

С 325(07)

С - 781



Учебно-
методические
пособия
Учебно-научного
центра ОИЯИ
Дубна

УНЦ-2003-20

Э. А. Кураев, В. В. Красильников,
Р. В. Кубликов, А. А. Ракитянский

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

2003

Учебно-научный центр ОИЯИ

С 325(07)

С-781

Э. А. Кураев, В. В. Красильников,
Р. В. Кубликов, А. А. Ракитянский

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Областной центр науки
и культуры
БИБЛИОТЕКА

Дубна 2003

145381

Учебное пособие составлено профессором базовой кафедры МИРЭА
«Электроника физических установок» при УНЦ ОИЯИ
Э. А. Кураевым (ОИЯИ) при участии преподавателей Белгородского
университета профессора В. В. Красильникова, Р. В. Кубликова,
А. А. Ракитянского и рекомендовано к изданию
редакционно-издательским советом МИРЭА.

Кураев Э. А. и др. Статистическая физика: Учебное пособие. —
Дубна: ОИЯИ, 2003. — 51 с.

Предлагаемое пособие написано на основе курса лекций, прочитанных студентам кафедры «Электроника физических установок» Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики при Учебно-научном центре Объединенного института ядерных исследований. Представлены основные положения статистической физики на примере решения большого числа задач.

Kuraev E. A. et al. Statistical Physics: Textbook. — Dubna: JINR, 2003. — 51 p.

In this textbook the main principles of statistical physics are studied by students of the Department of Moscow State Institute for Radio Engineering, Electronics and Automation organized at the University Centre of the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna. Examples of tasks and their solutions are considered in details.

1 Введение. Задачи статистической физики

Если известны уравнение состояния $P(T, V)$ и теплоемкость $C_V(T, V)$ $P(T, V)$ как функции температуры и объема, то любые термодинамические свойства газа можно получить из соотношения $dE = TdS - PdV$. Величины же $P(T, V)$, $C_V(T, V)$ либо берутся из опыта, либо рассчитываются методами статистической физики. При этом в статистической физике явно вводится в рассмотрение молекулярная структура системы. Основным методом статистической физики является аппарат математической теории вероятностей и те физические представления, которые с понятием вероятности связаны. Исходя из определенных представлений о строении и механизме системы - газа, кристалла или излучения статистическая физика позволяет определить значения различных физических величин в состоянии термодинамического равновесия при данных внешних условиях - заданной температуре, объеме и т.д. Мы надеемся, что это пособие будет полезным при глубоком изучении методов и предмета статистической физики.

2 Микроканоническое распределение. Энтропия и температура

Системы с большим количеством частиц (в 1 см³ воздуха содержится 10¹⁹ молекул) принято описывать небольшим числом макроскопических параметров, таких как энергия, объем, температура. Каждое макроскопическое состояние может быть реализовано множеством микросостояний (положений и скоростей молекул). Статистический вес (статвес) макросостояния $\Gamma(E, x)$ есть число микросостояний, отвечающих этому макросостоянию. Здесь буквой x мы обозначили остальные макропараметры.

Постулат Больцмана: все микросостояния для замкнутой системы с заданной энергией реализуются с одинаковой вероятностью - является основным постулатом статистической физики. Идеальный газ, состоящий из $N \gg 1$ частиц, в пространстве импульсов размерности $3N$ может быть представлен точками на сфере, отвечающей полной энергии E : $E = \sum_1^N \frac{p_i^2}{2m}$. Статвес этого состояния пропорционален $(E)^{3N/2}$. Поскольку статвес является большой величиной, вводят понятие энтропии - натурального логарифма статвеса:

$$S = \ln \Gamma. \quad (1)$$

Энтропия - аддитивная величина. Это означает, что если система состоит из двух частей (подсистем), то энтропия ее равна сумме энтропий подсистем. Это верно, поскольку статвес системы мультипликативен:

$$\begin{aligned} \Gamma(E_1 + E_2 = E, x_1, x_2) &= \Gamma_1(E_1, x_1)\Gamma_2(E_2, x_2); \\ S(E_1, E_2) &= S_1(E_1) + S_2(E_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Энтропия передается от одной части системы другой посредством теплообмена $dE_1 = \delta Q = -dE_2$. Условие максимума энтропии в состоянии равновесия дает

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0. \quad (3)$$

Определяя температуру:

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \delta Q = TdS, \quad (4)$$

мы видим, что в состоянии равновесия температуры подсистем одинаковы. Из условия неубывания энтропии

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E_1}dE_1 + \frac{\partial S}{\partial E_2}dE_2 = \delta Q(\beta_1 - \beta_2) > 0 \quad (5)$$

мы видим, что если $\delta Q = dE_1 < 0$, то $\beta_1 = \frac{1}{T_1} < \beta_2 = \frac{1}{T_2}$, то есть тепло передается из области с более высокой температурой к области с более низкой температурой.

Для идеального газа (совокупности невзаимодействующих молекул) имеем

$$\Gamma = AE^{3N/2}, \quad S = \frac{3N}{2} \ln E + S_0; \quad \frac{1}{T} = \frac{3N}{2E}. \quad (6)$$

Последнее равенство, записанное в форме $E = (3/2)NT$, есть газовый закон. Здесь температура измеряется в энергетических единицах. Чтобы перейти к температуре, измеряемой в градусах \tilde{T} , то есть безразмерной величине и энтропии, имеющей размерность энергии, используют постоянную Больцмана:

$$T = k_B \tilde{T}, \quad \tilde{S} = k_B S, \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = \frac{1 \text{ эВ}}{11600 \text{ К}}. \quad (7)$$

В формулах далее величину k_B иногда мы будем обозначать k либо полагать равной единице.

Задача 1

В сосуде, перегородленном пополам, содержится N частиц, сосредоточенных в одной половине сосуда, в другой половине - вакуум. Найти изменение энтропии, которое произойдет при снятии перегородки.

Решение.

Процесс необратим, поскольку газ нельзя собрать в одну половину после снятия перегородки. Внутренняя энергия газа не меняется, поскольку газ не

совершает работы. Необратимость возникает за счет увеличения энтропии. Вероятность того, что молекула находится в одной из частей газа есть $1/2$. Вероятность события, когда все частицы находятся в одной и той же половине, есть $w = 2^{-N}$. Энтропия, соответствующая такому (начальному) состоянию, есть $S = k_B \ln w = -k_B N \ln 2$. Энтропия конечного состояния есть ноль: $S = k_B \ln 1 = 0$. Искомое изменение энтропии

$$\Delta S = Nk_B \ln 2. \quad (8)$$

Этот результат можно истолковать иначе: подсчитаем работу, необходимую для того, чтобы собрать молекулы в начальный объем:

$$-\int_V^{V/2} p \frac{dv}{v} = -Nk_B T \int_V^{V/2} \frac{dx}{x} = Nk_B T \ln 2. \quad (9)$$

Эта работа равна $T\Delta S$.

3 Двухуровневая система

Рассмотрим систему из $N \gg 1$ частиц, каждая из которых может находиться в двух энергетических состояниях - одно из них имеет нулевую энергию, другое - некоторую положительную ϵ . Считаем заданной полную энергию E системы.

Число частиц, занимающих верхний энергетический уровень, будет $M = E/\epsilon \gg$

1. Статистический вес системы и ее энтропия равны

$$\Gamma = C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!}, \quad S = \ln \Gamma. \quad (10)$$

Пользуясь формулой Стирлинга

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad \ln N! \approx N \ln N, \quad (11)$$

для температуры получим выражение

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \ln \frac{N-M}{M}. \quad (12)$$

Исходя из этой формулы можно получить для отношения заселенностей уровня с нулевой энергией $N_0 = N - M$ и верхнего уровня M формулу Больцмана

$$\frac{M}{N_0} = e^{-\frac{\epsilon}{T}}. \quad (13)$$

Энергия и теплоемкость в терминах температуры имеют вид

$$E = \epsilon M = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\frac{\epsilon}{T}}}; \quad C = \frac{dE}{dT} = \frac{N\epsilon^2}{T^2} \frac{e^{\frac{\epsilon}{T}}}{(1 + e^{\frac{\epsilon}{T}})^2}. \quad (14)$$

Приведем для полноты разность заселенностей уровней

$$N_0 - M = Nth \frac{\epsilon}{T}. \quad (15)$$

4 Распределения Максвелла и Больцмана

Вероятность того, что молекула в газе с температурой T имеет полную энергию ϵ , определяется распределением Больцмана

$$W = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon}{T}}. \quad (16)$$

Здесь энергия - сумма потенциальной и кинетической энергий молекулы.

Распределение по кинетической энергии $\epsilon = p^2/(2m)$ называется распределением Максвелла

$$dW = \frac{1}{Z} e^{-\frac{p^2}{2mT}} \frac{dV d^3 p}{h^3}. \quad (17)$$

Величина Z называется нормирующим множителем, она выбирается так, чтобы полная вероятность была равной единице:

$$Z = \frac{V}{h^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3 p. \quad (18)$$

Пользуясь

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a > 0, \quad (19)$$

получим

$$Z = V \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (20)$$

В качестве примера найдем наиболее вероятную скорость молекул воздуха при температуре 17°C .

Для этого надо найти скорость, отвечающую максимуму распределения Максвелла:

$$\frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right] = 0, \quad v_{\text{вер}}^2 = \frac{2k_B T}{m} = 1.6 \cdot 10^9 \frac{\text{см}^2}{\text{с}^2}. \quad (21)$$

Эта величина составляет 400 м/с .

Другой пример - исследование плотности распределения молекул воздуха по расстоянию от поверхности Земли. Для примера рассмотрим барометрическую формулу. Полная энергия молекулы состоит из кинетической и потенциальной $\epsilon = \frac{p^2}{2m} + mgH$ (g, H - ускорение силы тяжести и расстояние до поверхности Земли). Пользуясь распределением Больцмана, получим

$$\frac{dW(H)}{dH} = \frac{e^{-mgH} k_B T}{\int_0^\infty e^{-mgH} k_B T dH} = n_0 e^{-\frac{H}{H_0}}, \quad H_0 = \frac{k_B T}{mg}. \quad (22)$$

Для 0°C величина H_0 равна 9 км .

5 Критерий невырожденности системы

Система называется невырожденной, если число возможных состояний G много больше числа частиц: $G \gg N$. Если выполняется обратное неравенство, то система называется вырожденной. Для идеального газа число возможных состояний получим, разделив объем фазового пространства на объем элементарной ячейки $\Delta p_x \Delta x \Delta p_y \Delta y \Delta p_z \Delta z = h^3$, где $h = 6.58 \cdot 10^{-16} \text{ эВ} \cdot \text{с}$ - постоянная Планка:

$$G = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\epsilon)^{3/2}, \quad (23)$$

где $m = AM_p$, $\epsilon = 3T/2$ - масса и энергия молекулы газа, A, M_p, T - атомный номер вещества газа, масса протона и температура газа. Плотность разрешенных состояний имеет вид

$$n_0 = \frac{G}{V} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{h^3} (3mT)^{3/2}. \quad (24)$$

Для воздуха, подставляя приведенные величины, а также $A = 29$, $T = 300 \text{ К} = 0,03 \text{ эВ}$, получим $n_0 \sim 10^{27} \text{ см}^{-3}$. Поскольку плотность молекул воздуха 10^{19} см^{-3} , мы заключаем, что воздух при температуре $T = 300 \text{ К}$ есть невырожденный газ. Для той же температуры для плотности возможных состояний электронного газа (масса электрона $m_e = 0,5 \text{ МэВ}$) получим $n_0 \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что на два порядка меньше плотности электронного газа в металле $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Электронный газ в металле при комнатной температуре вырожден.

6 Функция распределения невырожденного газа.

Химический потенциал

Распределение числа молекул по энергиям

$$N(\epsilon) d\epsilon = \frac{2N}{\sqrt{\pi T^3}} e^{-\frac{\epsilon}{T}} d\epsilon \quad (25)$$

запишем в виде

$$N(\epsilon) = e^{\frac{\mu_{ND} - \epsilon}{T}} g(\epsilon) d\epsilon, \quad \mu_{ND} = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right]; \quad g(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} \sqrt{8m^3 \epsilon}.$$

Здесь величина μ_{ND} - химический потенциал невырожденного ансамбля. Напомним, что для систем с переменным числом частиц термодинамическое уравнение имеет вид

$$dE = T dS - P dV + \mu dN.$$

7 Квантовые газы. Распределения Ферми - Дирака и Бозе - Эйнштейна

Для идеального газа (когда можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия молекул друг с другом), если не выполнено условие $Vp^3/h^3 \gg N$, обеспечивающее малость числа частиц по сравнению с числом вакансий, взаимное влияние частиц, тем не менее, имеется. Оно связано с тождественностью частиц. В этом случае мы имеем дело с вырожденными, или квантовыми, газами. Для них вместо распределения Больцмана имеют место другие, квантовые распределения. Условие $Vp_{\text{хар}}^3/h^3 \leq N$, переписанное в виде

$$\lambda_{\text{хар}} = \frac{h}{p_{\text{хар}}} \geq a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

можно интерпретировать как то, что размер волновых пакетов молекул превышает среднее расстояние между ними.

Рассмотрим газ частиц с полуцелым спином. Для них справедлив принцип Паули: в каждой ячейке фазового пространства не может быть более одной частицы с заданным направлением спина (разных направлений может быть два). Для вывода распределения идеального ферми-газа используем распределение для тела с переменным числом частиц в термостате:

$$W_{n,E} = \frac{1}{q} e^{-\frac{n\mu - E_n}{T}}.$$

Под телом будем понимать одну элементарную ячейку, а под термостатом - весь остальной ферми-газ. Сумма вероятностей того, что в ячейке либо нет частиц ($n = 0; E = 0$), либо имеется одна частица ($n = 1, E = \epsilon$), равна единице:

$$1 = \frac{1}{q} + \frac{e^{-\frac{\mu - \epsilon}{T}}}{q}, \quad q = 1 + e^{-\frac{\mu - \epsilon}{T}}.$$

Пользуясь этим результатом, получим для среднего числа частиц

$$\langle N \rangle = f_{FD}(\epsilon) = W_0 \cdot 0 + W_1 \cdot 1 = \frac{e^{-\frac{\mu - \epsilon}{T}}}{1 + e^{-\frac{\mu - \epsilon}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{T}} + 1}.$$

Это и есть распределение Ферми - Дирака.

Количество частиц с целым значением спина в элементарной ячейке не ограничено (статистика Бозе - Эйнштейна). Из этого условия находим нормирующий множитель q :

$$1 = \sum W_n = \frac{1}{q} \sum_0^\infty e^{-\frac{n(\epsilon - \mu)}{T}}, \quad q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{(\mu - \epsilon)}{T}}}.$$

Среднее число частиц

$$\langle N \rangle = f_{BE}(\epsilon) = 0 \cdot W_0 + 1 \cdot W_1 + \dots = \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon - \mu)}{T}} - 1}.$$

Это и есть распределение Бозе - Эйнштейна.

8 Статистическая сумма

Статистическая сумма определяется следующим выражением:

$$Z = \sum e^{-\frac{E_k}{T}} = \sum e^{-\beta E_k},$$

что определяет все термодинамические свойства тела. Среднее значение энергии тела в термостате в терминах стат. суммы выражается следующим образом:

$$\langle E \rangle = \sum E_n w_n = \frac{1}{Z} \sum E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta},$$

или, учитывая $d\beta = -dT/T^2$, получим

$$\langle E \rangle = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

Для энтропии получим

$$S = -\langle \ln w \rangle = -\sum w_n \ln w_n = -\sum w_n \ln \frac{e^{-\frac{E_n}{T}}}{Z} = -\frac{\langle E \rangle}{T} + \ln Z.$$

Отсюда находим

$$-T \ln Z = \langle E \rangle - TS = F,$$

где F - свободная энергия.

9 Парадокс Гиббса

Найдем статистическую сумму одноатомного газа, состоящего из N тождественных частиц, пренебрегая потенциальной энергией их взаимодействия. Будем считать, что газ невырожден, т.е. число частиц мало по сравнению с числом вакансий. Принцип тождественности позволяет выразить статсумму газа через статсумму отдельной частицы $z = \sum \exp(-E_n/T)$ в виде

$$Z = \frac{z^N}{N!}.$$

Множитель $N!$ введен для того, чтобы не пересчитывать состояния, в которых молекулы имеют одинаковую энергию. Статсумма одной молекулы есть

$$z = \frac{V}{h^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3p = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mT}} dp_x \right)^3 = V \left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Для свободной энергии получим

$$F = -T \ln \frac{z^N}{N!} = -NT \ln \frac{e(2\pi mT)^{3/2}}{\rho h^3}.$$

Здесь $e = 2.71828\dots$ - основание натурального логарифма, $\rho = N/V$ - плотность числа частиц, и мы воспользовались формулой Стирлинга. Отсюда находится уравнение состояния

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = T\rho.$$

Парадокс Гиббса возникает, если не учитывать множитель $N!$ в статсумме газа. В этом случае в аргументе логарифма не образуется плотности частиц ρ и свободная энергия не является аддитивной величиной: сумма свободных энергий для двух подсистем с одинаковой плотностью частиц, но с разным их числом $N_1, N_2, N_1 + N_2 = N$ не совпадает со свободной энергией всей системы. Можно считать, что американский физик Джозайя Уиллард Гиббс уже в 1902 году, вводя множитель $1/N!$ в выражение для статсуммы, предвосхитил открытие квантовой механики.

10 Парамагнетизм Паули. Получение сверхнизких температур

Ансамбль из N частиц со спином $1/2$ и магнитным моментом μ при температуре T находится в магнитном поле напряженностью H . Каждая частица может находиться в двух энергетических состояниях $E = -\mu H, E = \mu H$, отвечающих разным ориентациям направления ее магнитного момента по отношению к внешнему полю. Статсумма одной частицы $z_1 = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}$ и всей системы $Z = z_1^N$ (здесь частицы разные и множитель $1/N!$ не возникает) и свободная энергия $F = -Nk_B T \ln[2ch(\frac{\mu H}{k_B T})]$ позволяют вычислить магнитный момент системы частиц:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = N\mu th \frac{\mu H}{k_B T}.$$

При малых напряженностях магнитного поля получим

$$M = \frac{\mu^2 N}{k_B T} H,$$

что отвечает появлению магнитного поля, усиливающего внешнее поле - так называемый парамагнетизм Паули. Изменение величины магнитного поля, приложенного к системе спинов, при сохранении населенности уровней равносильно изменению температуры системы, хотя никакого обмена энергией между спинами не происходило:

$$\frac{H_1}{T_1} = \frac{H_2}{T_2}.$$

Ослабление поля, скажем, в сто раз вызывает уменьшение температуры тоже в сто раз. Это способ получения сверхнизких температур: адиабатическое выключение магнитного поля H в веществе, содержащем парамагнитную примесь.

Задача 2

В сосуде объемом V имеется N частиц. Пусть n есть число частиц в части сосуда объемом v . Считая, что в состоянии теплового равновесия вероятность обнаружения определенной молекулы в v есть v/V ,

1. найти распределение вероятностей $f(n)$ события, когда n частиц попадают в малый объем v ;
2. вычислить $\langle n \rangle$ и $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$;
3. показать, пользуясь формулой Стирлинга, что если $N \gg n$ и $n \gg 1$, то $f(n)$ приближенно гауссово;
4. показать, что в пределе $v/V \ll 1$, $N \gg 1$, $N/V = \text{const}$, $f(n)$ приближается к распределению Пуассона.

Решение.

1. Пусть $p = v/V$ - вероятность найти молекулу в малом объеме v ; вероятность найти ее в оставшейся части $V - v$ есть $1 - p$. Тогда вероятность найти n частиц в v будет

$$f(n) = N! \cdot p^n \cdot (1-p)^{N-n} / (n! \cdot (N-n)!), \quad \sum f(n) = (1-p+p)^N = 1.$$

2. Построим производящую функцию для распределения $f(n)$:

$$F(x) = \sum f(n)x^n = ((1-p) + px)^N.$$

Средние значения любых степеней n могут быть вычислены с помощью производящей функции следующим образом:

$$\left. \frac{dF(x)}{dx} \right|_{x=1} = \langle n(n-1) \dots (n-k) \rangle = p^k N(N-1) \dots (N-k), \quad (26)$$

$$\langle n \rangle = pN, \quad \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = Np(1-p).$$

3. Пользуясь формулой Стирлинга $N, n \gg 1$; $N! \approx (2\pi N)^{1/2} (N/e)^N$, получим для логарифма функции распределения:

$$\ln f(n) = N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + n \ln p + (N-n) \ln(1-p) = \phi(n).$$

Из условия стационарности $\phi(n_0)' = 0$ находим $n_0 = Np$. Разложение функции $\phi(n)$ вблизи точки экстремума имеет вид

$$\phi(n) \approx -\frac{1}{2} \frac{N}{n_0(N-n_0)} (n-n_0)^2 + O((n-n_0)^3).$$

Для самой функции распределения получим распределение Гаусса с дисперсией Δ :

$$f(n) = e^{-\frac{1}{2\Delta^2}(n-n_0)^2}, \quad \Delta^2 = Np(1-p).$$

4. Для малых p имеем для производящей функции

$$F(x) = (1-p(1-x))^N = (1-p(1-x))^{\bar{n}/p} = e^{-\bar{n}(1-x)} = e^{-\bar{n}} \sum \frac{x^m (\bar{n})^m}{m!}.$$

В правой части мы получили производящую функцию для распределения Пуассона:

$$f(m) = e^{-\bar{n}} \frac{(\bar{n})^m}{m!}.$$

11 Идеальный ферми-газ

Форма кривой $f(\epsilon) = \langle N \rangle = [e^{\frac{\epsilon-\mu}{T}} + 1]^{-1}$ зависит от температуры. Если $e^{\frac{\epsilon-\mu}{T}} \gg 1$, то получаем распределение Больцмана

$$\langle N \rangle = e^{\frac{\mu-\epsilon}{T}}.$$

Для случая $T \ll \mu$ при малых T функция $\langle N(\epsilon) \rangle$ имеет вид ступеньки. В пространстве импульсов оказываются заполненными все состояния с импульсами, не превышающими по величине некоторого $p < p_0$, называемого импульсом Ферми. Его величину можно выразить через концентрацию частиц:

$$N = \frac{2V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_0^3, \quad p_0 = \rho^{1/3} h \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3}.$$

Здесь один из сомножителей - объем сферы в импульсном пространстве, 2 отвечает двум ориентациям спина электрона. При малых температурах ступенька несколько размывается. Ширина переходной области есть величина порядка T .

12 Вычисление интеграла $f(\varepsilon)$

В дальнейшем нам неоднократно придется вычислять интегралы, содержащие произведение плавно изменяющейся функции $F(\varepsilon)$ на функцию

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} \quad (27)$$

- лишь слегка сглаженную ступеньку:

$$I = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)F(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (28)$$

Рассмотрим удобный способ приближенного вычисления такого интеграла.

Основной вклад дает интегрирование с заменой $f(\varepsilon)$ на ступеньку

$$I_0 = \int_0^{\mu} F(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (29)$$

Добавка

$$I - I_0 = \int_{\mu}^{\infty} f(\varepsilon)F(\varepsilon)d\varepsilon - \int_0^{\mu} (1 - f(\varepsilon))F(\varepsilon)d\varepsilon \quad (30)$$

содержит вклады "хвоста распределения" и "переходного участка", причем оба эти распределения сосредоточены вблизи $\varepsilon = \mu$. Сделаем замены переменных, подчеркивающих это: $\varepsilon = \mu + Tx$ в первом интеграле и $\varepsilon = \mu - Tx$ во втором:

$$I - I_0 = T \int_0^{\infty} \frac{F(\mu + Tx)dx}{e^x + 1} - T \int_0^{\frac{\mu}{T}} \frac{F(\mu - Tx)dx}{e^x + 1}. \quad (31)$$

Теперь, используя условие $\mu \ll T$, заменим предел интегрирования во втором интеграле на ∞ (при этом мы допускаем ошибку порядка $\exp(-\mu/T)$, поскольку экспонента в знаменателе обуславливает быстрое убывание подынтегральной функции). Поэтому можем разложить F по Tx :

$$F(\mu \pm Tx) = F(\mu) \pm F'(\mu)Tx, \quad (32)$$

$$I - I_0 = 2T^2 F'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}. \quad (33)$$

Интеграл равен $\pi^2/12$, так что получаем

$$I = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)F(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^{\mu} F(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2 F'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}T^4 F''' + \dots, \quad \mu \ll T. \quad (34)$$

13 Теплоемкость вырожденного электронного газа. Проявления его в природе

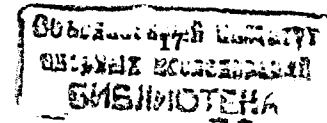
Вырожденный ферми-газ в природе проявляется в электронном газе в металлах; в электронной оболочке многозарядных атомов; обеспечивает стабильность белых карликов: здесь электронный газ препятствует гравитационному коллапсу звезды; присутствует в ядрах атомов (смесь ферми-газов протонов и нейтронов); веществе нейтронных звезд; вырожденный ферми-газ, по-видимому, имел место на ранних стадиях образования Вселенной.

Наивно можно было бы ожидать, что теплоемкость электронного газа велика: $3N/2$, как и у газа молекул. Можно было бы "объяснить" с помощью этого проводимость металлов. Однако оказывается, что теплоемкость электронного газа мала по сравнению с теплоемкостью кристаллической решетки и может наблюдаться только при низких температурах. Причина этого явления - в вырожденности электронного газа. Действительно, принимать энергию способна только незначительная часть электронов, энергии которых сосредоточены в переходной области $\varepsilon \approx \mu$, которая имеет малую ширину $\Delta\varepsilon \sim k_B T$, $k_B T \ll \mu$. Подтвердим это конкретным расчетом. Теплоемкость определяется производной энергии по температуре при постоянном объеме и числе частиц $C_V = (\partial E / \partial T)_{V,N}$. Энергия и число частиц выражаются через химический потенциал:

$$E = \frac{2V}{h^3} \int \frac{\varepsilon d^3 p}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}, \quad N = \frac{2V}{h^3} \int \frac{d^3 p}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}. \quad (35)$$

Выражая фазовый объем через энергию $d\Gamma = (V/h^3)d^3 p = B\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$ и пользуясь

145381



выведенными выше формулами, получаем

$$E = \frac{2B}{5} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2 T^2}{8 \mu^2}\right), \quad N = \frac{2B}{3} \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{8 \mu^2}\right). \quad (36)$$

Исключая из этих уравнений химический потенциал (с использованием процедуры итераций), для энергии и теплоемкости получим

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_0 \left(1 + \frac{5\pi^2 T^2}{12 \epsilon_0^2}\right), \quad C_V = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{\epsilon_0}. \quad (37)$$

Здесь $\epsilon_0 = \mu$ - энергия электронов, отвечающая импульсу Ферми. Теплоемкость мала, поскольку поглощение тепла идет за счет электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми. Поскольку теплоемкость кристаллической решетки пропорциональна кубу температуры, только при низких температурах теплоемкость электронного газа существенна.

14 Газ фотонов

Примером идеального бозе-газа является газ фотонов. Число фотонов при тепловом равновесии излучения и газа заряженных частиц изменяется, поскольку фотоны непрерывно излучаются и поглощаются. Из равенства суммы хим. потенциалов фотонного газа и материи, с одной стороны, и химпотенциала материи, с другой, мы заключаем, что химпотенциал газа фотонов есть ноль:

$$\mu_\gamma + \mu_Z = \mu_Z, \quad \mu_\gamma = 0. \quad (38)$$

Для фотонов энергия и импульс связаны с его частотой следующим образом:

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad p = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{c}, \quad (39)$$

где $\hbar = h/(2\pi)$, c - скорость света. Для числа фотонов, пользуясь распределением Бозе - Эйнштейна, получим

$$dN = \frac{2V d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)}. \quad (40)$$

Здесь множитель 2 учитывает два состояния поляризаций фотона. Распределение по энергии или же спектральное распределение имеет вид

$$dE = \frac{V \hbar \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)}. \quad (41)$$

Это - распределение Планка. Для числа фотонов и энергии в заданном объеме при данной температуре получим

$$N = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}, \quad E = \frac{VT^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (42)$$

Заменой переменной $e^{-x} = t$ интегралы сводятся к известным полилогарифмам:

$$\int_0^\infty \frac{(x^2; x^3) dx}{e^x - 1} = \int_0^1 \frac{dt (\ln^2(1/t); \ln^3(1/t))}{1-t} = (2\xi(3); \frac{\pi^4}{15}), \quad (43)$$

здесь $\xi(3)$ - дзета-функция Римана

$$\xi_3 = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^3} \approx 1.202. \quad (44)$$

Для теплоемкости получим

$$C_V = \frac{4\pi^2 V}{15 (\hbar c)^3} T^3. \quad (45)$$

Для энергии, уносимой фотонами с единицы поверхности, имеющей температуру T , получим

$$I = c \frac{1}{4V} U, \quad \frac{U}{V} = \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = T^4 \left(\frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3}\right). \quad (46)$$

Эта величина есть произведение скорости света на интегральную плотность энергии. Множитель 1/4 происходит от усреднения по различным направлениям излучения. В результате получим

$$I = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}. \quad (47)$$

Это - закон Стефана - Больцмана, σ - постоянная Стефана - Больцмана.

Пользуясь этим законом, проведем некоторые оценки. Солнечная постоянная $q = 0.136 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$ есть количество тепла, получаемого за 1 с в 1 см^2 поверхности Земли (предполагаем, что лучи падают перпендикулярно поверхности). Расстояние от Земли до Солнца, радиус Солнца есть соответственно $R_{ES} = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}$, $R_S = 7 \cdot 10^{10} \text{ см}$. Полное количество тепла, излучаемое Солнцем за 1 с, равно $4\pi q R_{ES}^2 = 4 \cdot 10^{26} \text{ Дж}$. Приравнивая эту величину к $4\pi R_S^2 \sigma T_S^4 = 12 \cdot 50 \cdot 10^{20} \cdot 5.67 \cdot 10^{-12} T_S^4$, получим для температуры на поверхности Солнца $T_S = 6000 \text{ К}$. Аналогично для средней температуры на поверхности Земли $T_E = 300 \text{ К}$.

Для нахождения наиболее вероятной длины волны излучения надо найти максимум плотности энергии:

$$\left. \frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1} \right|_{x=x_0} = 0, \quad 3 \cdot (1 - e^{-x_0}) = x_0, \quad x_0 \approx 2,82. \quad (48)$$

Для длины волны получим

$$\lambda_{max} = \frac{2\pi\hbar c}{2,82k_B T} \approx \frac{0,51 \text{ см}}{T \text{ К}}. \quad (49)$$

Этой формулой выражается закон смещения Вина - при повышении температуры максимум излучения сдвигается в сторону больших частот (уменьшения длин волн).

Для реликтового излучения ($T = 3 \text{ К}$) получим радиодиапазон $\lambda = 0.15 \text{ см}$. Для поверхности Солнца $\lambda = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ - ультрафиолетовая часть спектра. Для излучения поверхности Земли $\lambda = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ - инфракрасная часть спектра.

Отметим также, что плотность числа фотонов в фотонном газе при температуре T конечна:

$$\frac{N}{V} = \frac{2\xi(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 = 0,244 \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3. \quad (50)$$

Так, для плотности фотонов реликтового излучения получим

$$\frac{N}{V} = 0.244 \left(\frac{6,3 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 3}{3 \cdot 10^8 \cdot 10^{-34}}\right)^3 = 4,8 \cdot 10^8 \text{ м}^{-3}. \quad (51)$$

Длина волны, отвечающая максимуму спектрального распределения реликтового излучения, находится из условия максимума выражения $\lambda^{-5}(e^{\hbar c/(\lambda kT)} - 1)^{-1}$ и составляет 10^{-3} м .

Приведем без вывода уравнение состояния газа фотонов

$$PV = \frac{1}{3}E. \quad (52)$$

15 Теплоемкость кристаллической решетки

Будем, следуя Дебаю, рассматривать движение атомов друг относительно друга как малые колебания. Спектр этих колебаний будем считать совпадающим со спектром колебаний упругого тела $\omega = uk$, здесь u , k - скорость звука и волновой вектор. Эти колебания есть звуковые волны или фононы. Надо различать два типа волн - поперечные (два типа) и продольные (один тип). Эти волны распространяются с разными скоростями. Число колебаний

$$\int d\Gamma = \int \sum_1^3 \frac{V d^3 k}{(2\pi)^3} = \int \sum_1^3 \frac{V 4\pi \omega^2 d\omega}{(2\pi)^3 u_i^3} = \int_0^{\omega_m} \frac{3V \omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3} = 3N, \quad (53)$$

где u - средняя скорость звука в решетке:

$$\frac{3}{u^3} = \frac{1}{u_1^3} + \frac{2}{u_2^3}. \quad (54)$$

В случае, когда в узлах решетки расположены многоатомные молекулы с числом атомов ν , надо в формулах заменить $N \rightarrow \nu N$. Для максимальной частоты ω_m и связанной с ней температуры Дебая $T_D = \hbar \omega_m$ получим

$$T_D = (6\pi^2 \frac{N}{V})^{1/3} \hbar u. \quad (55)$$

Для энергии получим

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1} \right) \omega^2 d\omega. \quad (56)$$

Первое слагаемое в круглых скобках $\frac{1}{2}\hbar\omega$ отвечает так называемым квантовым нулевым колебаниям. После замены переменных выражение для энергии в модели Дебая примет вид

$$E = 3N\left[\frac{3}{8}T_D + TD\left(\frac{T_D}{T}\right)\right], \quad (57)$$

где функция Дебая определена следующим образом:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \quad (58)$$

$$D(x) \approx 1, \quad x \ll 1, \quad D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}, \quad x \gg 1. \quad (59)$$

Итак, энергия и теплоемкость кристаллической решетки при малых температурах в модели Дебая будут

$$E = \frac{9}{8}NT_D + \frac{3\pi^4}{5}N\frac{T^4}{T_D^3}, \quad (60)$$

$$C = \frac{12\pi^4}{5}N\frac{T^3}{T_D^3}, \quad T \ll T_D. \quad (61)$$

Поэтому при малых температурах теплоемкость твердого тела определяется электронным газом. При больших температурах имеем

$$E = 3NT, \quad C = 3N, \quad T \gg T_D. \quad (62)$$

Последнее утверждение $C = 3N$ есть закон Дюлонга и Пти. Для алмаза температура Дебая очень высокая - $T_D = 1860$ К, для свинца низкая - $T_D = 88$ К. Итак, теория Дебая, трактующая тепловое движение молекул в узлах решетки как газ фононов, оказалась удачной.

16 Конденсация Бозе-Эйнштейна

Плотность числа частиц бозе-газа выражается формулой

$$\frac{N}{V} = \frac{(2mT)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\frac{\mu}{T}} - 1}. \quad (63)$$

Бозе-конденсация происходит при некоторой температуре T_0 , при которой химический потенциал обращается в нуль. Число частиц с положительной энергией при этом будет составлять

$$N|_{\epsilon>0} = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad (64)$$

а число частиц с нулевой энергией

$$N|_{\epsilon=0} = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right). \quad (65)$$

Конечно, это не конденсация частиц в буквальном смысле (как, скажем, конденсация воды на оконных стеклах), а "конденсация" в импульсном пространстве: частицы останавливаются. Найдем энергию, теплоемкость и производную теплоемкости для этой системы:

$$E = \int \epsilon dN_\epsilon = \frac{V(mT)^{3/2}T}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z - 1} = 0.771NT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad (66)$$

$$C_V = \frac{5}{2} \frac{E}{T}, \quad \frac{\partial C_V}{\partial T} = 3.08 \frac{N}{T_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (67)$$

Производная теплоемкости при температуре конденсации $T = T_0$ испытывает скачок. Чтобы его найти, проанализируем поведение числа частиц вблизи точки конденсации, то есть при малых значениях химпотенциала:

$$N = N_0(T) + \frac{Vm^3}{\sqrt{2}}\pi^2\hbar^3 \int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{T}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{T}} - 1} \right] \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (68)$$

Основной вклад при малых μ происходит от области малых ϵ . Для интеграла в правой части получим

$$\int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \left[\frac{T}{\epsilon - \mu} - \frac{T}{\epsilon} \right] = -T\mu \int_0^\infty \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon}(\epsilon + |\mu|)} = -\pi T \sqrt{|\mu|}. \quad (69)$$

Для химпотенциала получим

$$-\mu = \frac{\pi^2\hbar^6}{2m^3} \left(\frac{N_0 - N}{TV} \right)^2. \quad (70)$$

Рассмотрим теперь характер приближения энергии к ее значению в точке конденсации:

$$E - E_0 = \frac{\sqrt{2m^3}V}{\pi^2\hbar^6} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon^3} d\epsilon \left[\frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} \right]. \quad (71)$$

Интеграл в правой части может быть преобразован при малых $-\mu$ к виду

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2} e^{\frac{\epsilon}{kT}}}{(e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1)^2} [1 - e^{-\frac{\mu}{kT}}]. \quad (72)$$

Используя выражение для μ , а также

$$I(a) = \int_0^\infty \frac{x^a dx}{e^x - 1} = \Gamma(a+1)\zeta(a+1), \quad (73)$$

здесь $\Gamma(n)$ и $\zeta(n) = \sum_1^\infty \frac{1}{k^n}$ - соответственно гамма-функция Эйлера и дзета-функция Римана, получим для энергии

$$E - E_0 = -\frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\frac{\pi^2\hbar^6}{2m^3}N_0\left(\frac{N_0 - N}{VT}\right)^2. \quad (74)$$

Замечая, что при $T = T_0$ будет $N = N_0$, убеждаемся, что вторая производная энергии по температуре отлична от нуля в точке $T = T_0$, то есть в этой точке имеет место скачок производной:

$$\frac{d^2}{dT^2}(E - E_0) = \Delta C_V = -3.66 \frac{N}{T}. \quad (75)$$

Измерение теплоемкости жидкого гелия вблизи точки его перехода в сверхтекучее состояние обнаруживает нечто похожее на описанное здесь явление скачка производной теплоемкости (так называемая лямбда-точка).

Задача 3

Идеальный бозе-газ находится в цилиндре высотой H и радиусом R , вращающемся с угловой скоростью ω . Найти теплоемкость газа ниже точки бозе-конденсации и скачок теплоемкости в этой точке.

Решение

Энергия молекул газа имеет вид

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2. \quad (76)$$

Для числа частиц с положительной энергией dN_ϵ получим

$$dN_\epsilon = \frac{r dr p^2 dp 8\pi^2 H}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1}. \quad (77)$$

Проводя интегрирование по радиусу:

$$\int p^2 dp r dr = \frac{1}{4} d\epsilon \int_0^{\epsilon/\alpha} dr^2 \sqrt{2m(\epsilon - \alpha r^2)} = \frac{1}{2} \sqrt{2m\epsilon^3} d\epsilon, \quad \alpha = m\omega^2/2, \quad (78)$$

для разности числа частиц с ненулевым и нулевым химическим потенциалом, пользуясь справедливым при малых значениях химпотенциала μ преобразованием

$$\frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} = \frac{\mu e^{\frac{\epsilon}{kT}}}{(e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1)^2}, \quad (79)$$

получим

$$\frac{N - N_0}{H} = \frac{2m^{3/2}(kT)^{5/2}}{3\sqrt{2}\pi\hbar^3\alpha} \mu \int_0^\infty \frac{x^{3/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (80)$$

Входящий в это выражение интеграл после интегрирования по частям может быть приведен к стандартному интегралу $I(a)$, определенному выше.

Для энергии и теплоемкости при температуре ниже точки конденсации получим

$$E_0 = \frac{Hm^{3/2}}{2^{1/2}\pi\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} \int_0^{\epsilon/\alpha} dz \sqrt{\epsilon - \alpha z} = \frac{2Hm^{3/2}}{32^{1/2}\pi\hbar^3} (kT)^{7/2} I\left(\frac{5}{2}\right); \quad (81)$$

$$C_V(T < T_0) = \frac{dE_0}{dT} = \frac{7E_0}{2T_0}.$$

Скачок теплоемкости происходит от наличия в энергии $E = E_0 + E - E_0$ слагаемого $E - E_0$:

$$E - E_0 = \frac{5 I(5)}{3 I(3)} kT(N - N_0); \quad (82)$$

$$\Delta C_V = -\frac{5N_0}{2T_0}, \quad N_0 = \frac{2^{1/2}m^{3/2}H}{3\pi\hbar^3} (kT)^{5/2} I\left(\frac{3}{2}\right).$$

17 Полупроводники

Полупроводник - кристалл, в основном энергетическом состоянии которого (при $T = 0$) электроны заполняют все состояния нижней (валентной) зоны и отсутствуют в верхней зоне (зоне проводимости), которая отделена от нее запрещенной зоной. Зоны удобно характеризовать квазиимпульсом p . Количество состояний выражается через квазиимпульс по форме так же, как и для свободных частиц через импульсы:

$$d\Gamma = 2 \frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (83)$$

где множитель 2 отвечает двум возможным состояниям спина электрона. При температуре, отличной от нуля, электроны переходят из валентной зоны, образуя в ней "дырки", в зону проводимости. Беспримесный полупроводник называется полупроводником с собственной проводимостью. Кристалл с большой запрещенной зоной обнаруживает проводимость при низкой температуре в том случае, если он содержит примеси. Эти примеси создают новые уровни внутри запрещенной зоны. Полупроводники донорного типа n имеют уровень, близко расположенный ко дну зоны проводимости - на расстоянии $E_D \ll \Delta$. Проводимость обеспечивается за счет электронов, поставляемых из донорного уровня. В полупроводниках акцепторного типа уровень расположен вблизи "потолка" валентной зоны на расстоянии $E_A \ll \Delta$ и проводимость обеспечивается за счет дырок в валентной зоне.

Отсчитывая энергию от "потолка" валентной зоны и обозначая ширину запрещенной зоны Δ , для энергии электронов соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне получим

$$\epsilon(p) = \Delta + \frac{p^2}{2m}; \quad \epsilon(p) = -\frac{p^2}{2m_h}. \quad (84)$$

Здесь m, m_h - эффективные массы электрона и дырки, причем мы можем рассматривать их как свободные частицы.

Следуя Кубо, рассмотрим собственный полупроводник. Предполагая, что плотность распределения электронов n и дырок p подчиняется статистике Ферми - Дирака, и принимая во внимание условие электронейтральности $n = p$, найдем химический потенциал полупроводника μ (называемый уровнем Ферми). Из условия, что сумма вероятностей появления электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне есть единица, получаем

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_e - \mu)} + 1} = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_h - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(-\epsilon_h + \mu)} + 1}, \quad (85)$$

$$\epsilon_e = \Delta + \frac{p^2}{2m}, \quad \epsilon_h = -\frac{p^2}{2m_h}; \quad (86)$$

для числа электронов и дырок получаем

$$n = \frac{2}{h^3} \int d^3 p e^{-\beta(\Delta - \mu + \frac{p^2}{2m})} = 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\Delta - \mu)}, \quad (87)$$

$$p = \frac{2}{h^3} \int d^3 p e^{-\beta(\mu + \frac{p^2}{2m_h})} = 2 \left(\frac{2\pi m_h k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\mu}. \quad (88)$$

Из условия $n = p$ находим

$$\mu = \frac{1}{2} \Delta + \frac{3}{4\beta} \ln \frac{m_h}{m}; \quad (89)$$

$$n = p = 2 \left(\frac{2\pi(m m_h)^{1/2} k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\Delta/2}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (90)$$

Здесь, пользуясь тем, что концентрации электронов и дырок невелики, а также тем, что ширина запретной зоны мала по сравнению с температурой, мы перешли к распределению Больцмана. Заметим, что уровень Ферми $\mu \approx \Delta/2$ для полупроводника находится вблизи середины запрещенной зоны.

Получим оценку для плотности электронов и дырок собственного полупроводника с шириной запрещенной зоны $\Delta = 0.7$ эВ при температуре $T = 300$ К и полагая $m = m_h = m_e = 0.5$ МэВ:

$$n = p = 2(6,3)^{3/2} \left(\frac{0,5 \cdot 8,6 \cdot 10^{-11} \cdot 300}{(6,3 \cdot 1,97 \cdot 10^{-11})^2} \right)^{3/2} e^{-13} = 10^{13} \text{ см}^{-3}. \quad (91)$$

Рассмотрим еще один пример. Для полупроводника n -типа, в котором примесный уровень находится на расстоянии E_D от дна зоны проводимости, при

температуре T получить соотношение между числом электронов проводимости n , числом доноров n_D и числом донорных уровней $N_D > n_D$. Искомое соотношение следует из равенства химических потенциалов электронов на донорном уровне и электронов в зоне проводимости. Химический потенциал донорных электронов можно найти, вычислив производную свободной энергии донорных электронов по их числу:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_D}; \quad F = U - TS = -n_D E_D - kT \ln W, \quad (92)$$

$$W = 2^{n_D} \frac{N_D!}{n_D!(N_D - n_D)!},$$

где W - статвес состояния донорских электронов. После несложных преобразований получим

$$\frac{n_D}{N_D - n_D} = 2e^{\beta(\mu + E_D)}. \quad (93)$$

Для плотности числа электронов в зоне проводимости получим:

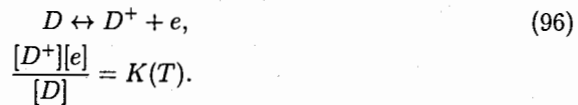
$$n = \frac{2}{h^3} \int d^3 p e^{\beta(\mu + \frac{p^2}{2m})} = N_c e^{\beta\mu}, \quad (94)$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Исключая из этих равенств химический потенциал, получим

$$\frac{n(N_D - n_D)}{n_D} = \frac{1}{2} N_c e^{-\beta E_D}. \quad (95)$$

Это соотношение можно интерпретировать как закон действующих масс, если считать равновесной реакцией диссоциации донора с электроном на ион донора и электрон из зоны проводимости:



Здесь величины в квадратных скобках означают концентрации соответствующих компонентов.

18 Неидеальные газы

Учет взаимодействия молекул газа, т.е. отклонение его от идеальности, описывается с помощью вириального разложения. Для газового закона имеем

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + B(T) \frac{N}{V} + c(T) \frac{N^2}{V^2} + \dots \right). \quad (97)$$

Таким образом, вириальное разложение учитывает поправки, пропорциональные плотности частиц, которая предполагается малой. Вычислим первый вириальный коэффициент $B(T)$ для случая, когда потенциал взаимодействия молекул короткодействующий. Взаимодействие приводит к тому, что интеграл по координатной части фазового объема будет нетривиальным. Статсумма имеет вид

$$Z = Z_{id} \frac{1}{V^N} \int dV_1 dV_2 \dots dV_N e^{-\frac{U}{T}}, \quad (98)$$

где первый множитель Z_{id} отвечает статсумме идеального газа. В рассматриваемом нами случае разреженного газа можно пренебречь вкладом в потенциальную энергию от любого вида взаимодействий молекул, кроме парного. При этом потенциал имеет вид

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (99)$$

Второй множитель может быть преобразован к виду

$$1 - \frac{1}{V^N} \int (1 - e^{-U/T}) dV_1 \dots dV_N = 1 - \frac{N(N-1)}{V} B(T); \quad (100)$$

$$B(T) = \frac{1}{2} \int dV_1 (1 - e^{-u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/T}).$$

Интеграл, входящий в определение первого вириального коэффициента $B(T)$, по порядку величины равен объему молекулы v , удовлетворяющему условию $Nv \ll V$. Исследуем зависимость его от температуры. Для этой цели разобьем область интегрирования по радиусу на две области. В первой $r < r_0$ величину

r_0 подберем так, чтобы потенциал был достаточно велик, чтобы можно было пренебречь вкладом экспоненты в подынтегральном выражении. Во втором можно удержать только первые два члена в разложении экспоненты:

$$B = \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi r_0^3 + \frac{4\pi}{T} \int_{r_0}^{\infty} u(r) r^2 dr = b - \frac{a}{T}. \quad (101)$$

Переходя к свободной энергии $F = -T \ln Z = F_{id} + \frac{N^2 BT}{V}$ и вычисляя с ее помощью давление, получаем

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{bN}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (102)$$

19 Уравнение Ван-дер-Ваальса

Учет взаимодействия молекул дает возможность описать такое явление, как фазовый переход в газе. Формальная замена в выведенном уравнении множителя $(1 + \frac{bN}{V})$ на $\frac{1}{(1 - \frac{bN}{V})}$, справедливая при малых плотностях частиц N/V , превращает его в уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} (P + \frac{N^2 a}{V^2})(V - Nb) = kT. \quad (103)$$

Оказывается, что уравнение Ван-дер-Ваальса можно распространить и на большие плотности, поскольку оно дает резкий рост давления при $V \rightarrow Nb$, что можно интерпретировать как появление вещества, не сжимаемого более чем до объема Nb . Изотерма Ван-дер-Ваальса содержит участок, где производная по объему от давления при постоянной температуре положительна: $(\partial P / \partial V)_T > 0$. Это условие не осуществляется в реальности. Любая флуктуация при этом не затухает и приводит к расслоению фаз - жидкости и газа. Это происходит при уменьшении объема газа при некотором его значении. Условия равновесия состоят из равенства давлений и химических потенциалов фаз. На PV -диаграмме получается участок изотермы - прямая $P = const$, при перемещении

по которому меняются количества частиц в фазах. Равенство химических потенциалов представляют правилом Максвелла: площади между этой прямой и кривой Ван-дер-Ваальса сверху и снизу ее должны быть равны.

Отклонение от идеальности газа можно измерить в процессе Джоуля - Ленца (продавливание газа или жидкости через пористую перегородку), при этом сохраняется энтальпия $H = E + PV$. В этом процессе можно измерить изменение T при малых изменениях p при постоянной энтальпии:

$$\frac{\partial T}{\partial P_H} = \frac{T^2}{C_p} \frac{d}{dT} \left(\frac{V}{T} \right)_P. \quad (104)$$

Для идеального газа эта величина обращается в нуль, для неидеального газа имеем

$$\frac{\partial T}{\partial P_H} = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{d}{dT} B - B \right), \quad (105)$$

$$\frac{\partial T}{\partial P} \leq 0. \quad (106)$$

В качестве примера рассмотрим потенциал взаимодействия между молекулами вида

$$u(r) = -u_0 \left(\frac{a}{r} \right)^6, \quad r > a; \quad u(r) = \infty, \quad r < a. \quad (107)$$

Для вириального коэффициента получим

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-u(r)/T}) r^2 dr = \frac{2\pi a^3}{3} + \frac{2\pi a^3}{3} \int_1^{\infty} dx (1 - e^{-\frac{u_0}{kT x^2}}). \quad (108)$$

В предположении $u_0/T \ll 1$ несложное интегрирование дает

$$B(T) = \frac{2\pi a^3}{3} \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right). \quad (109)$$

Прямолинейный участок изотермы Ван-дер-Ваальса отвечает метастабильному состоянию системы жидкость - пар. Участок ее до начала прямой $P =$

const, отвечающий малым значениям объема, описывает состояние жидкости; участок, отвечающий большим значениям объема, расположенный после окончания прямолинейного участка, описывает состояние пара. Одно из условий равновесия фаз - равенство их химических потенциалов. Продифференцируем равенство $\Delta\mu = 0$ по температуре:

$$\frac{d\Delta\mu}{dT} = \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} + \frac{\partial\Delta\mu}{\partial P} \frac{dP}{dT} = -\Delta s + \Delta v \frac{dP}{dT} = 0. \quad (110)$$

Тепло, которое должно подводиться при переходе жидкость - пар (скрытая теплота), выражается через изменение энтропии s , приходящейся на одну частицу:

$$q = T(s_v - s_l), \quad (111)$$

где s_v, s_l - энтропии, приходящиеся на одну молекулу пара и жидкости. Таким образом, мы вывели уравнение Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q}{T(v_v - v_l)}, \quad (112)$$

где v_v, v_l - объемы, приходящиеся на одну молекулу пара и жидкости. Кривая $P(T)$ заканчивается в точке, где жидкость перестает отличаться от пара, называемой критической точкой.

Рассмотрим зависимость температуры кипения жидкости от давления пара. Так как объем газовой фазы много больше объема жидкой, то

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_v - v_l)} \approx \frac{q}{Tv_v} = \frac{qP}{T^2} \quad (113)$$

(мы воспользовались газовым законом). Решая это дифференциальное уравнение, получаем

$$\frac{T}{T_0} = -\frac{a}{\ln \frac{P}{P_0}}. \quad (114)$$

Эта зависимость подтверждает наблюдаемый на опыте факт, упомянутый выше.

Критической точкой уравнения Ван-дер-Ваальса называются такие значения объема, давления и температуры, при которых первая и вторая производные давления по объему обращаются в нуль:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (115)$$

Обозначая соответствующие величины P_c, V_c, T_c :

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3Nb, \quad kT_c = \frac{8a}{27b}, \quad (116)$$

перепишем уравнение в виде уравнения соответственных состояний:

$$\left(\frac{P}{P_c} + 3\frac{V_c^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8T}{3T_c}. \quad (117)$$

20 Фазовые переходы

Фазовые переходы первого рода всегда сопровождаются выделением или поглощением тепла. Равенство $\mu_1 = \mu_2$ позволяет найти зависимость температуры от давления. Количества молекул в каждой фазе и объемы, приходящиеся на одну молекулу, находятся из уравнений

$$N_1 + N_2 = N; \quad N_1 v_1 + N_2 v_2 = V. \quad (118)$$

В качестве примера рассмотрим процесс кипения воды - температура кипения зависит от давления: известно, что в горах (при уменьшении давления) вода закипает при температуре, меньшей ста градусов.

В качестве двухфазных переходов упомянем плавление и испарение твердых тел, а также обратные им процессы. Температура и давление при этом остаются неизменными. Что касается тепла, то оно либо выделяется, либо поглощается. При наличии трех фаз имеет место так называемая тройная точка, определяемая равенством химических потенциалов:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3, \quad (119)$$

в качестве фаз могут быть, например, твердое тело, жидкость или пар. Эти два уравнения определяют давление и температуру точки. Количества же частиц в каждой фазе определяются уравнениями

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 + N_3 &= N, \\ N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 &= V, \\ N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + N_3 \epsilon_3 &= E, \end{aligned} \quad (120)$$

где v_i, ϵ_i - объемы и энергии вещества каждой из фаз, приходящиеся на одну частицу. Изменение полного объема и полной энергии приводит к изменению числа частиц в каждой из фаз. До тех пор пока система трех уравнений имеет положительное решение (число частиц не может быть отрицательным), температура и давление остаются постоянными. Тройные точки стабильны относительно изменения одного из параметров (объема или энергии), по этой причине они используются в качестве эталона температуры.

Фазовые переходы второго рода связаны с изменением внутренней симметрии вещества. К ним относятся явления появления спонтанной намагниченности, переход металла в сверхпроводящее состояние, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, переходы между кристаллическими модификациями и многие другие явления. При фазовом переходе второго рода нет скрытой теплоты перехода или скачкообразного изменения объема, но могут претерпевать скачкообразные изменения такие характеристики, как теплоемкость, сжимаемость.

Исследуем в качестве примера явление спонтанной намагниченности. Ранее, исследуя двухуровневые системы, мы рассмотрели систему из N спиновых частиц с магнитным моментом μ каждая, находящихся во внешнем магнитном поле напряженностью H . Каждая из частиц может быть ориентирована по или против направления внешнего поля, при этом энергия ее взаимодействия с полем будет положительна либо отрицательна: $\pm\mu H$. Было показано, что в

системе спиновых частиц возникает намагниченность (магнитный момент единицы объема):

$$M = \frac{N}{V} \mu th \frac{\mu H}{T}. \quad (121)$$

Вейс предположил, что в веществе возникает молекулярное поле, пропорциональное намагниченности, которое следует добавить к внешнему полю. В результате получается для намагниченности самосогласованное уравнение

$$M = \frac{N}{V} \mu th \frac{\mu(H + \beta M)}{T}. \quad (122)$$

Положим в этом уравнении внешнее поле равным нулю. Получим для намагниченности

$$M = \frac{N}{V} \mu th \frac{\beta M \mu}{T}. \quad (123)$$

Удивительно, но в итоге может оказаться, что имеется отличное от нуля решение для намагниченности. Действительно, переписав это уравнение в виде

$$\frac{T}{T_c} y = thy, \quad T_c = \beta \mu^2 \frac{N}{V}, \quad y = \frac{\beta M \mu}{T}, \quad (124)$$

видим, что при $T > T_c$ имеется только один корень $y = 0$, но при $T < T_c$ появляются еще два, которые можно (пользуясь разложением $thy \approx y - y^3/3$) приближенно получить:

$$y_{1,2} = \pm \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}. \quad (125)$$

Этот результат можно трактовать следующим образом. Критическая температура T_c по порядку величины есть μ^2/a^3 ($a = (V/N)^{1/3}$ - среднее расстояние между частицами), то есть сравнима с энергией взаимодействия соседних магнитных моментов. Естественно ожидать возникновения (разрушения) упорядочения при температурах, сравнимых с T_c .

21 Теория Ландау фазовых переходов второго рода

Рассмотрим термодинамический потенциал Гиббса Φ в процессе, идущем при постоянном давлении. Поскольку при фазовом переходе второго рода происходит изменение симметрии вещества, целесообразно ввести параметр η (параметр порядка), который бы описывал отклонение от симметрии. Для примера рассмотрим кристалл, в котором атомы расположены в центрах кубов, образованных другими атомами. При увеличении температуры начиная с некоторого ее значения становится энергетически выгодным положение, когда атом смещается из центрального положения. Параметром порядка можно выбрать меру этого смещения.

Сделаем предположение, что потенциал Гиббса допускает следующее разложение:

$$\Phi(T, P, \eta) = \phi_0 + \eta^2 A(T, P) + \eta^4 B(T, P) + \dots \quad (126)$$

Мы исключаем случаи, когда такое разложение невозможно (наличие особенностей вида $\eta^a, \ln \eta$). Положим

$$A(T, P) = a(T - T_c). \quad (127)$$

Условие экстремума дает

$$2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 = 0, \quad (128)$$

откуда получаем три корня $\eta = 0; \eta^2 = a(T_c - T)/(2B)$, причем два последних корня существуют лишь при $T < T_c$.

В качестве иллюстрации рассмотрим переход порядок - беспорядок в сплаве цинк - медь. Из данных рентгеновского анализа известно, что в сплаве при высоких температурах атомы расположены случайно, тогда как при низких

имеются две подрешетки a, b . Два сорта атомов A, B (считаем, что полное число атомов каждого сорта одинаково и равно $N/2$) могут располагаться в узлах каждой из подрешеток. Обозначим $N_a^A(N_b^B) = N(1+x)/4$ - число атомов сорта $A(B)$ в подрешетке $a(b)$. Тогда число атомов сорта $A(B)$ в подрешетке $b(a)$ будет $N_b^A(N_a^B) = N(1-x)/4$. Здесь x играет роль параметра порядка: при $x = \pm 1$ имеем идеальное упорядочение, при $x = 0$ - полную неупорядоченность.

22 Свободная энергия как функция параметра порядка

Пусть z означает число ближайших соседей атома. Пусть энергия взаимодействия пар ближайших атомов типа AA, AB, BB есть v_{AA}, v_{AB}, v_{BB} . Пусть далее N_{ab}^{AA} - число пар ближайших соседей типа AA , находящихся в разных подрешетках:

$$N_{ab}^{AA} = N_{ab}^{BB} = \frac{2z}{N} N_a^A N_b^A = \frac{zN}{8} (1-x^2). \quad (129)$$

Аналогично находим

$$N_{ab}^{AB} = \frac{zN}{8} (1+x)^2, N_{ba}^{AB} = \frac{zN}{8} (1-x)^2. \quad (130)$$

Для энергии получаем выражение

$$E = v_{AA} N_{ab}^{AA} + v_{AB} (N_{ab}^{AB} + N_{ba}^{AB}) + v_{BB} N_{ab}^{BB} = E_0 - \frac{zNv}{4} x^2, \quad (131)$$

$$E_0 = \frac{zN}{8} (v_{AA} + v_{AB} + v_{BB}), \quad v = \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}.$$

Энтропия пропорциональна логарифму статвеса:

$$S = k \ln \left[\frac{(N/2)!}{N_a^A! N_b^A!} \frac{(N/2)!}{N_b^A! N_a^B!} \right] = -Nk \left[\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} \right]. \quad (132)$$

Свободная энергия $F = E - TS$ имеет вид

$$F = E_0 - \frac{zNv}{4} x^2 + NkT \left[\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} \right]. \quad (133)$$

Разложение ее в окрестности $x = 0$ имеет вид

$$F = E_0 - NkT \ln 2 + \frac{1}{2}N(kT - \frac{1}{2}zv)x^2 + \frac{1}{12}NkTx^4 + \dots \quad (134)$$

Фазовый переход имеет место при $T < T_c = zv/(2k)$. Вблизи точки фазового перехода обращаются в нуль вторая и третья производные потенциала Гиббса. Учет флуктуаций при этом становится необходимым.

23 Флуктуации

При наличии флуктуаций точность измерительного прибора не может быть выше некоторой величины, определяемой температурой даже при идеальной его конструкции [6]. Отсчет в приборе делается по среднему положению указателя. Указатель же при тепловом движении колеблется около этого среднего положения. За меру неточности, происходящей из-за этого, можно взять величину среднего отклонения указателя от положения равновесия. Если измеряемая величина меньше такой ошибки, то измерение становится невозможным - это предел чувствительности прибора.

Пусть q - отклонение указателя прибора при измерении малой массы m . Из равенства упругих сил прибора и силы тяжести находим $mg = \alpha q$. Средний квадрат отклонения можно найти, пользуясь теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

$$\frac{\alpha q^2}{2} = \frac{1}{2}kT, \quad (135)$$

где мы приравняли минимальной порции энергии упругую энергию деформации указателя. Находим минимальную массу - предел чувствительности:

$$m_{\min} = \frac{\sqrt{kT\alpha}}{g}. \quad (136)$$

Например, если упругий прогиб от веса в 1 кг равен 0,5 см, $\alpha = 2 \cdot 10^6 \text{ г/с}^2$, то минимальная масса для комнатной температуры будет равной 3 мкг.

Для среднего квадрата отклонения математического маятника (материальная точка массы m на невесомой нити длины l в поле тяжести) аналогично находим

$$\frac{1}{2}mgl\phi^2 = \frac{1}{2}kT. \quad (137)$$

Для $mgl = 10^7$ эрг для комнатной температуры получим $\sqrt{\langle\phi^2\rangle} \sim 10^{-10}$. Это достаточно малые величины.

Однако они уже позволили объяснить, например, замеченные на опыте колебания нулевой точки гальванометра. Так, для среднего квадратичного тока была получена формула [6]

$$\sqrt{\langle J^2 \rangle} = \sqrt{\pi kT/(R\tau_0)}, \quad (138)$$

где R, τ_0 - сопротивление и период свободных колебаний гальванометра. Для $R = 100$ Ом, $\tau_0 = 8$ с эта величина составляет $4 \cdot 10^{-12}$ А - порядок наблюдаемого эффекта.

24 Флуктуации термодинамических величин

Пусть тело находится в термостате в неравновесном состоянии и приходит к равновесному путем обмена теплом с термостатом. Если этот процесс достаточно медленный, то тело может иметь определенные значения термодинамических величин. Вероятность состояния тела $W(E, V)$, при котором энергия и объем будут иметь значения E, V , есть $W(E, V) \sim e^{S+S_0}$. Раскладывая энтропию термостата $S_0(E_t - E, V_t - V) = S_0(E_t, V_t) - (E + P_0V)/T_0$, для вероятности получаем:

$$W \sim e^{S(E,T) - \frac{E - P_0V}{T_0}}, P_0 = P, T_0 = T. \quad (139)$$

Выделяя в термодинамических переменных средние величины: $E = \langle E \rangle + \Delta E$, $V = \langle V \rangle + \Delta V$, $S = \langle S \rangle + \Delta S, \dots$, получаем для вероятности

$$W \sim \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T}\right). \quad (140)$$

Показатель экспоненты можно переписать в разном виде, поскольку независимых переменных только две. Выбирая в качестве переменных ΔT , ΔV , получаем

$$W \sim \exp\left(-\frac{C_V}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2\right). \quad (141)$$

Нормированное выражение для вероятности имеет вид

$$\frac{d^2W}{dx dy} = \frac{1}{2\pi ab} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} - \frac{y^2}{2b^2}\right), \quad (142)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{d^2W}{dx dy} = a^2, \quad \langle y^2 \rangle = b^2, \quad \langle xy \rangle = 0, \quad a, b > 0.$$

Пользуясь этими выражениями, получим

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{C_V} = \frac{2T^2}{3N}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (143)$$

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0, \quad \langle (\Delta S)^2 \rangle = C_P, \quad \langle \Delta S \Delta P \rangle = 0. \quad (144)$$

С ростом числа частиц относительные флуктуации объема и температуры убывают:

$$\frac{\Delta T}{T} \sim \frac{\Delta V}{V} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (145)$$

Эта величина, в частности, определяет предел чувствительности газового термометра

$$\delta T = \frac{T}{V} \delta V, \quad (146)$$

для $N = A = 6,02 \cdot 10^{23}$ получим $\delta T = 1,2 \cdot 10^{-12} T$ - эта граница практически недостижима.

Рассмотрим флуктуации в критической точке. На кривой Ван-дер-Ваальса в этой точке касательная параллельна оси V :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_c = 0. \quad (147)$$

Тогда из этого соотношения следует, что

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT \frac{\partial V}{\partial P} \rightarrow \infty, \quad (148)$$

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle \rightarrow \infty, \quad \Delta \bar{S}^2 \rightarrow \infty, \quad (149)$$

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle \rightarrow const, \quad \Delta \bar{P}^2 \rightarrow const. \quad (150)$$

Мы видим, что флуктуации в критической точке оказываются большими.

25 Флуктуации плотности числа частиц

Рассмотрим идеальный газ, занимающий объем V и содержащий N частиц. Выделим внутри него малый объем v . Вероятность того, что некоторая частица находится внутри v , есть $p = v/V$. Среднее число частиц в выделенном объеме есть $\langle n \rangle = Np$. Эти формулы можно вывести, вводя величину $\delta_k = 1$ в случае, когда молекула с номером k находится внутри v , и $\delta_k = 0$ в противном случае.

Тогда

$$n = \sum_1^N \delta_k, \quad \langle n \rangle = \sum_1^N \delta_k, \quad (151)$$

$$\delta_k = 1 \cdot p + 0 \cdot (1 - p) = p.$$

Среднее квадратичное отклонение $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ можно найти тем же способом:

$$\langle n^2 \rangle = \sum_1^N \delta_k^2 + 2 \sum_{k \neq j} \delta_k \delta_j = Np + N(N-1)p^2. \quad (152)$$

Для среднего квадратичного отклонения получим $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle$. При этом мы заменили $1 - p \approx 1$ в силу предположения о малости отношения $p = v/V \ll 1$. Плотность, усредненная по объему v , равна $\rho = mn/v$. Поэтому относительное отклонение числа частиц равно относительному отклонению плотности от средней плотности:

$$\frac{n - \langle n \rangle}{\langle n \rangle} = \frac{\rho - \langle \rho \rangle}{\langle \rho \rangle}. \quad (153)$$

Средний квадрат этой величины равен

$$\left\langle \frac{(n - \langle n \rangle)^2}{\langle n \rangle^2} \right\rangle = \frac{(\rho - \langle \rho \rangle)^2}{\langle \rho \rangle^2} = \frac{1}{\langle n \rangle} = \frac{1}{N_1 v}, \quad (154)$$

где N_1 - среднее число частиц в единице объема.

26 Рассеяние света

Вычислим интенсивность света, рассеянного газом или жидкостью, заполняющей некоторый объем. Выделим малую область с объемом V размером, не превышающим длины волны падающего света. В переменном электрическом поле световой волны \vec{E} в этом объеме возникает дипольный момент $\vec{d} = V\alpha\rho\vec{E}$, где α, ρ - соответственно поляризуемость и плотность вещества. Согласно классической электродинамике интенсивность рассеянного света будет равной

$$I = \frac{2}{3c^3} \left(\frac{d^2 \vec{d}}{dt^2} \right)^2 = \frac{2}{3c^3} \omega^4 (V\alpha\rho)^2. \quad (155)$$

Если бы не было флуктуаций плотности, то свет не рассеивался бы вовсе. Действительно, всегда найдется такая окрестность данного объемчика, которая будет гасить его излучение, то есть излучать в противофазе. Таким образом, эффект средней плотности будет нулевым и величину ρ^2 в приведенной выше формуле необходимо заменить на $\langle \delta\rho^2 \rangle = \langle (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \rangle$. Пользуясь далее

$$\rho^2 \alpha^2 = \frac{(n-1)^2}{4\pi^2}, \quad \frac{\langle \delta\rho^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{T\beta}{V}, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (156)$$

где n, β - показатель преломления и сжимаемость, перепишем выражение для интенсивности рассеянного света в виде

$$I = hSV, \quad h = \frac{2\omega^4 (n-1)^2}{3\pi c^4} kT\beta, \quad (157)$$

где $S = \frac{c}{4\pi} E^2$ - плотность потока энергии. Уменьшение его за счет рассеяния при прохождении потоком света слоя вещества толщиной dx описывается

дифференциальным уравнением $dS = -hSdx$. Таким образом, величина h^{-1} представляет расстояние, при прохождении которого в газовой среде (или жидкости) интенсивность света уменьшается в e раз: $S(x) = S(0)\exp(-xh)$. Для воздуха при температуре $T \approx 300$ К величина $1/h$ составляет несколько километров.

Поскольку флуктуации плотности в различных объемчиках происходят независимо, $\langle \rho^2(\vec{r}_1)\rho^2(\vec{r}_2) \rangle = 0$ и эффект рассеяния на флуктуации пропорционален объему, то суммарный эффект справедлив для любых объемов.

Тот факт, что интенсивность пропорциональна четвертой степени частоты света, с одной стороны, объясняет голубой цвет неба - поскольку это наиболее коротковолновая часть видимого спектра. С другой - эта же зависимость объясняет красный цвет Солнца на заре, поскольку он отвечает наименьшей частоте видимого спектра и менее всего рассеивается в атмосфере.

27 Броуновское движение.

Формула Эйнштейна

Экспериментально установлено, что вынуждаемое внешними воздействиями движение объекта через среду сопровождается затуханием и уравнение движения имеет вид

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = f(t), \quad (158)$$

где γ - коэффициент затухания; $f(t)$ - сила, с которой окружающая среда и другие внешние факторы действуют на перемещающуюся массу. Ланжевен провел ее элементарный анализ, позволивший вскрыть природу явления. Домножая последнюю формулу на x , используя соотношение

$$x\ddot{x} = \frac{\partial^2(x^2)}{2\partial t^2} - (\dot{x})^2 \quad (159)$$

и интегрируя по времени, перепишем это уравнение в виде

$$x^2 = \frac{2 \int_0^t m(\dot{x})^2 dt}{\gamma} + \frac{2 \int_0^t x f(t) dt}{\gamma} - \frac{2 m x \dot{x}}{\gamma} \Big|_0^t. \quad (160)$$

Усреднение по ансамблю (большому числу систем), либо производя множество измерений над одной системой, состоит в накладывании условий:

$$\frac{m \langle (\dot{x})^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}, \quad \langle x f \rangle = 0, \quad \langle x \dot{x} \rangle = 0,$$

где первое равенство соответствует теореме равнораспределения, а остальные отражают случайный характер величин f и \dot{x} . Таким образом, мы получаем соотношение (Эйнштейн):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kTt}{\gamma} = Dt. \quad (161)$$

Нобелевский лауреат Перрен в 1926 году измерил $\langle x^2 \rangle$ для броуновского движения, исходя из этой формулы вычислил k и, таким образом, число Авогадро.

28 Корреляционная функция скоростей и случайных сил

Уравнение движения броуновской частицы массы m имеет вид

$$v_t = -\frac{1}{\tau} v + \frac{1}{m} f_{ac}, \quad (162)$$

где τ - характерное время торможения броуновской частицы, f_{ac} - одна из компонент (x, y, z) случайной силы, действующей на частицу. Согласно принципу равнораспределения энергии для среднеквадратичной скорости имеем

$$\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (163)$$

Введем корреляционную функцию скоростей

$$\phi(t_1 - t_2) = \langle v(t_1) v(t_2) \rangle, \quad \phi(0) = \frac{kT}{m}. \quad (164)$$

Процедура усреднения может трактоваться как среднее арифметическое по всем частицам произведения скоростей одной и той же частицы в разные моменты времени. Из общих соображений можно утверждать, что эта функция должна быть четной $\phi(-t) = \phi(t)$ и, кроме того, должна убывать при больших значениях аргумента. Чтобы найти эту функцию, усредним выражение

$$v(t_2) \left[v(t_1) + \frac{1}{\tau} v(t_1) - \frac{1}{m} f_{ac}(t_1) \right] = 0.$$

В результате получим

$$\frac{d}{dt_1} \phi(t_1 - t_2) + \frac{1}{\tau} \phi(t_1 - t_2) = \frac{1}{m} \langle f_{ac}(t_1) v(t_2) \rangle. \quad (165)$$

Для случая $t_1 > t_2$ правая часть обращается в нуль, поскольку на величину скорости не могут повлиять силы, действующие в последующие моменты. Полученное уравнение легко решается. Принимая во внимание четность функции и ее значение в начальный момент времени, получаем

$$\phi(t) = \frac{kT}{m} e^{-\frac{|t|}{\tau}}. \quad (166)$$

Пользуясь этим результатом, найдем средний квадрат смещения частицы $\langle x^2(t) \rangle$:

$$x(t) = \int_0^t v(t_1) dt_1, \quad (167)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t \phi(t_1 - t_2) dt_2.$$

Вычисление дает (главный вклад происходит от области $|t_1 - t_2| \approx 0$)

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} \phi(z) dz = t \frac{2kT\tau}{m}. \quad (168)$$

Для коррелятора случайных сил естественно предположить, что

$$\langle f_{ac}(t_1) f_{ac}(t_2) \rangle = B \delta(t_1 - t_2). \quad (169)$$

Решение уравнения движения для компоненты скорости имеет вид

$$v(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \left[\frac{1}{m} \int_0^t e^{\frac{t_1}{\tau}} f_{ac}(t_1) dt_1 + v_0 \right]. \quad (170)$$

Начальное значение скорости можно опустить для рассматриваемого далее случая $t \gg \tau$. Для величины $m\langle v^2(t) \rangle = kT$, пользуясь видом коррелятора случайных сил, приведенным выше, получим

$$kT = e^{-\frac{2t}{\tau}} \frac{B}{m} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \delta(t_1 - t_2) e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} = \frac{B}{2\alpha}. \quad (171)$$

Таким образом, получим

$$\langle f_{ac}(t_1) f_{ac}(t_2) \rangle = 2\alpha kT \delta(t_1 - t_2). \quad (172)$$

В качестве примера рассмотрим электрическую цепь, состоящую из сопротивления R и индуктивности L . За счет случайного движения электронов, взаимодействующих с атомами в резисторе, в цепи появляется случайная ЭДС E_{ac} .

Уравнение для тока i имеет вид, подобный уравнению для броуновской частицы

$$L \frac{di}{dt} + Ri = E_{ac}. \quad (173)$$

В полной аналогии со случаем броуновской частицы получим

$$\langle i(t_1) i(t_2) \rangle = LkTe^{-\frac{|t_1-t_2|}{\tau}}, \quad \tau = \frac{L}{R}; \quad (174)$$

$$\langle E_{ac}(t_1) E_{ac}(t_2) \rangle = 2RkT \delta(t_1 - t_2).$$

Тепловые шумы в цепях необходимо учитывать при точных измерениях.

29 Спектральное разложение флуктуаций

Во многих приложениях важную роль играет спектральный анализ влияния флуктуаций. Рассмотрим движение гармонического осциллятора с частотой ω , на который действует флуктуирующая сила $f(t) = mx(t)$:

$$\frac{d^2}{dt^2} X + \omega^2 X = x(t). \quad (175)$$

Непосредственной проверкой можно убедиться в справедливости равенства

$$\xi(t) = \frac{d}{dt} X + i\omega X = e^{i\omega t} \int_0^t e^{-i\omega t_1} x(t_1) dt_1. \quad (176)$$

Для энергии осциллятора получим

$$\epsilon(t) = \frac{1}{2} |\xi(t)|^2 = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{i\omega(t_2-t_1)} x(t_1) x(t_2). \quad (177)$$

Средняя полученная энергия выражается через фурье-компоненту корреляционной функции $\phi(t_1 - t_2) = \langle x(t_1) x(t_2) \rangle$:

$$\langle \epsilon(t) \rangle = \frac{1}{2} t \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi(z) e^{-i\omega z}. \quad (178)$$

30 Передаточная функция. Теорема Найквиста

Линейная система имеет функцию отклика (передаточную функцию) $A(\omega)$, то есть преобразует сигнал на входе $x(t) = \exp(i\omega t)$ в сигнал $y(t) = A(\omega) \exp(i\omega t)$.

Вычислим функцию отклика для системы из последовательно соединенных емкости C и сопротивления R . Входным сигналом является приложенное напряжение $V = V_0 \exp(i\omega t)$, а выходным - ток, текущий по цепи, $I = I_0 \exp(i\omega t)$. Эти величины связаны соотношением

$$I_0 = A(\omega) V_0, \quad A(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}, \quad Z(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C}, \quad (179)$$

где $Z(\omega)$ - импеданс. Функция реакции, связывающая (входной) ток с (выходным) зарядом есть $1/(i\omega)$, поскольку заряд есть интеграл от тока. Таким образом, передаточная функция, связывающая заряд на выходе с напряжением на входе, имеет вид

$$A(\omega) = \frac{C}{1 + iRC}. \quad (180)$$

Спектральная функция флуктуирующего заряда $G_q(\omega)$ связана с (постоянной) спектральной функцией флуктуирующего напряжения G_V соотношением $G_q = |A(\omega)|^2 G_V$. Для среднего квадрата заряда получим

$$\langle q^2 \rangle = \int_0^\infty G_q(\omega) d\omega = \frac{G_V}{R^2} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2 + (1/(RC))^2} = \frac{\pi C}{2R} G_V. \quad (181)$$

Пользуясь принципом равнораспределения энергии, получим также $\langle q^2 \rangle / C = kT$. Сравнивая эти выражения, получим (утверждение теоремы Найквиста)

$$G_V = \frac{2}{\pi} RkT. \quad (182)$$

Приведем для полноты выражение для корреляционной функции зарядов:

$$\langle q(0)q(t) \rangle = 2CkTe^{-\frac{|t|}{RC}}. \quad (183)$$

Настоящее пособие было подготовлено на основе лекций, прочитанных Глебом Коткиным в 1996 году в Новосибирском госуниверситете, с использованием литературы, указанной ниже.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995.
- [2] Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
- [3] Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики. М.: ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
- [4] Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976.
- [5] Ландсберг П.Т. Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Мир, 1974.
- [6] Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.

Оглавление

1 Введение. Задачи статистической физики	3	16 Конденсация Бозе-Эйнштейна	22
2 Микроканоническое распределение. Энтропия и температура	4	17 Полупроводники	26
3 Двухуровневая система	6	18 Неидеальные газы	29
4 Распределения Максвелла и Больцмана	7	19 Уравнение Ван-дер-Ваальса	30
5 Критерий невырожденности системы	8	20 Фазовые переходы	33
6 Функция распределения невырожденного газа. Химический потенциал	9	21 Теория Ландау фазовых переходов второго рода	36
7 Квантовые газы. Распределения Ферми - Дирака и Бозе - Эйнштейна	10	22 Свободная энергия как функция параметра порядка	37
8 Статистическая сумма	11	23 Флуктуации	38
9 Парадокс Гиббса	12	24 Флуктуации термодинамических величин	39
10 Парамагнетизм Паули. Получение сверхнизких температур	13	25 Флуктуации плотности числа частиц	41
11 Идеальный ферми-газ	15	26 Рассеяние света	42
12 Вычисление интеграла $f(\varepsilon)$	16	27 Броуновское движение. Формула Эйнштейна	43
13 Теплоемкость вырожденного электронного газа. Проявления его в природе	17	28 Корреляционная функция скоростей и случайных сил	44
14 Газ фотонов	18	29 Спектральное разложение флуктуаций	46
15 Теплоемкость кристаллической решетки	21	30 Передаточная функция. Теорема Найквиста	47

Получено 7 июля 2003 г.

309
Учебное издание

Э. А. Кураев, В. В. Красильников, Р. В. Кубликов, А. А. Ракитянский

Статистическая физика

Редактор *А. Н. Шабашова*

Корректор *Е. В. Сабеева*

Получено 07.07.2003 г. Подписано в печать 24.10.2003.
Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,12. Уч.-изд. л. 2,77. Тираж 200 экз.
Заказ № 54153.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/