepsilon_{i}/kT} = \lambda(\mu/kT) \cdot z(T, V), \quad (86)$$

где  $z(T,V) = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ , как и выше, одночастичная статсумма, а величина

$$\lambda(\mu/kT) \equiv e^{\mu/kT} = N/z = N/(z_{\text{пост}} z_{\text{вн}}) = \frac{N}{V} V_q z_{\text{вн}}^{-1}$$
(87)

называется активностью.

Напомним, что одночастичная статсумма характеризует количество квантовых состояний, возбужденных при данной температуре. Соответственно, активность есть отношение числа (невзаимодействующих) частиц идеального газа к числу возбужденных квантовых состояний и в классическом пределе

$$\lambda(\mu/kT) \ll 1, \quad \text{i} \quad \mu < 0. \tag{88}$$

Выражая  $\Omega$ -потенциал (84) в его естественных переменных  $(T, V, \mu)$ , имеем

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT\lambda(\mu/kT) \cdot z(T, V) =$$
  
=  $-[kT\lambda(\mu/kT)z_{\text{\tiny BH}}(T)/V_q(T)] \cdot V$  (89)

Легко видеть, что давление

$$P = -(\partial \Omega / \partial V)_{T,\mu} = kT \cdot \lambda(\mu/kT) z_{\rm BH}(T) / V_q(T)$$
(90)

не зависит от V, поэтому (сравни с (65))

$$\Omega = -PV. \tag{91}$$

Вместе с (84) это дает известное уравнение состояния классического идеального газа:

$$PV = NkT \tag{92}$$

Отметим, что из этого уравнения полностью выпала зависимость от  $z_{\rm BH}(T)$  (внутренних степеней свободы).

Для *химического потенциала*  $\mu(P,T)$  удобно воспользоваться определением активности (87)

$$\mu = kT \ln\left(\frac{N}{z}\right) = kT \left[\ln\left(\frac{N}{V}V_q(T)\right) - \ln z_{\rm BH}(T)\right], \qquad (93)$$

что вместе с уравнением состояния (92):

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

позволяет записать химпотенциал в своих естественных переменных (P,T) как

$$\mu(P,T) = kT \left[ \ln \left( P \cdot (kT)^{-5/2} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - \ln z_{\rm BH}(T) \right] \quad (94)$$

Для получения свободной энергии F (естественные переменные T, V и N) требуется с помощью преобразования Лежандра перейти в  $\Omega$ -потенциале от переменной  $\mu$  к переменной N:

$$F(T, V, N) = \Omega + \mu N = -kTN + kTN \ln\left(\frac{N}{z}\right) = -kTN \ln\frac{z(T, V)e}{N}$$
(95)

Исходя из (80):  $z(T, V) = z_{\text{пост}}(T, V) \cdot z_{\text{вн}}(T) = (V/V_q) \cdot z_{\text{вн}}$  и определения квантового объема  $V_q$  (81) имеем:

$$F(T, V, N) = -kTN \ln \left( V_q^{-1}(T) \frac{Ve}{N} z_{\rm BH}(T) \right) =$$
  
$$= -kTN \ln \left[ \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right] - kTN \ln z_{\rm BH} =$$
  
$$= F_{\rm HOCT} + F_{\rm BH}$$
(96)

Свободная энергия может быть получена непосредственно из вычисления канонической статсуммы для всей системы N тождественных частиц:

$$Z_N \equiv z^N / N!. \tag{97}$$

Наличие множителя 1/N! <u>принципиально</u> важно — оно учитывает тот факт, что всевозможные перестановки тождественных частиц к новым микросостояниям системы не приводят.

Вычисляя  $F = -kT \ln Z_N$  и используя формулу Стирлинга  $N! \approx N \ln N - N = N \ln(N/e)$ , получим результат, совпадающий с (95).

Задача 19 Вычислить свободную энергию идеального газа, исходя из 97

Внутренняя энергия (35)

$$U = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = -T^{2}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = kT^{2}\frac{\partial}{\partial T}\ln Z_{N} =$$

$$= NkT^{2}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[\left(\frac{2\pi\hbar^{2}}{mkT}\right)^{3/2}\frac{Ve}{N}\right] + \frac{\partial}{\partial T}\ln z_{BH}\right\}$$

$$= \frac{3}{2}NkT + NkT^{2}\frac{\partial}{\partial T}\ln z_{BH} \qquad (98)$$

**Задача 20** Внутренняя энергия *U* идеального газа *не зависит* от объема. Почему?

Термодинамический потенциал  $\Phi(T, P, N)$  (свободная энергия Гиббса) получается прибавлением к свободной энергии F(T, V, N)произведения PV. Поскольку  $PV = -\Omega$ , из (95) легко увидеть, что в  $\Phi(T, P, N)$  зависимость от числа частиц N факторизуется<sup>5</sup>:

$$\Phi(T, P, N) = F + PV = (\Omega + \mu N) - \Omega = N \cdot \mu(T, P)$$
 (99)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Это утверждение справедливо не только для идеального газа, а для любой термодинамической системы, см.(62).

#### 2.2.2 Двухатомный газ.

Наступил подходящий момент поговорить о внутренних степенях свободы молекул в газе.

Для двухатомного газа внутреннее движение молекулы представлено двумя вращательными и одной колебательной степенью свободы. В первом приближении эти два движения можно считать независимыми: волновая функция внутреннего движения есть произведение волновых функций *вращательного* и колебательного движений, а энергия внутреннего движения есть сумма энергий вращательного движения  $\varepsilon_r$  и энергии колебательного движения

 $\varepsilon_{\scriptscriptstyle \mathrm{BH}} = \varepsilon_r + \varepsilon_v,$ 

вследствие чего статсумма внутреннего движения есть произведение *вращательной* и колебательной статсумм:

$$z_{\scriptscriptstyle \mathrm{BH}} = z_r \cdot z_v.$$

#### Вращательная (ротационная) статсумма

$$z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\varepsilon_r(j)}{kT}},$$
(100)

где  $\varepsilon_r(j) = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}$  – энергия вращательного движения с моментом импульса  $\hbar j$ , I – момент инерции двухатомной молекулы.

В классическом пределе  $T \gg \theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$  (для большинства молекул типичное значение "вращательной температуры"  $\theta_r \sim (1-3)^o K$ ) основной вклад в сумму дают слагаемые с  $j \gg 1$ , и суммирование можно заменить интегрированием:

$$z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} \simeq \int_0^\infty d(j+1/2)^2 e^{-\frac{\theta_r}{T}(j+1/2)^2} = \frac{T}{\theta_r},$$
(101)

откуда внутренняя энергия и теплоемкость, приходящаяся на

2 степени свободы вращательного движения молекулы, равны:

$$U_r = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_r \simeq kT, \quad c_r = \frac{\partial U_r}{\partial T} \simeq k.$$
 (102)

В обратном, *квантовом* пределе  $T \ll \theta_r$ , слагаемые в статсумме быстро убывают, и в ней достаточно удержать лишь первые два слагаемых:

$$z_r \simeq 1 + \mathrm{e}^{-2\theta_r/T} + \dots, \qquad (103)$$

и соответствующие *внутренняя энергия* и *теплоемкость* оказываются экспоненциально малыми:

$$U_r = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_r \simeq 2k\theta_r \mathrm{e}^{-2\theta_r/T},$$
 (104)

$$c_r = \frac{\partial U_r}{\partial T} \simeq 2k \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\theta_r/T}.$$
 (105)

В этом случае говорят о *вымораживании* вращательных степеней свободы. Спектр энергий гармонического квантового осциллятора, описывающего (приближенно) **колебательную** степень свободы молекулы имеет вид

$$\varepsilon_v = \hbar \omega_v (n + 1/2), \tag{106}$$

и соответствующая колебательная статсумма принимает вид геометрической прогрессии

$$z_{v} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_{v}}{kT}(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_{v}}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{v}}{kT}}}$$
(107)

Отметим, что вклад колебательной степени свободы в свободную энергию содержит, наряду с зависящей от температуры энергией теплового движения энергию "нулевых колебаний", не исчезающую даже при T = 0:

$$F_v = -kT \ln z_v = -kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right) + \frac{1}{2}\hbar\omega_v.$$
(108)

Следует упомянуть, что наличие квантовых "нулевых колебаний" уменьшает энергию, необходимую для разрыва молекулы на атомы (энергию диссоциации). В их отсутствии энергия диссоциации равна глубине потенциальной ямы  $U_0 = U(r = \infty) - U_{min}$ , где  $U_{min} = \min U(r)$  — наименьшее значение потенциала взаимодействия двух атомов. С учетом же нулевых колебаний требуемая для диссоциации энергия равна:  $I = U_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega_v$ .

*Классический* предел (предел высоких температур) наступает при  $T \gg \theta_v$ , где "колебательная температура"  $\theta_v \equiv \hbar \omega_0/k$ . Типичные значения "колебательной температуры"  $\theta_v$  для двухатомных молекул составляют тысячи градусов Кельвина). В этом пределе статсумма принимает вид

$$z_v \simeq T/\theta_v,\tag{109}$$

и внутренняя энергия и теплоемкость колебательного движения молекулы равны:

$$U_v = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_v \simeq kT, c_v = \frac{\partial U_v}{\partial T} \simeq k$$
 (110)

В квантовом пределе  $T \ll \theta_v$ 

$$z_v \simeq e^{-\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \left( 1 + e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} + \dots \right)$$
(111)

(как и в случае вращательного движения) внутренняя энергия и теплоемкость экспоненциально малы:

$$U_v \simeq \frac{\hbar\omega_0}{2} + k\theta_v e^{-\theta_v/T}, c_v \simeq k \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\theta_v/T}$$
(112)

Стоит заметить, что для двухатомных молекул квантовый режим является основным, поскольку прежде чем наступит классический режим, двухатомные молекулы начинают диссоциировать на атомы.

Кроме того, при высоких температурах проявляется отличие потенциала U(r) от параболического, что приводит к заметной *ангармоничности* колебаний.

В более сложных молекулах возможны относительно более мягкие колебательные моды, классический режим в которых наступает уже при умеренных температурах. Примером таких мод являются, в частности, изгибные колебания в линейной молекуле  $CO_2$ :

$$O = C = O$$

В еще более длинных, *органических* молекулах колебательные моды могут быть настолько мягкими, что классический режим колебаний для них наступает уже при комнатных температурах.

# 2.2.3 Теорема о равнораспределении тепловой энергии по степеням свободы.

Как видно из (98) и (102), в пределе высоких температур на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходящаяся средняя тепловая энергия равна kT/2, а на каждую колебательную степень свободы — в соответствии с (110) равна kT.

Это утверждение известно как теорема о равнораспределении тепловой энергии по степеням свободы и классическом режиме. Оно справедливо для достаточно высоких температур, при которых квантовыми эффектами, в частности, дискретностью энергетического спектра можно пренебречь.

При понижении температуры происходит "вымораживание" сначала — колебательных, а затем и вращательных степеней свободы: при  $T \leq \theta_{v,r}$  и энергия, и теплоемкость этих степеней свободы становится экспоненциально малой.

Для колебательных степеней свободы это происходит при  $T \sim \theta_v \sim 10^3 \div 10^4 \,^{\circ}K$ , а для вращательных степеней свободы – при  $T \sim \theta_r \sim 1 \div 10^2 \,^{\circ}K$ .

Таким образом, <u>при комнатной температуре</u> вращательные степени свободы находятся в классическом режиме, а колебательные — практически "выморожены".

В классическом режиме теплоемкость соответствующих степеней свободы практически постоянна, т.е. не зависит от температуры. Так, теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы равна  $c_V = k/2$  на каждую степень свободы, теплоемкость колебательных – соответственно k.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>В частности, для молекулы водорода  $H_2$  вращательная температура  $\theta_r = 85.4 \,^{\circ}K$ , тогда как для азота вращательная температура  $\theta_r = 2.85 \,^{\circ}K$ .

В зависимости от температуры, для <u>двухатомного газа</u>: при  $T \ll \theta_r$  теплоемкость складывается из поступательных степеней свободы:  $C_V = \frac{3}{2}Nk$ ;

при  $\theta_r < T < \theta_v$  включаются две вращательные степени свободы:  $C_V = (\frac{3}{2} + 2 \times \frac{1}{2})Nk = \frac{5}{2}Nk$ ,

а при  $T \gg \theta_r$  включается и колебательная степень свободы:  $C_V = (\frac{3}{2} + 2 \times \frac{1}{2} + 1)Nk = \frac{7}{2}Nk.$ 

Задача 21 Найти наиболее вероятное значение вращательной энергии газа двухатомных молекул при высоких температурах  $T >> \hbar^2/2Ik$ .

Задача 22 Построить качественно зависимость теплоемкости при постоянном объеме для газов  $CO_2$  и  $SO_2$ . Молекулы  $CO_2$  имеют линейную форму, молекулы  $SO_2$  — треугольную.

### 2.2.4 Энтропия газа в классическом режиме. Формула Сакура-Тетроде. Теорема Нерста.

Энтропию проще всего вычислить из свободной энергии(95),(96) как  $S = -(\partial F/\partial T)$ :

$$\begin{split} S &= Nk \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( T \ln \frac{z_{\text{пост}} e}{N} \right) \right] + Nk \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( T \ln z_{\text{вн}} \right) \right] = \\ &= S_{\text{пост}} + S_{\text{вн}} \end{split}$$

Энтропия, связанная с поступательным движением, с учетом (80),(81) равна

$$S_{\text{пост}} = kN \left\{ \ln \left[ \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right] + \frac{3}{2} \right\}$$
(113)

(формула Сакура-Тетроде).

Выражая ее через введенную выше (83) температуру кван-

тового вырождения  $T_q$ , получим

$$S_{\text{пост}} = kN \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{T}{T_q} \right) + \frac{3}{2} \right\}.$$
 (114)

При  $T \lesssim T_q$  энтропия перестает быть положительной. Фактически это означает, что при этом число квантовых состояний, занимаемых системой, стремится к единице.

При T = 0 термодинамическая система должна оказаться в единственном — *основном квантовом состоянии*. Поскольку энтропия равна логарифму числа доступных состояний, она должна обратиться в нуль.

Это утверждение составляет содержание *теоремы Нерста*:

$$S(T=0) = 0. (115)$$

В действительности, применимость *классической* формулы (114) нарушается уже при  $T \sim T_q$ , т.к. роль квантовых эффектов при этом становится велика.

Задача 23 Два различных идеальных газа, находящихся в объемах  $V_1$  и  $V_2$ , имели одинаковые температуру T и давление P, и были разделены перегородкой. Перегородку убрали и газы смешались в общем объеме  $V_1 + V_2$ . Найти изменение энтропии в таком процессе.

Задача 24 Для некоторого идеального газа теплоемкость  $C_V = \alpha T^3$ . Найти энтропию и внутреннюю энергию (V = const).

Задача 25 Давление больцмановского газа в присутствии равновесного газа фотонов описывается формулой  $P = NT/V + aT^4$ , где N — число частиц, V — объем, a — постоянная. Теплоемкость системы дается формулой  $C_V = 3N/2 + 12aVT^3$ . Найти энтропию газа S(T, V).

#### 2.2.5 Распределение частиц по скоростям поступательного движения. Распределение Максвелла.

Из (28), заменяя в квазиклассическом пределе суммирование по квантовым состояниям интегрированием:  $\sum_i \to \int \frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}$ , для поступательного движения можно записать

$$\mathrm{d}W(p) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \frac{V \mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3}$$

Отсюда следует *распределение Максвелла* по скоростям для идеального газа:

$$w(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \qquad (116)$$

Максимум этого распределения  $\frac{\mathrm{d}w(v_m)}{\mathrm{d}v} = 0$  отвечает наиболее вероятной скорости

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \tag{117}$$

а средняя скорость

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_m$$
 (118)

Средний квадрат скорости

$$\left\langle v^2 \right\rangle = \frac{3kT}{m} \tag{119}$$

Задача 26 Используя распределение Максвелла, вычислить  $v_m$ ,  $\langle v \rangle$  и $\langle v^2 \rangle$ .

Задача 27 Из сосуда в вакуум через маленькое отверстие вытекает идеальный газ. Температура газа в сосуде равна *T*. Найти распределение по скоростям и среднюю энергию вытекающих молекул.

Задача 28 Найти среднюю энергию и теплоемкость ультарелятивистского идеального газа.

#### 2.2.6 Классический газ во внешнем потенциальном поле.

При наличии внешнего потенциального поля энергия частицы есть сумма ее кинетической и потенциальной энергии

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + u(\vec{r}) \tag{120}$$

В этом случае вероятность (28) в классическом пределе зависит не только от импульса p, но и от  $\vec{r}$  – координаты частицы в пространстве, поэтому

$$\begin{split} w(\vec{p},\vec{r})\frac{\mathrm{d}^{3}p\mathrm{d}V}{(2\pi\hbar)^{3}} &= \frac{1}{z}\exp\left[-\frac{p^{2}}{2mkT} - \frac{u(\vec{r})}{kT}\right]\frac{\mathrm{d}^{3}p\mathrm{d}V}{(2\pi\hbar)^{3}} = \\ &= \frac{1}{z_{\mathrm{KHH}}}\exp\left[-\frac{p^{2}}{2mkT}\right]\frac{\mathrm{d}^{3}p}{(2\pi\hbar)^{3}} \cdot \frac{1}{z_{\mathrm{IOT}}}\exp\left[-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right]\mathrm{d}V = \\ &= w_{\mathrm{KHH}}(\vec{p})\frac{\mathrm{d}^{3}p}{(2\pi\hbar)^{3}} \cdot w_{\mathrm{IOT}}(\vec{r})\mathrm{d}V \end{split}$$

101

т.е. совместное распределение распадается на произведение распределения по скоростям и распределения по объему. Статсумма в свою очередь распадается на произведение статсумм

$$z = z_{\text{кин}} z_{\text{пот}},$$

где

И

$$z_{\text{кин}} = \int \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT}\right] \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3}$$
$$z_{\text{пот}} = \int \exp\left[-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right] \mathrm{d}V$$

Задача 29 Идеальный газ находится в поле тяжести u(x) = mgx. Найти зависимость плотности газа от высоты (барометрическая формула).

Задача 30 Идеальный газ находится в поле тяжести u(x) = mgx в сосуде с бесконечными стенками, с площадью основания S. Найти внутреннюю энергию газа и его теплоемкость.

## 2.3 Вырожденные идеальные газы, калорическое уравнение состояния.

Как отмечалось уже ранее, при низких температурах  $T \lesssim T_q$ (согласно квазиклассической оценке (83)  $T_q = \frac{2\pi\hbar^2}{mk}n^{2/3}$ ) квантовые эффекты становятся существенными. Хотя поступательное движение при этом остается квазиклассическим, числа заполнения квантовых состояний перестают быть малыми:  $f(\varepsilon) \sim 1$ , и необходимо учитывать статистику частиц.

В случае идеального газа удобно рассматривать каждое из квантовых состояний как *независимую термодинамическую систему*, взаимодействующую с термостатом, задающим температуру T и химпотенциал  $\mu$ . Соответствующий  $\Omega$ -потенциал для *i*-го квантового состояния равен (77):

$$\Omega_i = \mp kT \ln(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}})$$
(121)

где +/- соответствует ферми/бозе статистике квантовых ча-

стиц.

Суммируя Ω-потенциал по всем квантовым состояниям, имеем:

$$\Omega = \mp kT \sum_{i} \ln(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}}).$$
(122)

С учетом квазиклассичности *поступательного* движения, можно заменить суммирование интегрированием  $\sum_i \rightarrow \int \frac{g_s V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}$ , где  $g_s = (2s+1)$  – статвес состояния, отвечающий числу различных спиновых состояний частицы.

В результате Ω-потенциал принимает вид

$$\Omega = \mp \int \frac{g_s V \mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \ln \left( 1 \pm \mathrm{e}^{-\frac{(p^2/2m)-\mu}{kT}} \right) =$$
$$= \mp \int \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 h^3} \varepsilon^{1/2} \mathrm{d}\varepsilon \ln \left( 1 \pm \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right), \qquad (123)$$

где в последнем интеграле мы проинтегрировали по углам и перешли к переменной интегрирования  $\varepsilon = p^2/2m$ .

Интегрируя по частям, получим

$$\Omega = \underbrace{\mp \frac{2}{3} \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 h^3}} \varepsilon^{3/2} \mathrm{d}\varepsilon \ln(1 \pm \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}) \Big|_0^{\infty}}_{=0} - \frac{2}{3} \int \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 h^3}} \varepsilon^{3/2} \mathrm{d}\varepsilon \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} = -\frac{2}{3} \int \frac{g_s V \mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} = -\frac{2}{3} U$$
(124)

Таким образом, для идеального квантового газа Ω-потенциал пропорционален внутренней энергии. С учетом  $\Omega = -PV$  (см. (65)) отсюда следует *калорическое уравнение состояния*:

$$PV = \frac{2}{3}U\tag{125}$$

Заметим, что это уравнение не зависит от статистики квантовых частиц, и остается справедливым в классическом пределе, для которого  $U = \frac{3}{2}NkT$ ,<sup>7</sup> что немедленно приводит к уже известному уравнению состояния PV = NkT.

В случае слабого квантового вырождения экспонента в знаменателе велика по сравнению с единицей, что дает разложение по малому параметру  $N \cdot (V_q/V) \ll 1$ , фактически пропорциональному средней заселенности доступных квантовых состояний:

$$PV = \frac{2}{3} \int \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}$$
  

$$\approx \frac{2}{3} \int \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \left( e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \mp e^{-2\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + \dots \right) =$$
  

$$= NkT (1 \mp \frac{1}{2^{5/2} g_s} \frac{N}{V} V_q + \dots)$$
(126)

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Для квантовых частиц эта связь, как мы увиди ниже, оказывается значительно менее тривиальной.

## 2.4 Вырожденный ферми-газ.

#### **2.4.1** Ферми-газ при T = 0.

При T = 0 функция распределения имеет вид "ступеньки"

$$f(\varepsilon) = \lim_{T \to 0} \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} = \begin{cases} 1, \varepsilon < \mu_0\\ 0, \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$
(127)

т.е. все уровни с  $\varepsilon < \mu_0$  заняты, а с  $\varepsilon > \mu_0$  — свободны.  $\varepsilon_F = \mu_0$ называют энергией Ферми, а  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F} - импульсом Ферми$ . Все заполненные состояния занимают в импульсном пространстве объем внутри сферы  $p < p_F$ . Число частиц N в точности равно числу занятых квантовых состояний

$$N = (2s+1)\frac{4}{3}\pi p_F^3 V / (2\pi\hbar)^3 = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \mu_0^{3/2}, \qquad (128)$$
 (здесь  $s = 1/2$ ).

Разрешая относительно  $\mu_0$ , получим связь химпотенциала  $\mu_0$  числом частиц N:

$$\mu_0 = \left(3\pi^2\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \qquad (129)$$

Заметим, что как и всякая *интенсивная* переменная, он зависит не от каждой из двух экстенсивных переменных, числа частиц N и объема V, а от их отношения (плотности частиц).

**Задача 31** Вычислить при T = 0 энергию ферми-газа и среднеквадратичную скорость частиц.

**Внутренняя энергия** ферми-газа при T = 0

$$U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F, \tag{130}$$

как и среднеквадратичная скорость частиц

$$\sqrt{\langle v_0^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{\hbar}{m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$
не обращаются в нуль из-за *квантового движения*, которое остается даже при T = 0 !

Соответственно, и давление при T = 0 также остается конечным:

$$P_0 = \frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$
(131)

В частности, в металлах давление электронного газа за счет квантового движения при комнатной температуре значительно превышает давление за счет теплового движения.

Задача 32 Вычислить давление электронного газа в металле при T = 0, полагая  $N/V \sim 5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>.

#### 2.4.2 Ферми-газ при конечной температуре.

Ферми-газ остается вырожденным при  $T \ll T_F$ , переходя в классический режим при  $T \gg T_F$ , где температура Ферми  $T_F = \mu_0/k \equiv \varepsilon_F/k$ .

Для электронов в металле  $N/V \sim 5 \cdot 10^{22}$ см<sup>-3</sup>,  $\varepsilon_F \sim 5$ эВ,  $\sqrt{\langle v_0^2 \rangle} \sim 10^7$ см/сек и

$$T_F \sim 5 \cdot 10^4$$
град, (132)

т.е. при комнатной температуре электронный газ сильно вырожден:  $kT/\varepsilon_F \sim 1/200$ . Распределение Ферми-Дирака

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$$
(133)

при  $T \ll T_F$  имеет вид ступеньки, размытой в очень узкой области ( $\mu - \delta \varepsilon, \mu + \delta \varepsilon$ ) шириной  $\delta \varepsilon \sim kT \ll \varepsilon_F$ . Число частиц дается интегралом от этой размытой ступеньки по всей области энергий, от нуля до бесконечности:

$$N = \frac{2Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 h^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \mathrm{d}\varepsilon \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$$
(134)

Далее, для нахождения характеристик вырожденного фермигаза нам потребуется вычислять интеграл вида

$$I(T) = \int_0^\infty \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon, T) \mathrm{d}\varepsilon$$
(135)

При T = 0 этот интеграл равен

$$I_0 = I(0) = \int_0^\mu \varphi(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon.$$

Вычислим теперь поправку к нему, возникающую при  $T \neq 0$ :

$$I(T) - I_0 = \int_{\mu}^{\infty} \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon - \int_{0}^{\mu} \varphi(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon, T)) d\varepsilon$$

Произведем замену переменной: в первом интеграле  $\varepsilon = \mu + kTx$ , во втором  $\varepsilon = \mu - kTx$ 

1----

$$I(T) - I_0 = kT \int_0^\infty \frac{\varphi(\mu + kTx) dx}{e^x + 1} - T \int_0^{\mu/T} \frac{\varphi(\mu - kTx) dx}{e^x + 1} = \\ \approx 2k^2 T^2 \varphi'(\mu) \underbrace{\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1}}_{\pi^2/12}.$$
(136)

Во втором интеграле мы заменили  $(\mu/kT) \to \infty$ , т.к. подинтегральное выражение при  $x > (\mu/kT)$  экспоненциально мало. Окончательно, в пределе  $kT/\mu \ll 1$ 

$$I = \int_0^\infty \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon = \int_0^\mu \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \varphi'(\mu) + \dots$$
(137)

Итак, для числа частиц при фиксированном химпотенциале  $\mu$ имеем

$$N(T) \simeq \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{8\mu^2}\right) = N_0 \cdot \left(1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{8\mu^2}\right)$$
(138)

При фиксированном числе частиц химпотенциал оказывается зависящим от температуры:

$$\mu(T) \simeq \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{12 \mu_0^2} \right) \tag{139}$$

С ростом температуры он будет убывать, и при высоких температурах, когда квантовые эффекты перестанут быть определяющими, а затем и несущественными — газ окажется в классическом режиме, а химпотенциал станет отрицательным, приближаясь к химпотенциалу классического газа. Внутренняя энергия

$$U(T) \simeq U_0 \left( 1 + \frac{5\pi^2 k^2 T^2}{12 \mu_0^2} \right)$$
(140)

Физический смысл достаточно прост: при ненулевой температуре возбуждаются частицы в состояниях вблизи поверхности ферми  $\varepsilon = \varepsilon_F = \mu$  в тонком слое  $\Delta \varepsilon \sim kT$ . Доля таких частиц  $\Delta N \sim N \cdot (kT/\mu)$ , энергия каждой из них меняется (возрастает!) на  $\Delta \varepsilon \sim kT$ , в результате чего энергия теплового возбуждения газа в целом возрастет на  $\Delta U(T) \sim N \cdot T^2/\mu$ , в полном соответствии с (140).

*Теплоемкость* зависит от температуры линейно:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = U_0 \frac{5\pi^2 k^2 T}{6 \mu_0^2} = N \frac{\pi^2 k}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right) \tag{141}$$

Используя связь PV = (2/3)U (125), получим **уравнение** состояния фермионного газа:

$$PV = \frac{2}{5}N\mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2 k^2 T^2}{12 \mu_0^2}\right)$$
(142)

Наконец, воспользовавшись связью теплоемкости с энтропией  $C_V = (\delta Q / \delta T) = T (\partial S / \partial T)$ , получим

$$S' = C_V/T \Longrightarrow S(T) = N \frac{\pi^2 k}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right), \qquad (143)$$

где учтено, что S(0) = 0.

Коснемся теперь вопроса о степени применимости модели идеального газа к газу *реальных* (взаимодействующих) электронов.

Условие применимости газового приближения для реальных электронов предполагает, что энергия их потенциального взаимодействия мала по сравнению с их кинетической энергией:

$$\varepsilon_{\text{пот}} \sim \frac{e^2}{(V/N)^{1/3}} \ll \varepsilon_{\text{кин}} \sim \mu \sim \frac{\hbar^2}{m \cdot (V/N)^{2/3}}$$
(144)

что дает

$$n^{1/3} = \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \gg \frac{me^2}{\hbar^2} \tag{145}$$

С <u>ростом</u> плотности электронов применимость газового приближения улучшается !

## 2.5 Вырожденный бозе-газ. Бозе-конденсация.

Среднее число заполнения квантового состояния тождественными бозонами дается распределением Бозе-Эйнштейна

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} \tag{146}$$

Из очевидного условия, что заселенность наинизшего состояния  $f(\varepsilon = \varepsilon_0) > 0$  следует, что

химпотенциал бозе-газа ограничен сверху энергией основного состояния бозе-частиц:  $\mu \leq \varepsilon_0$ .

Без потери общности можно считать, что энергия основного состояния в спектре одночастичных состояний  $\varepsilon_0 = 0$ , и соответственно

$$\mu \leqslant \varepsilon_0. \tag{147}$$

С ростом  $\mu$  заселенность уровней монотонно растет и достигает максимального значения при  $\mu = 0$ .

Найдем полное число частиц в идеальном бозе-газе, просуммировав по всем состояниям:

$$N(\mu, T) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 h^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \mathrm{d}\varepsilon \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} \leqslant N(\mu = 0, T) \equiv N_0(T),$$
(148)

Поскольку интеграл сходится и при  $\mu = 0$ , это число оказывается *ограниченным сверху*!

Это выглядит неожиданным, т.к. любое квантовое состояние способно вместить *любое* число частиц — ведь ограничения, аналогичного принципу Паули для фермионов, для бозонов нет!

Более того, "граница"  $N_0(T) \to 0$  при  $T \to 0$ ; т.е. для любого наперед заданного числа частиц N найдется такая температура  $T_c$ , что при дальнейшем понижении температуры  $T < T_c$ окажется  $N_0(T) < N$ . В действительности же, в формуле (148) утерян вклад *основного состояния* с  $\varepsilon = 0$ : будучи умноженным на входящий в подинтегральное выражение  $\varepsilon^{1/2}$ , он оказался взят с нулевым весом.

Напомним, что в действительности интеграл является квазиклассической оценкой суммы по всем состояниям, включая и основное состояние, и в исходной сумме этот вклад присутствовал с весом, равным <u>единице</u>. Соответственно, вклад этого состояния должен быть добавлен отдельно. Легко видеть, что при  $\mu \to 0$  его заселенность стремится к бесконечности

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{-\mu}{kT}}-1}\to\infty,$$

т.е. он способен вместить любое число частиц.

Таким образом, разрешение парадокса состоит в том, что при  $T < T_c$  и при числе частиц  $N > N_0(T)$  все частицы, "не поместившиеся" в (148), располагаются в основном состоянии, образуя т.н. **бозе-конденсат**. Число частиц в бозе-конденсате с энергией  $\varepsilon = 0$  определяет значение химпотенциала  $\mu$ , которое "подстраивается" так, чтобы вместить нужное число частиц.

$$N_c = N - N_0(T) = \frac{1}{e^{\frac{-\mu}{kT}} - 1}.$$
 (149)

откуда величина химпотенциала

$$-\mu = \frac{kT}{N_c} \lll kT. \tag{150}$$

Задача 33 Пусть  $V \sim 1$ см<sup>3</sup>,  $N \sim 10^{22}$  и половина частиц сидит в основном состоянии. Оценить  $\mu$ . Сравнить с расстоянием до первого возбужденного состояния.

*Температура конденсации* находится из условия

$$N_0(T_c) = \frac{V(mk)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} T^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\xi \frac{\sqrt{\xi}}{\mathrm{e}^{\xi} - 1} = N \qquad (151)$$
$$T_c = 3.31 \frac{\hbar^2}{km} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \qquad (152)$$

Задача 34 Оценить  $T_c$  для  ${
m He}^4$ , используя значение плотности  $ho=0.07 {
m r/cm}^3$ .

Число частиц в конденсате, с энергие<br/>й $\varepsilon=0,$ при  $T < T_c$ равно

$$N_c = N \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \right]. \tag{153}$$

Полная энергия бозе-газа дается <br/>  $had\kappa ohdeh camhыmu$ частицами с $\varepsilon>0$ 

$$U(T) = 0.128 \frac{m^{3/2}V}{\hbar^3} (kT)^{5/2}, \qquad (154)$$

и теплоемкость равна

$$C_V = 0.128 \frac{5}{2} \frac{m^{3/2} V k}{\hbar^3} (kT)^{3/2}$$
(155)

# 2.6 Газ с переменным числом частиц, условие равновесия.

В примерах, рассмотренных выше, число частиц в газе сохраняется: и электроны, и молекулы не исчезают бесследно, и не рождаются из ничего. Однако к таким частицам, как например, фотоны, это не относится, они свободно и рождаются, и поглощаются – среднее их число определяется условием равновесия. Сформулируем это условие. Пусть фотонный газ рождается полостью объема V с температурой T. Полная свободная энергия  $F(T, V_t, V, N_{\rm ph})$  складывается из свободной энергии стенок полости (термостата)  $F_t(T, V_t)$  и свободной энергии фотонного газа  $F_{\rm ph}(T, V, N_{\rm ph})$ :

$$F(T, V_t, V, N_{\rm ph}) = F_t(T, V_t) + F_{\rm ph}(T, V, N_{\rm ph})$$

Равновесие отвечает минимуму полной свободной энергии

$$\frac{\partial}{\partial N_{\rm ph}} F(T, V_t, V, N_{\rm ph}) = \frac{\partial}{\partial N_{\rm ph}} F_{\rm ph}(T, V, N_{\rm ph}) = \mu_{\rm ph} = 0$$

Таким образом, условие равновесия для газа с переменным числом частиц требует равенства нулю химпотенциала этих частиц.

$$\mu_{\rm ph} = 0 \tag{156}$$

#### 2.7 Равновесное тепловое излучение.

Поскольку химпотенциал фотонов равен нулю, и фотоны являются бозонами, среднее число заполнения квантового состояния дается распределением Бозе-Эйнштейна с  $\mu = 0$ :

$$n(\omega) = 2 \times \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$$
(157)

где множитель 2 учитывает наличие 2-х поляризаций. Спектральная плотность энергии описывается формулой

$$\rho(\omega,T) = \hbar\omega \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} 2\frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3} \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}, \quad (158)$$

известной как формула Планка.

В пределе низких частот  $\hbar\omega \ll kT$  она переходит в формулу *Рэлея-Джинса*:

$$\rho(\omega, T \gg \hbar \omega/k) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \tag{159}$$

Отметим, что она носит *классический характер*: зависимость от постоянной Планка  $\hbar$  из нее выпала.

В области больших частот  $\hbar \omega \gg kT$  формула Планка переходит в *формулу Вина*:

$$\rho(\omega, T \ll \hbar\omega/k) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT}$$
(160)

Максимум спектральной плотности фотонов отвечает частоте, линейно растущей с температурой

$$\omega_{\max} = 2.82 \frac{k}{\hbar} T \tag{161}$$

(формула смещения Вина).

Интегрируя спектральную плотность энергии  $\rho(\omega, T)$  по частотам, получим **закон Стефана-Больцмана** для удельной плотности энергии теплового излучения:

$$w(T) = \int \mathrm{d}\omega \rho(\omega, T) = \sigma_B T^4 = U/V, \qquad (162)$$

где  $\sigma_B = \pi^2 k^4 / 15 c^3 \hbar^3$  – постоянная Стефана-Больцмана. Удельная теплоемкость

$$c_V = 4\sigma_B T^3 \tag{163}$$

Для нахождения энтропии используем

$$T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} = C_V = Vc_V = 4\sigma_B VT^3$$

интегрируя и используя S(T=0)=0, получим

$$S = \frac{4}{3}\sigma_B V T^3 \tag{164}$$

**Свободная энергия** фотонного газа получается в своих естественных переменных T, V:

$$F = U - TS = -\frac{1}{3}\sigma_B V T^4, \qquad (165)$$

а давление фотонного газа

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{3}\sigma_B T^4 = \frac{1}{3}w(T) \tag{166}$$

не зависит от объема.

Сравнивая *P* и *U*, получим также калорическое уравнение состояния

$$PV = \frac{1}{3}U.$$
 (167)

### 2.8 Тепловое движение в кристаллах.

При тепловом возбуждении (нагреве) твердого тела атомы совершают колебательные движения относительно равновесных положений. Простейшая модель кристалла – (*модель Эйншейна*) – набор 3N одинаковых осцилляторов (по числу степеней свободы), где N – число атомов в кристалле. Эта модель хорошо согласуется с экспериментальным законом Дюлонга и Пти, предсказывающим в области высоких температур теплоемкость  $C_V = 3Nk$ . Однако в области низких температур теплолоемкость в этой модели должна убывать экспоненциально, в то время как согласно эксперименту она убывает лишь степенным образом.

В действительности отдельные атомы в кристалле представляют собою *взаимодействующие* осцилляторы, и правильнее в качестве независимых осцилляторов рассматривать нормальные моды колебаний (*модель Дебая*). Спектр *таких* колебаний имеет как низкие так и высокие частоты, в зависимости от их длины волны. Для колебаний с длиной волны  $\lambda \gg a$  – межатомного расстояния эти колебания представляют собой звуковые волны — *фононы*, со спектром

$$\omega = v_s |\vec{k}| \tag{168}$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор,  $v_s$  – скорость звука. В кристалле колебания могут иметь две поперечные и одну продольную поляризацию. Кроме того, скорость звука продольной моды может отличаться от скорости звука поперечных мод:  $v_s^{\parallel} \neq v_s^{\perp}$  Спектр частот имеет границу, называемую **частотой Дебая**:  $\omega \geq \omega_D$ , определяемую требованием, что число нормальных мод должно быть равно числу степеней свободы в кристалле:

$$3N = \left(\frac{2}{(v_s^{\perp})^3} + \frac{1}{(v_s^{\parallel})^3}\right) V \int_0^{\omega_D} \frac{4\pi\omega^2 \mathrm{d}\omega}{(2\pi)^3} = \frac{3V}{(\bar{v}_s)^3} \int_0^{\omega_D} \frac{4\pi\omega^2 \mathrm{d}\omega}{(2\pi)^3}$$
(169)  
где  $\omega_D = (6\pi^2)^{1/3} \bar{v}_s/a$  – частота Дебая, ( $a = n^{-1/3} = (N/V)^{-1/3}$ 

где  $\omega_D = (0\pi^2)^{2/3} v_s / a$  – частота деоая, ( $a = n^{-2/3} = (N/V)^{-2/3}$  – межатомное расстояние), и соответствующая длина волны фонона

$$\lambda_D = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\bar{v}_s}{\omega_D} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} a \approx 1.62a \tag{170}$$

Параметр  $\bar{v}_s$  – "средняя" скорость звука, определяется как

$$\frac{3}{(\bar{v}_s)^3} = \left(\frac{2}{(v_s^{\perp})^3} + \frac{1}{(v_s^{\parallel})^3}\right)$$

Вклад фононных мод во **внутреннюю энергию** твердого тела

$$U_{\rm ph} = \frac{3V}{(\bar{v}_s)^3} \int_0^{\omega_D} \frac{4\pi\omega^2 \mathrm{d}\omega}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} =$$
(171)  
$$= 3NkTD(\frac{T_D}{T})$$
(172)

где  $T_D = \hbar \omega_D / k$  – **температура Дебая**, а *функция Дебая* D(x) определена как

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 \mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^{\xi} - 1}.$$
 (173)

Соответствующая теплоемкость

$$C_V = 3Nk \left[ D(\frac{T_D}{T}) - \frac{T_D}{T} D'(\frac{T_D}{T}) \right]$$
(174)

В пределе низких температур  $T \ll T_D$  интеграл (171) сходится в области  $\omega \ll \omega_D$ , и интегрирование можно распространить до бесконечности. Тогда

$$U_{\rm ph} = V \sigma_D T^4 \tag{175}$$

совпадает по форме с законом Стефана-Больцмана, где  $\sigma_D = (\pi^2 k^4 / 10 \hbar^3 \bar{v}_s^3)$ , теплоемкость

$$C_V = 4V\sigma_D T^3. \tag{176}$$

В пределе высоких температур  $T \gg T_D$  внутренняя энергия  $U_{\rm ph} = 3NkT$ , а теплоемкость  $C_V = 3Nk$  воспроизводит закон Дюлонга и Пти.

В промежуточной области при  $T \sim T_D$  основной вклад определяется свойствами фононов с  $\omega \sim \omega_D$ , длина волны которых сопоставима с межатомным расстоянием *a*. В этой области отклонения от (168) значительны, и описание носит лишь интерполяционный характер, поэтому данная модель называется *интерполяционной моделью Дебая*.

## 3 Неидеальные газы.

## 3.1 Взаимодействие частиц в газе. Газ Вандер-Ваальса.

В классическом пределе каноническое распределение для N взаимодействующих частиц

$$dw = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\sum_{\alpha}^{N} \frac{\overrightarrow{p}_{\alpha}^{2}}{2m} + u\left(\overrightarrow{r_{1}}, \dots, \overrightarrow{r_{N}}\right)\right]\right\} \prod_{\alpha}^{N} \left(\frac{d\overrightarrow{r_{\alpha}} d\overrightarrow{p_{\alpha}}}{(2\pi\hbar)^{3}}\right),$$
(177)

где  $u(\vec{r_1}, \ldots, \vec{r_N})$  – потенциальная энергия взаимодействия частиц.

Легко увидеть, что статистический интеграл Z распадается на произведение статсуммы идеального газа  $Z_{\rm ид}$  и конфигурационный интеграл Q:

$$Z = Z \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \times \int \prod_{\alpha}^{N} \left( \frac{\mathrm{d}\vec{r}_{\alpha}\mathrm{d}\vec{p}_{\alpha}}{(2\pi\hbar)^{3}} \right) \exp\left\{ -\frac{1}{kT} \left[ \sum_{\alpha}^{N} \frac{\vec{p}_{\alpha}^{2}}{2m} + u\left(\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N}\right) \right] \right\} = Z_{\mathrm{HZ}} \cdot Q,$$

$$(178)$$

$$Z_{\text{ид}} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{\alpha}^{N} \left(\frac{V \mathrm{d}\vec{p}_{\alpha}}{(2\pi\hbar)^{3}}\right) \exp\left\{-\frac{\vec{p}_{\alpha}^{2}}{2mkT}\right\}, \quad (179)$$
$$Q = Q\frac{1}{V^{N}} \int \mathrm{d}V_{1} \cdots \mathrm{d}V_{N} \exp\left\{-\frac{u\left(\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N}\right)}{kT}\right\}. \quad (180)$$

В результате свободная энергия классического неидеального газа

$$F = -kT\ln(Z_{\text{ид}} \cdot Q) = F_{\text{ид}} - kT\ln Q, \qquad (181)$$

и задача фактически свелась к вычислению конфигурационного интеграла Q. Если газ разрежен, и взаимодействие короткодействующее, то доминирующими являются двухчастичные т.е. парные взаимодействия. Выберем объем V достаточно малым, чтобы в каждый момент времени во взаимодействии участвовало не более двух частиц, но достаточно большим, чтобы макроскопические характеристики газа были близки к асимптотическим ( $V \to \infty$ ). В этом случае в каждый момент времени

$$u\left(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_N}\right) \to u\left(\vec{r_\alpha}-\vec{r_{\alpha'}}\right)$$

где  $\alpha, \alpha'$  – частицы, участвующие в данный момент времени в парном взаимодействии. Введем функцию Майера

$$f_{\alpha\alpha'} = \exp\left\{-\frac{u\left(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\alpha'}\right)}{kT}\right\} - 1.$$
 (182)

Эта функция отлична от нуля когда две частицы  $\alpha, \alpha'$  в объеме V оказываются близко друг к другу. Число таких пар равно N(N-1)/2, и без потери общности можно записать

$$Q = \frac{1}{V^N} \int dV_1 \cdots dV_N \prod_{\alpha < \alpha'}^N [1 + f_{\alpha \alpha'}] \approx$$
$$\approx \frac{1}{V^N} \int dV_1 \cdots dV_N \left[ 1 + \sum_{\alpha < \alpha'}^N f_{\alpha \alpha'} \right] =$$
$$= 1 + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int dV_1 dV_2 f_{12} =$$
$$\approx 1 + \frac{N^2}{2V} \int d\vec{r}_{12} f_{12} = 1 - \frac{N^2}{V} B(T)$$
(183)

Таким образом, поправка, называемая *вторым вириальным коэффициентом*, равна

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}\vec{r}_{12} f_{12} = 2\pi \int \mathrm{d}r r^2 \left( 1 - \exp\left\{-\frac{u(r)}{kT}\right\} \right) \quad (184)$$

Свободная энергия

$$F = F_{\text{ид}} - kT \ln Q \approx$$
  
=  $F_{\text{ид}} + kTN^2B(T)/V,$  (185)

и уравнение состояния

$$PV = NkT \left[ 1 + \frac{N}{V}B(T) \right]$$
(186)

По существу, параметром разложения является отношение объема B(T), внутри которого взаимодействие отлично от нуля ( $|u| \sim kT$ ), к объему V/N, приходящемуся на одну частицу в газе. Оценим теперь B(T), исходя из конкретной модели потенциала взаимодействия частиц. Предположим, что потенциал состоит из жесткого "кора":

$$u(r < 2r_0) = \infty,$$

и достаточно слабого короткодействующего притяжения:

$$u(r > 2r_0) < 0, |u|/kT \ll 1.$$

Тогда (184)

$$B(T) = b - \frac{a}{kT} \tag{187}$$

$$b = 4v_0 = 4 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right) \tag{188}$$

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} \mathrm{d}r r^2 |u(r)| = \langle u \rangle V/2 \qquad (189)$$

где – средняя по объему энергия взаимодействия пары частиц.

В результате уравнение состояния примет вид

$$PV = NkT\left[1 + \frac{Nb}{V}\right] - \frac{N^2a}{V}$$

Ван-дер-Ваальс предложил эмпирическое обобщение уравнения состояния, обычно и называемое **уравнением Ван-дер-Ваальса**:

$$P + \frac{N^2 a}{V^2} = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \frac{Nb}{V} \right] \approx \frac{NkT}{V(1 - bN/V)}$$
(190)
$$\left( P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - bN) = NkT$$
(191)

Величина *bN* вычитаемая из объема *V* характеризует минимальный объем, до которого возможно сжать газ, и называется "*исключенным объемом*". По смыслу она равна сумме объемов всех частиц.

Предложенное Ван-дер-Ваальсом обобщение оказалось очень хорошо описывающим поведение неидеального газа вплоть до

его перехода в конденсированную жидкую фазу.

Свободная энергия газа Ван-дер-Ваальса (185) с учетом (187) равна

$$F = F_{\rm HZ} + \frac{N^2}{V} (bkT - a)$$
(192)

Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = S_{\text{ид}} - kb\frac{N^2}{V}$$
(193)

и полная внутренняя энергия

$$U = F + TS = U_{\rm HZ} - \frac{N^2}{V}a = U_{\rm HZ} - \frac{N^2}{2}\left\langle u \right\rangle$$

**Задача 35** Для газа Ван-дер-Ваальса сосчитать  $C_P - C_V$ .

- 3.2 Фазовые переходы, равновесие фаз, фазовые диаграммы.
- 3.2.1 Условия фазового перехода, переходы первого и второго рода.

Одно и то же вещество может существовать в различных состояниях – фазах, в зависимости от температуры, давления, плотности и других характеристик состояния. В частности, вода может находиться в твердом, жидком и/или в газообразном состоянии, ферромагнетик – в парамагнитном или ферромагнитном состоянии, металлы – в сверхпроводящем или нормальном состоянии. Каждая из фаз вещества обладает своим химпотенциалом  $\mu(T, P)$ . В зависимости от условий вещество находится в одной из фаз, обладающей наименьшим химпотенциалом.

Так, пусть при  $T=T_c(P)$ химпотенциалы двух фаз 1 и 2 совпадают

$$\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)$$

причем

$$\mu_1(T, P) < \mu_2(T, P)$$
 при  $T < T_c(P)$ ,

И

$$\mu_1(T, P) > \mu_2(T, P)$$
 при  $T > T_c(P)$ .

Тогда при  $T < T_c(P)$  вещество находится в фазе 1, а при  $T > T_c(P)$  – в фазе 2. При  $T = T_c(P)$  происходит фазовый переход.
Фазовый переход обычно сопровождается скачком производных термодинамического потенциала.

В фазовом переходе первого рода испытывают скачок <u>первые</u> производные термодинамических потенциалов. В частности, скачок энтропии  $S = -(\partial F/\partial T)$  приводит к появлению скрытой теплоты перехода:

$$\Delta Q = T_c \Delta S. \tag{194}$$

Кроме того фазовый переход первого рода сопровождается скачком удельного объема  $\Delta v$ , где  $v = (\partial \mu / \partial P)$ .

В фазовом переходе второго рода испытывают скачок <u>вторые</u> производные термодинамических потенциалов, например, теплоемкость  $C = T_c(\partial S/\partial T)$ , магнитная восприимчивость и т.п.

#### 3.2.2 Равновесие фаз, формула Клайперона-Клаузиуса.

В фазовых переходах первого рода возможно *сосуществование* двух фаз. Условие равновесия двух фаз

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \tag{195}$$

определяет кривую равновесия P = P(T).

Рассматривая малое смещение вдоль кривой равновесия, получим *уравнение Клайперона-Клаузиуса* 

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{(s_2 - s_1)}{(v_2 - v_1)} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q}{T \cdot \Delta v},\tag{196}$$

где  $s = -(\partial \mu / \partial T)_V, v = (\partial \mu / \partial P)_T - y \partial e h b h b e (приходящие$ ся на одну частицу) энтропия и объем, а <math>q – соответствующая скрытая теплота перехода. Пусть фаза 1 – жидкость, фаза 2 – пар. Тогда  $v_2 \gg v_1$  и  $\Delta v \approx v_2$ , и используя для фазы 2 уравнение состояния  $Pv_2 = kT$ , получим

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{q}{kT^2}P.$$
(197)

Интегрируя, получим давление насыщенного пара в зависимости от температуры

$$P(T) = P(T_0) \exp\left\{-\frac{q}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}.$$
 (198)

Задача 36 В скороварке клапан поддерживает давление примерно 2 атм. При какой температуре кипит вода в скороварке? *Решение*: Теплота парообразования воды:  $Q = 2.26 \frac{\text{кдж}}{\text{г}}$ , а соответствующая удельная (приходящаяся на одну частицу) теплота  $q = k \cdot 4.8 \cdot 10^3$ град.

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-q(\Delta T/T^2)} \to \Delta T = \frac{T^2}{q} \ln(p_2/p_1)$$
 (199)

Задача 37 В самолете поддерживается давление воздуха, соответствующее высоте 2.5 км. Чему равна температура кипения воды при таком давлении? Теплота парообразования воды  $q = 45 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$ 

# 3.2.3 Изотермы Ван-дер-Ваальса, равновесие жидкой и газообразной фаз. Правило Максвелла

Уравнение Ван-дер-Ваальса оказалось способным описать два различных состояния (фазы) вещества – *газообразное* и более плотное *жидкое*.

Действительно, из рис.1 видно, что зависимость давления P от объема V при фиксированной температуре T = const (изотерма)

$$P = \frac{NkT}{(V-bN)} - \frac{N^2a}{V^2} \tag{200}$$

имеет качественно различное поведение в зависимости от температуры.

В пределе высоких температур P(V) монотонно убывающая функция, однако при температуре ниже некоторой критической P(V) перестает быть монотонной, и одному и тому же значению  $P_1$  могут соответствовать не одно, а три значения объе-



Рис. 1: Изотермы Ван-дер-Ваальса

ма:  $P(V_1) = P(V_2) = P(V_3)$ . В действительности точка  $(P_1, V_2)$  отвечающая (dP/dV) > 0 отвечает физически неустойчивому состоянию, однако остальные два состояния устойчивы:  $(P, V_3)$  соответствует газообразному состоянию, а более плотное  $(P, V_1)$  – жидкому.

Найдем *условие равновесия жидкой и газообразной фазы*, исходя из требования равенства их химпотенциалов.

Другими словами, на Рис.2 химпотенциалы в точках 1 и 5 должны совпадать.

Малое изменение химпотенциала

$$d\mu = -sdT + vdP, \qquad v = V/N.$$

Соответствующее изменение вдоль изотермы  $d\mu = v dP$ . Ин-



Рис. 2: Правило Максвелла

тегрируя вдоль изотермы от точки 1 через точку 2 до точки 3, и от точки 3 через точку 4 до точки 5, для *полного* изменения

химпотенциала получим

$$\mu_2 - \mu_1 = \frac{1}{N} \int_1^5 V dP =$$
  
=  $\frac{1}{N} \int_1^3 V dP + \frac{1}{N} \int_3^5 V dP = -\sigma_1 + \sigma_2,$ 

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  показаны на Рис.2 заштрихованными областями. Таким образом, условие равновесия жидкой и газообразной фазы  $\mu_1 = \mu_2$  сводится к требованию  $\sigma_1 = \sigma_2$ , т.е. заштрихованные площади  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  должны быть равны (*правило Максвелла*). 3.2.4 Критическая точка. Непрерывность жидкой и газообразной фаз.



Рис. 3:

Кривая равновесия жидкой и газообразной фаз P(T) обрывается в точке  $P_{\rm kp} = P(T_{\rm kp})$ , и при более высоких температурах обе фазы сливаются в одну. Точка  $(T_{\rm kp}, P_{\rm kp})$  называется критической точкой. В критической точке минимум и максимум изотермы Ван-дер-Ваальса совпадают, превращаясь в точку пере-

гиба:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}^2 P}{\mathrm{d}V^2} = 0 \tag{201}$$

Вместе с уравнением состояния (200) это дает систему уравнений, решение которой выражается через параметры модели Ван-дер-Ваальса *a* и *b*:

$$T_{\rm kp} = \frac{8}{27} \frac{a}{kb}, V_{\rm kp} = 3Nb, P_{\rm kp} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$
(202)

Переходя к безразмерным переменным  $\tilde{T} = T/T_{\rm kp}, \tilde{V} = V/V_{\rm kp}, \tilde{P} = P/P_{\rm kp}$ , получим приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2}$$
(203)

Это уравнение является универсальным для большинства неидеальных газов – оно связывает между собой состояния различных газов, отвечающие одним и тем же значениям безразмерных переменных (*закон соответственных состояний*).

#### 3.2.5 Тройная точка, диаграмма состояний.



Рис. 4: Тройная точка

На Рис.4 на графике (T, P) приведена фазовая диаграмма для воды. Из нее видно, что за исключением одной точки для воды в равновесии могут находиться одна или две фазы. Точка  $(T_3, P_3)$ , в которой существуют одновременно все три фазы является решением уравнений

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P)$$

и называется *тройной точкой*. Для воды  $T_3 = 0.0078^{\circ}$ С,  $P_3 = 0.006$ атм, а для углекислоты (СО<sub>2</sub>)  $T_3 = -56.6^{\circ}$ С,  $P_3 = 4.8$ атм.

Вопрос: почему "сухой лед" называют сухим ?

#### 3.2.6 Фазовые переходы второго рода. Теория Ландау.

Фазовые переходы второго рода обычно бывают связаны со структурной перестройкой вещества, изменением его внутренней симметрии или упорядочивания.

Параметр, характеризующий степень такого упорядочивания, называется **параметром порядка**. Например, в случае ферромагнетика таким параметром порядка является вектор спонтанной намагниченности  $\vec{M}$ . **Теория Ландау.** Ландау предложил простую модель для описания фазового перехода второго рода. Разложим свободную энергию в ряд Тейлора по параметру порядка *M* вплоть до членов четвертого порядка

$$F(T, \vec{M}) = F(T, 0) + aM^2 + bM^4 + \dots$$
(204)

Разложение только по четным степеням есть следствие независимости свободной энергии от направления  $\vec{M}$  в отсутствии внешних полей.

В отсутствии внешних полей система будет стремиться к минимуму свободной энергии. Если a > 0 и b > 0, то минимуму свободной энергии отвечает состояние с  $\vec{M} \equiv 0$ , и спонтанная намагниченность отсутствует. Пусть теперь в некоторой области температур параметр a = a(T) меняет знак в точке  $T = T_c$ :

$$a(T) = \bar{a} \cdot (T - T_c), \qquad (205)$$

а *b* остается положительным. В этом случае при  $T > T_c$  минимуму свободной энергии отвечает единственное решение  $\vec{M} \equiv 0$ , тогда как при  $T < T_c$  появляются два нетривиальных решения:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \implies 2aM + 4bM^3 = 0, \qquad (206)$$
$$M^2 = -2a/b, \\M = \pm \sqrt{-2a/b} = \pm \sqrt{-2\bar{a} \cdot (T - T_c)/b} \quad (207)$$

Выбор решения определяется воздействием внешних полей и обычно носит случайный характер. Поскольку исходная система симметрична относительно изменения знака (направления) M, то в таком случае говорят о **спонтанном нарушении** симметрии в системе.

Согласно модели Ландау, при приближении к точке фазового перехода параметр порядка убывает как  $M \propto (T_c - T)^{\gamma}$ , где так называемый **критический индекс**  $\gamma = 1/2$ .

В действительности, эксперимент дает  $\gamma \approx 0.3$ ; отличие связано с наличием вблизи точки перехода *больших флуктуаций*, которые теория Ландау не учитывает.

Аналогичным образом вблизи точки фазового перехода второго рода ведут себя и другие характеристики (теплоемкость, сжимаемость и т.п.).

Задача 38 В рамках модели Ландау найти зависимость теплоемкости магнетика от температуры (внешнее магнитное поле B = 0).

# 4 Квантовые жидкости.

В конденсированных средах взаимодействие между частицами настолько велико, что газовое приближение совершенно неприменимо – движение любой частицы немедленно сказывается на состоянии других частиц, поэтому их нельзя считать независимыми. Другими словами, движение в такой системе носят принципиально коллективный характер, а любое одночастичное движение быстро затухает.

С другой стороны, коллективные моды могут быть незатухающими (или слабо затухающими). В частности, наличие сжимаемости (при умеренной вязкости) приводят к появлению в спектре возбуждений звуковых (фононных) мод. Будучи проквантованными, такие волновые возбуждения ведут себя как очень слабо взаимодействующие частицы, обладающими определенным импульсом  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  и энергией  $\varepsilon = \hbar \omega(k)$ , и поэтому их принято называть квазичастицами. Таким образом, теорию

конденсированных сред можно свести к теории газа слабо взаимодействующих квазичастиц с заданным спектром  $\varepsilon(p)$ .

Знание спектра элементарных возбуждений позволяет вычислить статсумму для газа квазичастиц

$$Z = \sum_{\vec{p}} \exp\left\{-\frac{\varepsilon(p)}{kT}\right\},\tag{208}$$

свободную энергию  $F = -kT \ln Z$ , и тем самым описать термодинамические свойства системы.

В частности, для фононного спектра

$$\varepsilon(p) = \hbar \omega_{\vec{p}} = v_s |\vec{p}| \tag{209}$$

Фактически, именно такой моделью и является модель Дебая для твердых тел.

- 4.1 Бозе-жидкость  $He^4$ .
- 4.1.1 Спектр элементарных возбуждений, термодинамические свойства сверхтекучей фазы.





Спектр элементарных возбуждений для сверхтекучего He<sup>4</sup> имеет нетривиальный вид, см. Рис.5. В области малых импуль-

сов он имеет фононную природу

$$\varepsilon(p) = v_s |\vec{p}| \tag{210}$$

где  $v_s \approx 273$ м/сек, но в области  $p \sim p_0 = 2 \cdot 10^{-19}$ г · см/сек он имеет минимум, называемой *ротонной частью спектра* и параметризуемой как

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m_r} \tag{211}$$

где  $\Delta = 8.7^{o}$ К, и  $m_r = 0.16 m_{\text{He}^4}$ .

Ротонные и фононные возбуждения представляют собой одну и ту же ветвь элементарных возбуждений – фактически ротоны представляют собой фононы, сильно модифицированные из-за того, что длина их волны сопоставима с межатомными расстояниями. В отличии от *фононов в твердом теле*, фононы в жидком гелии имеют лишь одну продольную моду – поперечных фононных мод в жидкости нет из-за отсутствия возвращающей силы при деформации сдвига.

При достаточно низких температурах основной вклад во внутреннюю энергию дают фононы:

$$U_{\Phi}(T) = \int \frac{V \mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon(p) \frac{1}{\exp(\varepsilon(p)/kT) - 1} \Big|_{\varepsilon(p) = v_s |\vec{p}|} = V \sigma_{\Phi} T^4$$

$$(212)$$

$$\sigma_{\Phi} = \frac{\pi^2 k^4}{30\hbar^3 v_s^3}$$

$$(213)$$

где интегрирование по импульсам распространено до бесконечности, ввиду быстрой сходимости интеграла. Аналогично для ротонов

$$U_{\rm r}(T) = \int \frac{V {\rm d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon(p) \frac{1}{\exp(\varepsilon(p)/kT) - 1} \bigg|_{\varepsilon(p) = \Delta + (p-p_0)^2/2m_r} \approx \int_{-\infty}^{\infty} {\rm d}p \frac{4\pi V p_0^2}{(2\pi\hbar)^3} {\rm e}^{-\Delta/kT} {\rm e}^{-(p-p_0)^2/2m_r kT} \left(\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m_r}\right) = \frac{V p_0^2 \sqrt{2m_r kT}}{2\pi^{3/2}\hbar^3} \left(\Delta + \frac{1}{2}kT\right) {\rm e}^{-\Delta/kT}$$
(214)

Теплоемкость

$$C_{\Phi} = 4V \sigma_{\Phi} T^3, C_r = \frac{V p_0^2 \sqrt{2m_r kT}}{2\pi^{3/2} \hbar^3} \left( \frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \frac{\Delta^2}{(kT)^2} \right) e^{-\Delta/kT} k.$$
(215)
  
Несмотря на экспоненциально малый <sup>8</sup> множитель  $e^{-\Delta/kT}$  вклад
  
ротонов доминирует при  $T \gtrsim 0.7^{o}$ К.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Существование сверхтекучей фазы ограничено  $T \lesssim 2.2^{o}$ K, т.е.  $e^{-\Delta/kT} \lesssim 10^{-2}$ .

Задача 39 Оценить температуру, при которой вклады фононов и ротонов в теплоемкость сверхтекучего гелия становятся одинаковыми.

#### 4.1.2 Явление сверхтекучести, критерий сверхтекучести, двухкомпонентная модель.

Пусть тело массы M движется в жидком гелии со скоростью  $\vec{v}$ , и в результате взаимодействия с этим телом возбуждается квазичастица с импульсом  $\vec{p}$  и энергией  $\varepsilon(p)$ . Запишем закон сохранения импульса и энергии

$$M\vec{v} = M\vec{v}' + \vec{p}$$
(216)  
$$\frac{Mv^2}{2} = \frac{Mv'^2}{2} + \varepsilon(p)$$
(217)

Выразим  $\vec{v}'$  из первого уравнения и подставим во второе:

$$\frac{Mv^2}{2} = \frac{M}{2} \left( \vec{v} - \vec{p}/M \right)^2 + \varepsilon(p) = \frac{Mv^2}{2} - \vec{p}\,\vec{v} + \frac{p^2}{2M} + \varepsilon(p)$$

В пределе  $M \to \infty$  получаем

$$\varepsilon(p) - \vec{p}\,\vec{v} = 0.$$

Это уравнение имеет решение при условии  $\varepsilon(p) \leq |\vec{p}| \cdot |\vec{v}|$ , откуда видно, что возбуждение квазичастиц происходит при условии

$$v \geqslant v_{\rm kp} = \min \frac{\varepsilon(p)}{p}$$
 (218)

Другими словами, вязкость возникает лишь когда скорость движения тела превышает критическую скорость.

Эксперименты Адроникашвилли показали, что жидкий гелий в одних экспериментах (протекание через капилляры) проявляет свойство сверхтекучести, но в других (крутильные колебания стопки дисков, опущенных в жидкость) вовлекается в движение, как нормальная (вязкая) жидкость. Тиссой была предложена феноменологическая модель, согласно которой жидкий гелий рассматривается как смесь сверхтекучей и нормальной (вязкой) жидкости, так что его плотность есть сумма плотности сверхтекучей и нормальной компоненты:

$$\rho = \rho_s + \rho_n. \tag{219}$$

169

В узком капилляре нормальная компонента должна в силу вяз-кости "застревать", тогда как сверхтекучая течет свободно.

Рассмотрим жидкий гелий, движущийся в узком капилляре со скоростью V. В рамках двухкомпонентной модели Тиссы нормальная компонента стоит, и плотность импульса определяется лишь сверхтекучей компонентой

$$\vec{P} = \rho_s \vec{V}.$$
 (220)

Вычислим теперь плотность сверхтекучей компоненты  $\rho_s$ , исходя из *микроскопической картины квазичастиц*. Плотность импульса гелия  $\vec{P}$  внутри капилляра складывается из собственно импульса жидкости  $\rho \vec{V}$  и суммарного импульса квазичастиц:

$$\vec{P} = \rho \vec{V} + \int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p} n(\varepsilon').$$
(221)

Плотность квазичастиц определяется энергией квазичастиц  $\varepsilon'$ 

$$n(\varepsilon') = \frac{1}{\exp\{\varepsilon'/kT\} - 1}$$
(222)

в системе покоя термостата (стенок капилляра) через  $\varepsilon(p)$  – энергию квазичастиц в системе покоя жидкости, как

$$\varepsilon' = \varepsilon(p) + \vec{p} \, \vec{V} \tag{223}$$

Считая скорость V малой и разлагая по ней, получим

$$n(\varepsilon') = n(\varepsilon) + \vec{p} \vec{V} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon}$$

При подстановке в (221) первый член разложения выпадет по симметрии, и в результате имеем

$$\vec{P} = \rho \vec{V} + \int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \vec{p} \cdot (\vec{p} \, \vec{V}) \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = \left(\rho + \int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2}{3} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) \vec{V} = \left(\rho - \rho_n\right) \vec{V} \equiv \rho_s \vec{V}$$
(224)

т.е. в плотность импульса дает вклад эффективная плотность массы  $\rho_s = (\rho - \rho_n)$ , которую можно интерпретировать как *плотность сверхтекучей компоненты*. Плотность нормальной компоненты определяется вкладом фононов и ротонов:

$$\rho_n = \rho_n^{(\Phi)} + \rho_n^{(r)}$$

$$\rho_n^{(\Phi)} = -\int \frac{4\pi\varepsilon^2 d\varepsilon}{v_s^3 (2\pi\hbar)^3} \frac{\varepsilon^2}{3v_s^2} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = \frac{4}{3v_s^2} \int \frac{4\pi\varepsilon^2 d\varepsilon}{v_s^3 (2\pi\hbar)^3} \varepsilon n(\varepsilon) =$$

$$= \frac{4}{3v_s^2} \mathcal{E}_{\Phi},$$
(225)

где фононная плотность энергии  $\mathcal{E}_{\Phi} \equiv \int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon n(\varepsilon),$ 

$$\rho_n^{(r)} \approx \int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_0^2}{3} \frac{1}{kT} n(\varepsilon) = \frac{p_0^2}{3} \frac{1}{kT} \bar{n}_r,$$

здесь плотность ротонов  $\bar{n}_r \equiv \int \frac{\mathrm{d}^3 p}{(2\pi\hbar)^3} n(\varepsilon).$ 

Сверхтекучесть должна исчезнуть, когда плотность нормальной компоненты  $\rho_n$  сравняется с полной плотностью жидкого гелия  $\rho$ 

$$\rho_n \to \rho,$$
(227)

и, соответственно, плотность сверхтекучей компоненты  $\rho_s$  обратится в нуль:

$$\rho_s = (\rho - \rho_n) \to 0. \tag{228}$$

# 4.2 Ферми-жидкость.

# 4.2.1 Нормальная ферми-жидкость.

Примером нормальной ферми-жидкости является He<sup>3</sup>, атомы которого имеют полуцелый спин и являются ферми-частицами. В жидкой фазе взаимодействие между его атомами велико, и *газовое приближение* неприменимо. Другим примером является электронный газ в металлах, где газовое приближение оказывается на грани применимости.

В нормальной ферми-жидкости при температуре T = 0 все квантовые состояния с импульсом  $p < p_F$  заполнены, а вышележащие - пусты. При T > 0 происходит возбуждения коллективных квантовых степеней свободы, или *квазичастиц*.

Обсудим теперь специфику элементарных квантовых возбуждений в случае  $\phi epmu$ -жидкости. Элементарные (коллективные) возбуждения вовлекают частицы, находящиеся вблизи ферми-поверхности  $p = p_F$ . Элементарные возбуждения, лежащие выше поверхности Ферми  $(p > p_F)$ , имеют энергетический спектр

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}(p) \approx v_F \cdot (p - p_F),$$
 (229)

и называются *частицами*, тогда как элементарные возбуждения с  $p < p_F$ , называемые *дырками*, имеют энергетический спектр

$$\varepsilon_{\mathrm{A}}(p) \approx v_F \cdot (p_F - p),$$
 (230)

где  $v_F = p_F/m^*$  – называется скоростью Ферми,  $m^*$  – эффективная масса. Легко видеть, что критическая скорость (218) и для частиц, и для дырок обращается в нуль

$$v_{\rm \kappa p} = \min \frac{\varepsilon_{\rm q}(p)}{p} = \min \frac{\varepsilon_{\rm g}(p)}{p} = 0, \qquad (231)$$

что означает отсутствие сверхтекучести в нормальной ферми жидкости. Задача 40 Оценить скорость затухания в ферми-жидкости одночастичных возбуждений, лежащих вблизи ферми поверхности.

Решение. Из-за принципа Паули ферми-частица с импульсом  $p \to p_F$  может рассеиваться только на частицах импульсом p', лежащем в тонком слое вблизи ферми поверхности  $|p' - p_F| < |p - p_F|$ . Кроме того, конечный фазовый объем рассеивающихся частиц также пропорционален  $|p - p_F|$ . В результате скорость затухания, пропорциональная вероятности рассеяния будет пропорциональна  $|p - p_F|^2$ .

## 4.2.2 Сверхтекучая ферми жидкость.

Электроны в металле испытывают как *кулоновское* взаимодействие между собой, так и взаимодействие с колебаниями решетки – с фононами.

Кулоновское взаимодействие ведет к их <u>отталкиванию</u>, однако из-за **дебаевского экранирования** оно становится экспоненциально малым уже на расстояниях порядка <u>нескольких</u> ангстрем.

Взаимодействие с фононами, вызывающее <u>притяжение</u> электронов, такого экранирования не испытывает, и на расстояниях порядка <u>десятков и сотен ангстрем</u> оно становится доминирующим, приводя к образованию связанных состояний электронов – *куперовских пар*.

Куперовские пары - в отличии от электронов, являются *бозонами*, и и образуют **бозе-конденсат**, который обладает свойством сверхтекучести и, соответственно, **сверхпроводимости**. **Спектр элементарных возбуждений** при этом перестраивается – возникает энергетическая щель  $\Delta$ :

$$\varepsilon(p) = \sqrt{v_F^2 \cdot (p - p_F)^2 + \Delta^2} \tag{232}$$

и соответствующая критическая скорость оказывается отличной от нуля:

$$v_{\rm kp} = \min \frac{\varepsilon(p)}{p} = \frac{\Delta}{p_F}$$

Доля спаренных электронов на самом деле очень мала:  $n_s/n \sim \Delta/v_F p_F \sim \Delta/\mu \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ ; с ростом температуры число куперовских пар быстро убывает.

Энергетическая щель зависит от плотности куперовских пар и, тем самым, от температуры. При  $kT\ll\Delta(0)$ 

$$\Delta(T) = \Delta(0) \left( 1 - \sqrt{\frac{2\pi kT}{\Delta(0)}} e^{-\Delta(0)/kT} \right)$$
(233)

Вблизи температуры перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние

$$\Delta(T) = 3.06kT_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \tag{234}$$

Данный фазовый переход является фазовым переходом второго рода, и параметр  $\Delta(T)$  оказывается соответствующим параметром порядка.

### 4.2.3 Сверхпроводник во внешнем магнитном поле, эффект Мейснера-Оксенфельда.

Сверхпроводник является идеальным диамагнетиком: Мейснером и Оксенфельдом в 1933 году было открыто, что,

помещенный в магнитное поле сверхпроводник *при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние* выталкивает из своего объема магнитное поле.


Следует подчеркнуть разницу между *идеальным проводником* и *сверхпроводником*.

**Идеальный проводник** допускает наличие магнитного поля в своем объеме - он не позволяет изменять это поле, т.к. изменение потока магнитного поля порождает бесконечно большие токи; поле оказывается "вмороженным" в идеальный проводник – таким образом, идеальный проводник фиксирует произвольную конфигурацию магнитного поля.

Напротив, сверхпроводник при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние вместо "фиксации" поля просто <u>выталкивает</u> его из своего объема, если магнитная индукция  $B < B_c$ , где  $B_c$  — критическое магнитное поле, при котором происходит разрушение сверхпроводимости. <sup>9</sup> Разрушение

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Строго говоря, это справедливо для *сверхпроводников 1-го рода*. В *сверхпроводниках 2-го рода* существуют два критических значения магнитного поля:  $B_{c1}$  и  $B_{c2}$ . При  $B < B_c 1$  в сверхпроводнике становится выгодным образование решетки квантованных магнитных вихрей без разрушения глобальной сверхпроводимости, а разрушение глобальной сверхпроводимости наступает при заметно большем значении  $B = B_{c2}$ .

сверхпроводимости происходит тогда, когда становится энергетически выгодным разорвать куперовские пары и "впустить" магнитное поле внутрь объема, занимаемого сверхпроводником.

Причина такого необычного поведения лежит в *квантовой природе* сверхпроводимости. Куперовские пары, образующие сверхпроводящий бозе-конденсат, находятся в *одном и том же квантовом состоянии*, описываемом феноменологической волновой функцией

$$\psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s} e^{i\Theta(\vec{r})} \tag{235}$$

где  $n_s$  – плотность сверхпроводящих (спаренных) электронов,  $\Theta(\vec{r})$  – фаза волновой функции.

Используя квантовомеханическое определение тока, для сверх-

проводящего тока получим уравнение Лондонов

$$\vec{j}_{s}(\vec{r}) = 2e \cdot \frac{i\hbar}{2(2m_{e})} \left\{ \left(\vec{\nabla}\psi^{*}\right)\psi - \psi^{*}\left(\vec{\nabla}\psi\right) - \frac{2e}{c}\vec{A}(\vec{r})\psi^{*}\psi \right\} = \\ = \frac{1}{2m_{e}} \left(\hbar\vec{\nabla}\Theta - \frac{2e}{c}\vec{A}(\vec{r})\right)\rho_{s} =$$
(236)
$$= \vec{v}_{s}\rho_{s}$$

где

$$\vec{v}_s = \frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla} \Theta - \frac{e}{m_e c} \vec{A}(\vec{r})$$
(237)

здесь  $\rho_s = 2e \cdot (n_s/2)$  – плотность заряда спаренных электронов (куперовских пар).

Для односвязного сверхпроводника фазу  $\Theta(\vec{r})$  можно исключить с помощью калибровочного преобразования

$$\vec{A}(\vec{r}) \Longrightarrow \vec{A}'(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) + \vec{\nabla}\chi$$

выбором калибровочной функции  $\chi = (\hbar c/2e)\Theta$ . В такой калибровке

$$\vec{j}_s = -\frac{e^2}{m_e c} n_s \vec{A}(\vec{r})$$

Взяв ротор от этого уравнения, перейдем в правой части от вектор-потенциала  $\vec{A}$  к магнитному полю  $\vec{B}$ :

$$\operatorname{rot} \vec{j}_s = -\frac{e^2}{mc} n_s \vec{B}(\vec{r})$$

и подставляя в rot  $\vec{j}_s$  плотность тока из уравнения Максвелла

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j},$$

получим

$$\operatorname{rot}\left(\frac{4\pi}{c}\vec{j}_{s}\right) = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\vec{B} = \frac{4\pi}{c}\left(-\frac{e^{2}}{mc}n_{s}\vec{B}(\vec{r})\right) = -\frac{4\pi e^{2}}{m_{e}c^{2}}n_{s}\vec{B},$$

откуда, с учетом rot rot  $\vec{B} = \operatorname{grad} \underbrace{\operatorname{div} \vec{B}}_{=0} - \nabla^2 \vec{B}$  имеем

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}, \qquad \lambda^2 = \frac{m_e c^2}{4\pi e^2 n_s}, \tag{238}$$

где  $\lambda$  – лондоновская глубина проникновения магнитного поля ( $\lambda \sim 10^2 \div 10^3$ ангстрем).

Рассматривая случай, когда сверхпроводником заполнено полупространство x > 0, получим решение этого уравнения, описывающее экспоненциальное затухание магнитного поля вглубь сверхпроводника:

$$\vec{B}(x) = \vec{B}(0)e^{-x/\lambda}.$$
(239)

где  $\vec{B}(0)$  – тангенциальная составляющая поля на границе раздела. Отметим, что из условия div  $\vec{B} = 0$  следует, что нормальная к поверхности сверхпроводника составляющая магнитного поля  $\vec{B}$  равна нулю. Плотность сверхпроводящего тока  $\vec{j}_s$  направлена вдоль поверхности, перпендикулярно направлению  $\vec{B}$ , экспоненциально затухая вглубь сверхпроводника

$$\vec{j}(x) = \vec{j}(0)\mathrm{e}^{-x/\lambda}.$$
(240)

В случае *неодносвязного* сверхпроводника, образующего замкнутый сверхпроводящий контур, поток магнитного поля оказывается "замороженным", однако в отличии от случая (классического) идеального проводника в данном случае такой поток оказывается *квантованным*.

Рассмотрим толстое сверхпроводящее кольцо, и выберем замкнутый контур вдоль этого кольца в глубине сверхпроводника  $\gg \lambda$ , так что и сверхпроводящий ток  $j_s$  (236), и скорость  $v_s$  (237) экспоненциально малы, и ими можно пренебречь. Приравнивая  $v_s$  нулю, получим уравнение

$$v_s = \frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}\Theta - \frac{e}{m_e c} \vec{A}(\vec{r}) = 0$$

и интегрируя полученное уравнение по выбранному замкнутому контуру, имеем

$$\oint \vec{\nabla} \Theta d\vec{l} = \frac{2e}{\hbar c} \oint \vec{A}(\vec{r}) d\vec{l} \qquad (241)$$

187

Левая часть равна набегу фазы волновой функции вдоль замкнутого контура, и в силу однозначности волновой функции она должна быть кратной  $2\pi$ .

Интеграл в правой части равен магнитному потоку  $\Phi$ , охватываемому контуром и, соответственно, сверхпроводящим кольцом.

Таким образом, поток Ф внутри сверхпроводящего кольца оказывается квантованным:

$$\Phi = m\Phi_0, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$
 (242)

где квант потока  $\Phi_0 = \pi \hbar c / e = 2.07 \cdot 10^{-7} ec \cdot c M^2$ .

### 4.2.4 Эффект Джозефсона.

Рассмотрим два одинаковых сверхпроводящих образца (контакта), разделенных большим расстоянием – так, что их взаимодействием можно пренебречь. Тогда каждый представляет собой независимую квантовую систему, со своей волновой функцией:

$$\psi_1 = \sqrt{\rho_1} \mathrm{e}^{i\theta_1}, \psi_2 = \sqrt{\rho_2} \mathrm{e}^{i\theta_2}.$$
 (243)

описывающей состояние конденсата куперовских пар в каждом из образцов.

Приложим к контактам внешнюю разность потенциалов  $V = V_1 - V_2$  (для простоты положим  $V_1 = -V_2 = V/2$ ).

Далее, сблизим их настолько, чтобы возникло туннелирование куперовских пар между образцами, но вероятность туннелирования оставалась малой. Тогда совместное уравнение Шредингера примет вид

$$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = 2e \cdot \left(\frac{V}{2}\right)\psi_1 + K\psi_2 \tag{244}$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t} = 2e \cdot \left(-\frac{V}{2}\right)\psi_2 + K\psi_1, \qquad (245)$$

где *К* описывает переходы (туннелирование) между образцами 1 и 2.

Параметризации волновой функции в виде (243) дает

$$i\hbar\left(\frac{1}{2}\frac{\dot{\rho}_1}{\sqrt{\rho_1}} + i\dot{\theta}_1\sqrt{\rho_1}\right) = eV\sqrt{\rho_1} + K\sqrt{\rho_2}e^{i\delta}, \qquad (246)$$

$$i\hbar\left(\frac{1}{2}\frac{\dot{\rho}_2}{\sqrt{\rho_2}} + i\dot{\theta}_2\sqrt{\rho_2}\right) = -eV\sqrt{\rho_2} + K\sqrt{\rho_1}e^{-i\delta}, \quad (247)$$

где  $\delta = \theta_2 - \theta_1$ .

В силу линейности уравнения Шредингера, оно выполняется по отдельности и для для действительной, и для мнимой части. Выделяя в уравнениях *действительную часть*, получим уравнения для фазы

$$\dot{\theta}_1 = \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cos \delta - \frac{eV}{\hbar}, \qquad (248)$$
$$\dot{\theta}_2 = \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos \delta + \frac{eV}{\hbar}. \qquad (249)$$

Для одинаковых образцов  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_0$ , что для разности фаз дает

$$\dot{\delta} = \frac{2eV}{\hbar} \tag{250}$$

Заметим, что частота (скорость изменения фазы  $\delta$ ) не зависит от устройства контакта между образцами и *полностью onpede-ляется разностью nomenциaлов* V между контактами.

Выделение *мнимой части* дает уравнение для тока заряда с одного образца на другой:

$$\dot{\rho}_1 = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \delta$$
$$\dot{\rho}_2 = -\frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \delta$$

откуда ток между контактами

$$j = \dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2 = \frac{2K}{\hbar}\rho_0 \sin\delta = j_m \sin\delta$$

#### Возможны два случая:

1. Пусть V = 0, тогда разность фаз постоянна и не зависит от времени:  $\dot{\delta} = \frac{2eV}{\hbar} = 0$ , и в этом случае говорят о **стацио**нарном эффекте Джозефсона. Ток при этом постоянен и связан с разностью фаз, как  $j = j_m \sin \delta$ , а максимальный ток определяется свойствами контакта:  $j_m = \frac{2K}{\hbar}\rho_0$ . 2. Пусть  $V = \text{const} \neq 0$ . В этом случае разность фаз линейно растет со временем:

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{2eV}{\hbar}t = \delta_0 + \omega_V t \tag{251}$$

и ток из постоянного становится переменным:

$$j = j_m \sin(\delta_0 + \omega_V t)$$

и в данном случае говорят о нестационарном эффекте  $\mathcal{Д}$ жозефсона. Весьма ценным в данном случае то, что частота осцилляций  $\omega_V$  не зависит от свойств контактов и связана с приложенной разностью потенциалов V через фундаментальные константы:

$$\omega_V = \frac{2e}{\hbar} V. \tag{252}$$

### 4.2.5 Сверхпроводящий квантовый интерферометр "сквид"



Рис. 6:

Рассмотрим сверхпроводящий контур из двух одинаковых плечей, в каждое из которых включено по одному (одинаковых) джозефсоновских контакта. Суммарный ток I есть сумма токов  $I_1$  и  $I_2$ :  $I = I_1 + I_2$ , каждый из которых связан с разностью фаз на соответствующем джозефсоновском контакте:

$$I_1 = I_m \sin \delta_1, I_2 = I_m \sin \delta_2. \tag{253}$$

Набег фазы по замкнутому контуру, образованному двумя плечами,

$$\oint \vec{\nabla}\theta d\vec{l} = \frac{2e}{\hbar c} \oint \vec{A} d\vec{l} + \delta_1 - \delta_2 =$$
(254)
$$= \frac{2e}{\hbar c} \Phi + \delta_1 - \delta_2 = 2\pi m, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots (255)$$

Обозначая разность между входом и выходом каждого плеча  $\delta_0$ , с учетом симметрии прибора можно записать:

$$\delta_0 = \frac{2e}{\hbar c} \int_1 \vec{A} d\vec{l} + \delta_1 + \pi m = \frac{e}{\hbar c} \Phi + \delta_1 + \pi m \qquad (256)$$
$$= \frac{2e}{\hbar c} \int_2 \vec{A} d\vec{l} + \delta_2 - \pi m = -\frac{e}{\hbar c} \Phi + \delta_2 - \pi m \qquad (257)$$

Выражая отсюда

$$\delta_1 = \delta_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi - \pi m, \\ \delta_2 = \delta_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi + \pi m$$

для суммарного тока получим

$$I = I_1 + I_2 =$$

$$= I_m \cdot (\sin \delta_1 + \sin \delta_2) =$$

$$= I_m \cdot \left[ \sin \left( \delta_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi - \pi m \right) + \sin \left( \delta_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi = \pi m \right) \right] =$$

$$= 2I_m \sin \delta_0 \cdot \cos \left( \frac{e}{\hbar c} \Phi \right)$$
(258)

Легко видеть, что максимальный ток зависит от охватываемого потока как

$$I_{\max} = 2I_m \left| \cos \left( \frac{e}{\hbar c} \Phi \right) \right| = 2I_m \left| \cos \left( \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right|.$$
(259)

При площади сквида  $S \sim 1 c M^2$  такой прибор позволяет регистрировать отклонения полей  $\delta B = \Phi_0/S \sim 10^{-7} c l$ 

# 5 Флуктуации и броуновское движение.

Статистическая система обычно состоит из большого числа степеней свободы  $N \gg 1$ .

Взаимодействие степеней свободы, приводящее к статистическому перемешиванию и установлению равновесия приводят к тому, что в каждый момент времени кинематические характеристики каждой степени свободы принимают случайные значения – говорят, что эти характеристики флуктуируют.

Переход к макроскопическим характеристикам, таким, как плотность, давление, температура и т.п. подразумевает усреднение по микроскопическим характеристикам, относящимся к отдельным степеням свободы, в результате чего относительные флуктуации макроскопических характеристик оказываются малыми  $\propto 1/\sqrt{N}$  где N – число степеней свободы, дающих вклад в измеряемую величину. Ниже мы изучим простейшие

примеры флуктуаций, таких, как *броуновское движение* частиц и флуктуации тока в электрических цепях.

## 5.1 Броуновское движение, случайное блуждание.

Рассмотрим одну из частиц газа, ее движение по объему, занимаемому газом. Типичная картина состоит в том, что между последовательными соударениями частица пролегает в среднем расстояние  $l_0$ , называемое длиной свободного пробега, и в каждом соударении существенно меняется скорость и направление движения. Стартовав в некоторой пространственной точке  $\vec{r_0}$  и двигаясь случайно, частица постепенно удаляется от точки  $\vec{r_0}$  – говорят, что частица  $\partial u \phi \phi y \partial u p y m$  внутри газа. Оценим эту диффузию в рамках простейшей модели. Пусть после *i*-го (каждого) соударения частица полностью "забывает" величину и направление скорости движения. Определим *смещение* на *i*-м шаге как  $\vec{x_i} = \vec{r_i} - \vec{r_{i-1}}$ , тогда среднее  $\langle \vec{x_i} \rangle = 0$ ,

среднее произведение смещений равно  $\langle \vec{x}_i \vec{x}_j \rangle = l_0^2 \delta_{ij}$ . Хотя **среднее смещение** за M шагов равно нулю:

$$\langle \vec{r}_M \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^M \vec{x}_i \right\rangle = \sum_{i=1}^M \langle \vec{x}_i \rangle = 0,$$

средний квадрат смещения

$$\left\langle (\vec{r}_M)^2 \right\rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^M \vec{x}_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j=1}^M \vec{x}_i \vec{x}_j \right\rangle = M l_0^2 \quad (260)$$

пропорционален числу шагов.

Пусть среднее время между соударениями равно  $au_0$ , тогда

 $t_i = i \tau_0$ , и для среднего квадрата смещения за время t получим

$$\left\langle (\vec{r}(t))^2 \right\rangle = (\frac{t}{\tau_0}) l_0^2 = 2D \cdot t,$$
 (261)

где **коэффициент диффузии** равен

$$D = \frac{1}{2} \frac{l_0^2}{\tau_0} \tag{262}$$

### 5.2 Теория Ланжевена.

Рассмотрим частицу, погруженную в вязкую жидкость с коэффициентом вязкости  $\gamma$ , на которую со стороны налетающих молекул действует случайная сила f(t).

Запишем для нее уравнение движения, называемое *уравнением Ланжевена*<sup>10</sup>:

$$m\dot{v} = -\gamma v + f(t) \tag{263}$$

Поскольку направление ударов случайно и время между последовательными ударами о частицу налетающих молекул мало<sup>11</sup>, предположим

$$\langle f(t) \rangle = 0, \langle f(t)f(t') \rangle = A\delta(t - t'), A > 0.$$
(264)

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Для простоты мы ограничились одномерным приближением.

 $<sup>^{11}</sup>$ мало по сравнению с введенным ниже временем релаксации  $\tau_0$ 

Решая уравнение Ланжевена (263), получим

$$v(t) = v_0 e^{-t/\tau_0} + e^{-t/\tau_0} \frac{1}{m} \int_0^t dt' f(t') e^{t'/\tau_0}$$
(265)

где введено *время релаксации*  $au_0 = m/\gamma$ .

Задача 41 Получить решение (265) непосредственным интегрированием уравнения Ланжевена (263).

#### Коррелятор скоростей

$$K_{v}(t-t') = \langle v(t) \cdot v(t') \rangle =$$
  
=  $v_{0}^{2} e^{-(t+t')/\tau_{0}} + e^{-(t+t')/\tau_{0}} \frac{1}{m^{2}} \int_{0}^{t} dt_{1} \int_{0}^{t'} dt_{2} A\delta(t_{1}-t_{2}) e^{(t_{1}+t_{2})/\tau_{0}}$ 

На временах  $t, t' \gg \tau_0$ , первым слагаемым можно пренебречь, вычисление интеграла дает

$$K_v(t - t') = \frac{A\tau_0}{2m^2} e^{-|t - t'|/\tau_0}$$
  
203

Для установившегося (в пределе больших времен) движения броуновской частицы ее средняя кинетическая энергия в случае *одномерного* движения равна kT/2. Соответственно, из условия

$$\frac{m}{2}\left\langle v^2(t)\right\rangle = \frac{m}{2}K_v(0) = \frac{kT}{2}$$

получим связь между *средним квадратом случайной силы* и *вязкостью*, известную как **флуктуационно-диссипационная** *теорема*:

$$A = 2\gamma kT \tag{266}$$

т.е. средний квадрат случайной силы A (амплитуда флуктуаций!) пропорционален вязкости  $\gamma$ .

По сути, эта связь отражает факт, что и *случайная сила*, и *сязкость* — составляющие одного и того же механизма взаимодействия броуновской частицы с окружающими ее молекулами. Окончательно, для коррелятора скорости имеем

$$K_v(t - t') = \frac{kT}{m} e^{-|t - t'|/\tau_0}$$
(267)

Из решения (265) для скорости интегрированием можно получить зависимость положения частицы от времени; для среднеквадратичного смещения частицы вычисление дает

$$\left\langle x^2(t) \right\rangle = 2 \frac{kT}{\gamma} t = 2Dt,$$

что приводит для коэффициента диффузии к *формуле* Эйнштейна

$$D = kT/\gamma \tag{268}$$

связавшую между собой коэффициент диффузии, коэфициент вязкости и температуру.

### 5.3 Шумы в электрических цепях.

Рассмотрим замкнутую цепочку, состоящую из последовательно соединенного сопротивления R и индуктивности L, тогда

$$L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} = -Ri + \eta(t) \tag{269}$$

где  $\eta(t)$  – напряжение шумовой эдс. Заменой  $L \to m, R \to \gamma, \eta(t) \to f(t)$  эта задача сводится к задаче о броуновской частице и уравнению (263). Как и выше, полагая

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = K_{\eta}(t-t') = G\delta(t-t'), G > 0. \quad (270)$$

получим из (266) формулу Найквиста

$$G = 2RkT \tag{271}$$

# 5.4 Спектральный состав флуктуаций.

Пусть f(t)- неубывающая (в среднем) случайная функция с конечным временем корреляции  $\tau_0$ . Легко показать, что фурьегармоника такой функции обращается в бесконечность пропорционально  $\sqrt{T}$ , где T интервал интегрирования.

Задача 42 Показать, что фурье образ случайной неубывающей в среднем функции, вычисленный по интервалу (-T/2, T/2) растет с T пропорционально  $\sqrt{T}$ .

*Конечную спектральную плотность* можно построить как

$$\bar{x}_{\omega} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{\sqrt{T}} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t \mathrm{e}^{i\omega t} x(t)$$

Очевидно,  $\langle \bar{x}_{\omega} \rangle = 0$ , а средний квадрат модуля спектральной плотности

$$\left\langle |\bar{x}_{\omega}|^{2} \right\rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{1} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{2} \mathrm{e}^{i\omega(t_{1}-t_{2})} \left\langle x(t_{1})x(t_{2}) \right\rangle =$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{1} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{2} \mathrm{e}^{i\omega(t_{1}-t_{2})} K_{f}(t_{1}-t_{2}) =$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{1} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \mathrm{e}^{i\omega t} K_{f}(t) =$$

$$= K_{\omega}$$

равен фурье-гармонике от корреляционной функции.

Соответственно, из обратного фурье-преобразования следует связь

$$K(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathrm{e}^{-i\omega t} K_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \mathrm{e}^{-i\omega t} \left\langle |\bar{x}_{\omega}|^2 \right\rangle \tag{272}$$

Это соотношение называется теоремой Хинчина.

Сумма всех гармоник

$$\left\langle \sum_{\omega} |\bar{x}_{\omega}|^{2} \right\rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \sum_{\omega} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{1} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{2} \mathrm{e}^{i\omega(t_{1}-t_{2})} \left\langle x(t_{1})x(t_{2}) \right\rangle = \\ = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{1} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{2} \underbrace{\sum_{\omega} \mathrm{e}^{i\omega(t_{1}-t_{2})}}_{\delta(t_{1}-t_{2})} \left\langle x(t_{1})x(t_{2}) \right\rangle = \\ = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathrm{d}t_{1} \left\langle x^{2}(t_{1}) \right\rangle$$

равна *средней мощности* шума.

Возвращаясь теперь к теореме Найквиста (271), мы можем из фурье-разложения коррелятора случайной силы найти спектральный состав шума, как

$$\left\langle |\bar{\eta}_{\omega}|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \mathrm{e}^{i\omega t} K_{\eta}(t) = G = 2RkT$$
 (273)

Задача 43 Замкнутая цепь состоит из индуктивности L и двух сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , соединенных последовательно. Первое сопротивление находится при температуре  $T_1$ , второе – при температуре  $T_2 < T_1$ . Найти поток энергии от первого сопротивления ко второму за счет шумовых напряжений, возникающих на каждом из них.

<u>Решение</u>. Мощность, передаваемая второму сопротивлению за счет шумовой эдс  $\epsilon_{\omega}^{(1)}$  на первом сопротивлении, равна

$$P_{1\to2}(\omega) = R_2 \langle \frac{1}{2} | j_{\omega}^{(1)} |^2 \rangle = R_2 \frac{|\epsilon_{\omega}^{(1)}|^2}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 L^2} = \frac{R_1 R_2 k T_1}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 L^2}$$
(274)

....

210

Интегрируя по всем частотам, получим

$$P_{1\to2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{3\pi} P_{1\to2}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{3\pi} \frac{R_1 R_2 k T_1}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 L^2} = \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)L} k T_1 \quad (275)$$

Суммируя потоки от 1 к 2 и обратно, имеем

$$P = \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)L} k(T_1 - T_2).$$
(276)

Задача 44 Электрическая цепь состоит из ёмкости C и двух сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , соединенных параллельно. Первое сопротивление находится при температуре  $T_1$ , второе – при температуре  $T_2 < T_1$ . Найти поток энергии от первого сопротивления ко второму за счет шумовых напряжений, возникающих на каждом из них.