

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РФ И НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет
кафедра теоретической физики

А.А. Кожевников

**Введение в физику твердого тела для
студентов отделения информатики.**

Часть II. Основы статистической физики.

(учебное пособие)

НОВОСИБИРСК – 2012

Учебное пособие представляет собой лекционный материал к второй части обязательного курса «Введение в физику твердого тела». В нем излагаются основы статистической физики в их приложении к некоторым задачам физики твердого тела. Наряду со стандартными положениями статистической физики в пособие включены новые разделы, в которых дан обзор ряда недавних ярких достижений современной физики и информатики, являющихся иллюстрацией основного материала. Часть нового материала преподносится в виде задач, являющихся адаптацией статей из серьезных научных журналов. Пособие предназначено для студентов третьего курса отделения информатики физического факультета НГУ и служит основой для последующего изучения курсов «Физические основы микроэлектроники» и «Физические основы информационных технологий». Вместе с тем некоторые его разделы могут быть интересны и полезны студентам физического отделения физического факультета и факультета информационных технологий.

Учебное пособие подготовлено в рамках реализации Программы развития НИУ – НГУ на 2009-2018 г.г.

рецензент д.ф.-м.н. В.М. Катков

© Новосибирский государственный университет, 2012
© А.А. Кожевников, 2012

Оглавление

Предисловие	6
1. Основные термодинамические соотношения	8
1. Термодинамические потенциалы	8
2. Зависимость от числа частиц	12
3. Равновесие при разных внешних условиях	13
4. Термодинамические соотношения для диэлектриков	15
5. Термодинамика магнетиков	16
6. Кое-что о термодинамике черных дыр	18
7. Задачи	20
2. Статистическое описание макросистем	21
1. Микро- и макро-состояния	21
2. Теорема Лиувилля	25
3. Микроканоническое распределение	28
4. Метод наиболее вероятного распределения	31
5. Система частиц со спином $1/2$	32
6. Энтропия в информатике	34
7. Задачи	37
3. Основные статистические распределения	39
1. Каноническое распределение	39
2. Большое каноническое распределение	42
3. Изобарическое распределение	43
4. Вычисление термодинамических функций в ансамблях	45
4.1. Микроканоническое распределение	46
4.2. Каноническое распределение	46
4.3. Большое каноническое распределение	48
4.4. Изобарическое распределение	48
5. Задачи	49
4. Классический идеальный газ	51
1. Распределение Максвелла – Больцмана	51
2. Распределение частиц по скоростям	53
3. Распределение по координатам	57

4. Теплоемкость в классическом пределе	59
5. Газ двухатомных молекул	61
6. Химическое равновесие и реакции	67
7. Задачи	69
5. Идеальный ферми-газ	71
1. Квантовые состояния частиц в конечном объеме	71
2. Распределение Ферми – Дирака	73
3. Приближение сильной связи	79
4. Приближение слабой связи	84
5. Модель «желе». Экранирование и роль кулоновских эффектов	88
6. Энергетический спектр полупроводников	89
7. Задачи	92
6. Идеальный бозе-газ	95
1. Функция распределения идеального бозе-газа	95
2. Фотоны в тепловом равновесии	96
3. Конденсация Бозе – Эйнштейна	100
4. Задачи	104
7. Кристаллическая решетка и ее колебания	108
1. Кубические решетки	108
2. Рассеяние как метод определения структуры кристаллов	110
3. Колебания атомов в кристаллах. Классическое описание.	112
4. Квантование колебаний линейной цепочки. Фононы	115
5. Экспериментальное изучение спектра возбуждений	119
6. Теплоемкость кристаллической решетки	121
7. Тепловое расширение кристаллов в модели Дебая	125
8. Задачи	127
8. Флуктуации и броуновское движение	129
1. Термодинамические флуктуации	129
2. Броуновское движение и уравнение Ланжевена	133
3. Корреляция флуктуаций во времени	138
4. Флуктуации в электрических цепях	140
5. Задачи	142

9. Неидеальные системы	144
1. Статсумма слабо неидеального газа	144
2. Уравнение состояния ван-дер-Ваальса	147
3. Фазовые переходы первого рода	149
4. Задачи	149
10. Магнетизм вещества	151
1. Магнетизм – квантовое явление	151
2. Спиновый парамагнетизм	153
3. Парамагнетизм вырожденного электронного газа	154
4. Диамагнетизм невырожденного электронного газа	155
5. Квантовый целочисленный эффект Холла	156
6. Физическая картина ферромагнетизма	158
7. Теория Кюри – Вейса	160
8. Задачи	162
11. Фазовые переходы второго рода	163
1. Скачок теплоемкости при переходе в ферромагнитное состояние	163
2. Фазовые переходы второго рода и теория Ландау	164
3. Неоднородное упорядочение в теории Ландау	166
4. Задачи.	168
12. Кинетические явления	170
1. Уравнение Больцмана	170
2. Рассеяние на примесях	174
3. Электропроводность электронного газа	177
4. Термоэлектрические эффекты	179
5. Вязкость	184
6. Задачи	186
Литература	187

Предисловие

Учебное пособие представляет собой лекционный материал по второй части курса «Введение в физику твердого тела» и посвящено изложению основ статистической физики для студентов отделения информатики физического факультета НГУ. Наряду со стандартным материалом, необходимым для последующего изучения физических основ микроэлектроники и информационных технологий, в пособии содержится материал о новых достижениях в фундаментальной физике конденсированного состояния и других областях. Разумеется, не весь излагаемый материал обязательно должен разбираться на лекциях, семинарских занятиях или быть предметом месячных заданий. Некоторая избыточность объясняется необходимостью варьировать изложение в зависимости от интересов и уровня студентов.

Для того чтобы методически подчеркнуть единство состоящего из двух частей курса, первая часть которого посвящена изложению основ нерелятивистской квантовой механики, в основу изложения принципов статистической физики была положена важная квантовомеханическая величина, называемая *плотностью энергетических уровней* системы. Логарифм этой величины есть статистическая энтропия замкнутой макроскопической системы, у которой фиксирована полная энергия и число частиц. Отсюда естественно возникает понятие *микрoканонического ансамбля* и соответствующего ему распределения вероятностей, называемого микрoканоническим распределением. При отказе от фиксации полной энергии, но при сохранении полного числа частиц в системе вводится понятие *канонического ансамбля* и соответствующего ему канонического распределения. Наконец, допустив еще и изменение полного числа частиц в макроскопической системе вводится понятие *большого канонического ансамбля* и соответствующего ему распределения вероятностей.

В конце каждой главы имеются задачи, которые по уровню сложности можно грубо разбить на три класса. Во-первых, это упражнения, имеющие целью дополнить выкладки, опущенные в основном материале и тем самым побудить потенциального читателя к активному освоению текста с бумагой и карандашом в руках. Второй класс состоит из задач, часть которых уже в течение многих лет предлагалась при изу-

чении статистической физики в НГУ в виде материала к семинарским занятиям и для самостоятельного решения. Наконец, к третьему классу можно отнести задачи, являющиеся адаптацией исследовательских статей из серьезных физических журналов типа Physical Review Letters, Reviews of Modern Physics, Physical Review, Nature. Они более трудны, но вместе с тем их решение поможет быстрее привести студентов к осознанию тех реальных и актуальных проблем, которые занимают исследователей в лабораториях по всему миру.

Глава 1

Основные термодинамические соотношения

В этой части курса будет рассмотрена теория, позволяющая описывать поведение огромного, $N \sim 10^{23}$, числа частиц. По существу, вам уже известен один из подходов к описанию макроскопически больших систем. Речь идет о термодинамике. Эта наука основана на допущении того, что для системы в состоянии *теплового равновесия* нет необходимости детально следить за поведением каждой из частиц. (Состоянием теплового равновесия называется состояние, в которое рано или поздно приходит каждая макроскопическая система, если ее предоставить самой себе. Время достижения такого состояния называется временем релаксации τ_{relax} . У сложных систем может быть несколько времен релаксации, и тогда под τ_{relax} понимается наибольшее из них.) После достижения состояния теплового равновесия макроскопическую систему можно характеризовать относительно небольшим числом параметров, таких, как, например, объем V , давление P , температура T , магнитный момент единицы объема M и т.д. Поскольку основные положения термодинамики были рассмотрены в отдельном курсе, ограничимся здесь напоминанием основных соотношений этой дисциплины, необходимых при изложении основ статистической физики. Регулярное изложение основ термодинамики содержится в книгах [1, 8].

1. Термодинамические потенциалы

Введем в рассмотрение два «прибора». Назовем их *термостат* и *адиабат*. Интуитивный смысл первого прибора ясен: это тело, находящееся в состоянии теплового равновесия и имеющее настолько большие размеры, что обратным влиянием помещенной в него исследуемой системы можно пренебречь. В качестве исследуемой системы возьмем газ, помещенный в сосуд с поршнем. Наполним вначале термостат льдом и рассмотрим опыт, в котором измеряется зависимость давления от объема. Построим соответствующую кривую и пометим ее значением параметра τ_1 , называемого *условной температурой*. Проведем такой же эксперимент, наполнив термостат талой водой, а затем кипятком. По-

лучим целое семейство кривых (изотерм), непрерывно зависящих от параметра τ . Они показаны на рис. 1.1.

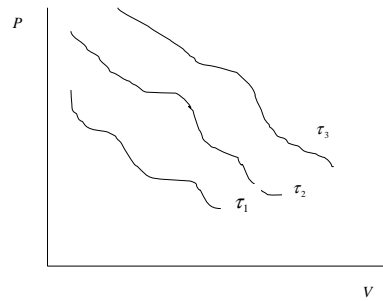


Рис. 1.1.
Семейство изотерм на PV -плоскости.

По смыслу измерения τ есть функция состояния системы, которая остается постоянной для процессов в термостате.

Под *адиабатом* подразумевается сосуд с поршнем, сделанным из теплоизолирующего материала. Поместим сосуд в термостат с некоторой условной температурой и, подождав достаточное для установления равновесия время (ясно, что для этого временно необходимо нарушить теплоизоляцию), теплоизолируем его

и проведем измерение зависимости давления P от объема V . Прделаем эту процедуру при других условных температурах. Получим целое семейство кривых (адиабат) на рис. 1.2, непрерывно зависящих от параметра σ , называемого *условной энтропией*. По смыслу измерения σ есть функция состояния системы, которая остается постоянной для процессов в адиабате.

Экспериментальный факт состоит в том, что изотермы при разных τ и адиабаты при разных σ не пересекаются. Поэтому $\tau\sigma$ -плоскость ничем не хуже PV -плоскости для представления результатов термодинамических измерений. Формально это можно выразить в утверждении, что якобиан преобразования от одной пары переменных к другой отличен от нуля:

$$\frac{\partial(\tau, \sigma)}{\partial(P, V)} \neq 0.$$

Начиная с этого момента введем *абсолютную температуру* T и *абсолютную энтропию* S с помощью условия нормировки

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (1.1)$$

Одним из основных понятий термодинамики является работа A . Бесконечно малый элемент этой величины определяется как

$$\delta A = PdV, \quad (1.2)$$

где значок δ указывает на то, что работа не является полным дифференциалом. Другими словами, полная работа

$$A = \int PdV \quad (1.3)$$

зависит от процесса (пути). Работа считается положительной, если она производится системой над внешними телами. В механике работа производится за счет убыли энергии системы. По аналогии с этим в термодинамике можно сказать, что в адиабатическом процессе работа совершается за счет убыли энергии E (адиабатического потенциала), а работа в изотермическом процессе совершается за счет убыли свободной энергии F , и написать

$$(\delta A)_S = -dE, \quad (\delta A)_T = -dF, \quad (1.4)$$

где индексы S и T явно указывают на характер процесса. Важно, что величины в правых частях (1.4) являются полными дифференциалами термодинамических потенциалов E и F . В отличие от работы, термодинамические потенциалы есть функции состояния, не зависящие от процесса.

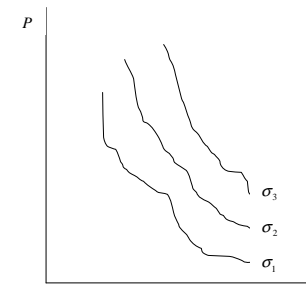


Рис. 1.2.
Семейство адиабат на PV -плоскости.

Пусть адиабатичность нарушается за счет *квазистатического* подвода тепла. Так называется достаточно медленный процесс, в котором на каждом этапе сохраняется равновесие. Тогда $dS \neq 0$ ^{1.1} С учетом (1.2) и первого соотношения (1.4) можно записать дифференциал энергии в виде

$$dE = \alpha dS - PdV.$$

Функцию α найдем из условия, что энергия является полным дифференциалом: $-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_S$. Пред-

ставив частную производную в виде якобиана получим, что $\frac{\partial(-P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(V, S)}$. С учетом (1.1) приходим к уравнению $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_S = 1$. Его решение $\alpha \equiv \alpha(T, S) = T + \varphi(S)$ содержит произвольную функцию энтропии. Обычное соглашение есть $\varphi(S) = 0$.

^{1.1}Энтропия может расти и в теплоизолированной системе, если в ней идут процессы установления равновесия.

Во втором случае, действуя аналогично, учтем нарушение изотермичности $dT \neq 0$. Тогда

$$dF = \beta dT - PdV,$$

где функция β находится из условия, что свободная энергия F есть полный дифференциал: $-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_T$. В терминах якобианов получим $\frac{\partial(-P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(V, T)}$, откуда, с учетом (1.1), следует уравнение $\left(\frac{\partial \beta}{\partial S}\right)_T = -1$. Его решение $\beta \equiv \alpha(T, S) = -S + \psi(T)$ содержит произвольную функцию температуры, которую обычно полагают равной нулю: $\psi(T) = 0$.

Резюмируя сказанное выше, дифференциалы энергии E и свободной энергии F записываются в виде :

$$dE = TdS - PdV, \quad dF = -SdT - PdV, \quad (1.5)$$

откуда

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (1.6)$$

Видно, что $E \equiv E(S, V)$, $F \equiv F(T, V)$, т.е. для энергии своими переменными являются S и V , тогда как для свободной энергии свои переменные суть T и V . Справедливо соотношение

$$F = E - TS, \quad (1.7)$$

показывающее, что энергия и свободная энергия связаны преобразованием Лежандра. С помощью этого преобразования вводится другая пара термодинамических потенциалов $H \equiv H(S, P) = E + PV$ (энтальпия) и $\Phi \equiv \Phi(T, P) = F + PV$ (термодинамический потенциал Гиббса), $H = E + PV$, $\Phi = F + PV$. Их дифференциалы имеют вид:

$$dH = TdS + VdP, \quad d\Phi = -SdT + VdP, \quad (1.8)$$

откуда

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (1.9)$$

Теплоемкость системы определяется как количество тепла, необходимое для увеличения температуры на один градус, $C = \frac{\delta Q}{\delta T}$. Она зависит от того, при каких условиях тепло поглощается, $C \equiv C_X$, где индекс

X указывает на то, что поглощение тепла происходит при постоянном X . В частности, различаются теплоемкости при постоянном давлении C_V и объеме C_P :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (1.10)$$

2. Зависимость от числа частиц

Выше предполагалось, что число частиц в системе постоянно. Однако число частиц данного сорта может меняться, например, в химических реакциях. Для учета непостоянства числа частиц к правым частям всех дифференциалов (1.5) и (1.8) добавляется слагаемое μdN , где μ называется *химическим потенциалом*. Тогда все приведенные выше термодинамические потенциалы получают зависимость от числа частиц N .

Строгое определение химического потенциала таково:

$$\mu = E(N + 1) - E(N),$$

где $E(N)$ есть энергия N частиц. Иными словами, μ равен энергии, необходимой для увеличения числа частиц в системе на одну. При $N \gg 1$ имеем $\mu \approx \frac{\partial E}{\partial N}$. Согласно этому определению получаем, что

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P, T}. \quad (1.11)$$

В этой связи вводится еще один термодинамический потенциал, называемый Ω -потенциалом:

$$\begin{aligned} \Omega &\equiv \Omega(T, V, \mu) = F - \mu N, \\ d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu, \\ N &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} \end{aligned} \quad (1.12)$$

При учете взаимодействий между частицами зависимость от N величин E , F , H и Φ может быть сложной. Но некоторые выводы о характере такой зависимости можно сделать, приняв в расчет, что все указанные

термодинамические потенциалы и энтропия являются аддитивными величинами. Их численное значение увеличивается пропорционально числу частиц. Условия аддитивности записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} E(S, V, N) &= Ne \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right), \\ F(T, V, N) &= Nf \left(T, \frac{V}{N} \right), \\ H(S, P, N) &= Nh \left(\frac{S}{N}, P \right), \\ \Phi(T, P, N) &= N\varphi(T, P), \end{aligned} \quad (1.13)$$

где e , f , h и φ – произвольные функции. Используя (1.11) и последнее соотношение в (1.13) получаем

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P, T} = \varphi(P, T),$$

откуда

$$\Phi = N\mu, \quad d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP. \quad (1.14)$$

Поскольку $\Omega = F - \mu N = F - \Phi$, и $\Phi = F + PV$, то

$$\Omega = -PV. \quad (1.15)$$

Соотношение (1.15) позволит впоследствии получить уравнение состояния как для классических частиц, так и для систем бозонов и фермионов. Все сказанное выше о зависимости термодинамических переменных от числа частиц понадобится впоследствии при обсуждении химических реакций и фазовых превращений.

3. Равновесие при разных внешних условиях

Важным свойством термодинамических потенциалов является свойство их экстремальности при разных внешних условиях. Второе начало термодинамики утверждает, что энтропия замкнутой системы не убывает: $\Delta S \geq 0$. Рост энтропии обусловлен процессами установления равновесия. В состоянии равновесия энтропия достигает максимума. Пусть

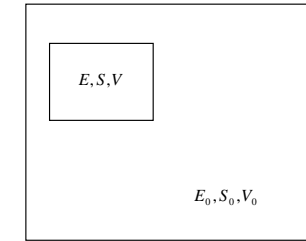


Рис. 1.3.

К выводу условий экстремальности термодинамических потенциалов.

наша система M имеет энергию E , энтропию S и объем V . Поместим ее внутри гораздо большей системы M_0 с энергией E_0 , энтропией S_0 и объемом V_0 . Полная система $M + M_0$ замкнута, поэтому $E + E_0 = const$, $V + V_0 = const$. См. рис. 1.3. Тогда $\Delta(E + E_0) = 0$, $\Delta(V + V_0) = 0$, откуда получаем:

$$\Delta E = -\Delta E_0 = -T_0\Delta S_0 + P_0\Delta V_0 = -T_0\Delta S_0 - P_0\Delta V.$$

Согласно второму началу термодинамики $\Delta S_0 \geq -\Delta S$, откуда следует неравенство

$$\Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V \leq 0.$$

Поскольку система M не может изменить температуру T_0 и давление P_0 системы M_0 , получаем окончательно

$$\Delta(E - T_0S + P_0V) \leq 0. \quad (1.16)$$

В состоянии равновесия $E - T_0S + P_0V = \text{minimum}$. Полагая энергию E функцией энтропии и объема можно показать, см. [5], что из этого условия следуют неравенства

$$C_V > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (1.17)$$

Системы, удовлетворяющие этим неравенствам, называются *термодинамически нормальными*. Рассмотрим два частных случая. Пусть система M имеет фиксированный объем $V = const$ и температуру $T = T_0$. Тогда из (1.16) следует, что $\Delta(E - TS) = \Delta F \leq 0$. При фиксированной температуре и объеме свободная энергия уменьшается и достигает минимума

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ 15

в состоянии равновесия. Если фиксированы температура $T = T_0$ и давление $P = P_0$, то $\Delta(E - TS + PV) = \Delta\Phi \leq 0$, т.е. минимума достигает термодинамический потенциал Гиббса. Именно с необходимостью фиксировать разные комбинации внешних условий связано изобилие термодинамических потенциалов.

4. Термодинамические соотношения для диэлектриков

При получении термодинамических соотношений для диэлектриков следует различать три поля. Это внешнее электрическое поле \mathbf{E}_0 , которое имеется и в отсутствие диэлектрика. Далее, есть среднее истинное электрическое поле \mathbf{E} , которое является суперпозицией внешнего поля и поля, созданного индуцированными зарядами. Поэтому \mathbf{E} не совпадает с \mathbf{E}_0 . Например, нейтральный диэлектрический шар в однородном внешнем поле искажает его за счет наведенного поляризованного заряда. Наконец, есть вектор электрической индукции \mathbf{D} . Это искусственное поле, чьим источником являются внесенные заряды (если они есть). Учитывая сказанное выше, выберем самую простую геометрию задачи и рассмотрим плоский диэлектрик в плоском конденсаторе. Кроме того, пренебрежем изменением объема диэлектрика при включении электрического поля.

Энергия диэлектрика в присутствии поля изменяется за счет работы внешнего источника - батареи и равна $\delta A = \phi dq$, где ϕ - потенциал конденсатора, dq - заряд, переносимый с одной пластины на другую. Поскольку

$$\phi = |\mathbf{E}|l,$$

аг

$$q = \sigma\Sigma = \frac{\Sigma D}{4\pi},$$

где Σ - площадь пластин, l - расстояние между ними, то приращение работы внешнего источника по зарядке конденсатора записывается в виде:

$$\delta A = \frac{V}{4\pi} \mathbf{E} \delta \mathbf{D},$$

где $V = \Sigma l$ - объем конденсатора. Тогда основное термодинамическое соотношение для диэлектриков, с учетом векторного характера напря-

16 Глава 1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

женности и индукции, запишется в виде:

$$dE = TdS + \int \frac{dV}{4\pi} \mathbf{E} \delta \mathbf{D}. \quad (1.18)$$

Замена множителя V интегрированием по объему учитывает возможные неоднородности в распределении полей. Следовательно, энергия есть функция энтропии и электрической индукции: $E \equiv E(S, \mathbf{D})$. В термодинамике диэлектриков полагается, что (1.18) справедливо для любой геометрии, а не только плоской.

Работа внешнего источника тратится как на создание поляризации, так и на создание электрического поля \mathbf{E}_0 . Найдем дифференциал энергии самого диэлектрика $E_{\text{diel}} = E - \frac{V}{8\pi} \mathbf{E}_0^2$:

$$\begin{aligned} dE_{\text{diel}} &= TdS + \int \frac{dV}{4\pi} (\mathbf{E} \delta \mathbf{D} - \mathbf{E}_0 \delta \mathbf{E}_0) \equiv TdS + \int \frac{dV}{4\pi} [\mathbf{E} \delta (\mathbf{D} - \mathbf{E}_0) + \\ &(\mathbf{D} - \mathbf{E}_0 - \mathbf{D}) \delta \mathbf{E}_0] = TdS + \int \frac{dV}{4\pi} (\mathbf{E} - \mathbf{D}) \delta \mathbf{E}_0 = TdS + \\ &\int dV \mathbf{P} \delta \mathbf{E}_0, \end{aligned} \quad (1.19)$$

где

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{D} - \mathbf{E})$$

есть электрический дипольный момент единицы объема диэлектрика. Учтено, что в отсутствие свободных зарядов на диэлектрике источником полей \mathbf{E}_0 и \mathbf{D} являются заряды на пластинах конденсатора. Замечательно, что E_{diel} является функцией энтропии и внешнего поля \mathbf{E}_0 , не искаженного наведенной поляризацией.

5. Термодинамика магнетиков

При получении термодинамических соотношений для магнетиков нужно найти изменение энергии вследствие намагничивания. Поскольку сила Лоренца перпендикулярна перемещению, само магнитное поле работы не совершает. Работа совершается вихревым электрическим полем, которое возникает за счет переменного магнитного поля. Приращение работы внешних источников имеет вид:

$$\delta A = - \int \mathbf{j} \mathbf{E} dV \delta t. \quad (1.20)$$

Примем во внимание уравнения Максвелла в приближении, когда током смещения можно пренебречь:

$$\begin{aligned}\operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}.\end{aligned}\quad (1.21)$$

Выражая \mathbf{j} из второго уравнения (1.21) и учитывая равенство $\mathbf{E}\operatorname{rot}\mathbf{H} = -\nabla[\mathbf{E} \times \mathbf{H}] + \mathbf{H}\operatorname{rot}\mathbf{E}$, получим из (1.20):

$$\delta A = \frac{c}{4\pi} \int [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] \delta t d\Sigma + \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \delta \mathbf{B} dV.$$

Первый интеграл по поверхности Σ обращается в нуль. Поэтому для приращения энергии E и свободной энергии F при включении магнитного поля в присутствии магнетика получим выражения

$$\begin{aligned}\delta E &= TdS + \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \delta \mathbf{B} dV, \\ \delta F &= -SdT + \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \delta \mathbf{B} dV.\end{aligned}\quad (1.22)$$

Из (1.22) видно, что E, F есть функции магнитной индукции \mathbf{B} , т.е. усредненного истинного магнитного поля в магнетике. С помощью преобразования Лежандра можно перейти к новым термодинамическим потенциалам $\tilde{E} = E - \frac{1}{4\pi} \int dV \mathbf{H} \mathbf{B}$ и $\tilde{F} = F - \frac{1}{4\pi} \int dV \mathbf{H} \mathbf{B}$, которые являются функциями напряженности магнитного поля \mathbf{H} . Для приращения этих термодинамических потенциалов получаем:

$$\begin{aligned}\delta \tilde{E} &= TdS - \frac{1}{4\pi} \int \delta \mathbf{H} \mathbf{B} dV, \\ \delta \tilde{F} &= -SdT - \frac{1}{4\pi} \int \delta \mathbf{H} \mathbf{B} dV.\end{aligned}\quad (1.23)$$

Аналогично тому, как было в случае диэлектриков, найдем истинную энергию магнетика E_{magnetic} или F_{magnetic} , вычитая из \tilde{E} или \tilde{F} энергию внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 , которое есть и в отсутствие магнетика. Поскольку в пустом пространстве $\mathbf{H} = \mathbf{B} = \mathbf{B}_0$, то

$$\tilde{E}_{\text{field}} = -\frac{1}{8\pi} \int dV \mathbf{B}_0^2,$$

аналогично для \tilde{F}_{field} . Это выражение получается интегрированием (1.23) по \mathbf{B}_0 . В результате для $\delta E_{\text{magnetic}}$ находим:

$$\begin{aligned}\delta E_{\text{magnetic}} &= TdS - \frac{1}{4\pi} \int dV [\mathbf{B} \delta \mathbf{H} - \mathbf{B}_0 \delta \mathbf{B}_0] = TdS - \\ &\frac{1}{4\pi} \int dV [\mathbf{B} \delta (\mathbf{H} - \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_0) + (\mathbf{H} - \mathbf{B}_0 + \mathbf{H}) \delta \mathbf{B}_0] = \\ &TdS - \frac{1}{4\pi} \int dV (\mathbf{B} - \mathbf{H}) \delta \mathbf{B}_0 = TdS - \\ &- \int dV \mathbf{M} \delta \mathbf{B}_0.\end{aligned}\quad (1.24)$$

При выводе было учтено, что поля \mathbf{B}_0 и \mathbf{H} удовлетворяют одинаковым уравнениям, $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$ а \mathbf{M} есть магнитный момент единицы объема. Заметим, что $\mathbf{M}_{\text{tot}} = \int \mathbf{M} dV$ — полный магнитный момент образца, поэтому в случае однородного внешнего поля выражение (1.24) принимает вид:

$$dE_{\text{magnetic}} = TdS - \mathbf{M}_{\text{tot}} d\mathbf{B}_0.\quad (1.25)$$

Отсюда находим полезные соотношения, которые понадобятся в дальнейшем:

$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = - \left(\frac{\partial E_{\text{magnetic}}}{\partial \mathbf{B}_0} \right)_S = - \left(\frac{\partial F_{\text{magnetic}}}{\partial \mathbf{B}_0} \right)_T.\quad (1.26)$$

В режиме слабых полей зависимость магнитного момента единицы объема от напряженности магнитного поля линейна: $\mathbf{M} = \chi \mathbf{B}_0$, а коэффициент пропорциональности χ называется *магнитной восприимчивостью*.

6. Кое-что о термодинамике черных дыр

Немного отступим от основной линии изложения и заметим, что термодинамические соотношения могут быть применены совсем в другом контексте. Современная теория гравитации — *общая теория относительности* (ОТО) предсказывает существование *черных дыр* (ч.д.), т.е. астрофизических объектов, сжатых до радиуса меньшего, чем *гравитационный радиус*

$$r_g = \frac{2GM}{c^2}.$$

Их поле тяготения настолько велико, что свет, испущенный с радиуса $r = r_g$, не может уйти на бесконечность. Сферическая (при отсутствии вращения) поверхность с таким радиусом называется горизонтом событий.

Существование таких объектов находится в кажущемся противоречии со вторым началом термодинамики. Действительно, тело с конечной энтропией, сброшенное в черную дыру, с точки зрения удаленного наблюдателя унесет энтропию из наблюдаемой вселенной. Однако оказалось, что противоречия можно избежать. В рамках ОТО было строго доказано, что площадь поверхности

$$A = 4\pi r_g^2 = \frac{16\pi G^2}{c^4} M^2 \propto M^2$$

горизонта событий не убывает ни при каких превращениях черных дыр. Например, ч.д. массы M не может развалиться на две ч.д. с массами M_1 и M_2 , поскольку $M_1^2 + M_2^2 < M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 = (M_1 + M_2)^2$, тогда как слияние их возможно. В этом отношении площадь горизонта событий очень напоминает основное свойство энтропии, поэтому отмеченное утверждение иногда называют вторым законом динамики черных дыр. В 1972 г. Д. Бекенштейн предложил отождествить площадь поверхности горизонта событий с энтропией: $S = \gamma A$. Отмеченный парадокс разрешался тем, что упавшее в ч.д. тело увеличивало ее массу и, следовательно, энтропию.

Но тогда с необходимостью возникает вопрос о смысле температуры в выражении $d(Mc^2) = T_{\text{ВН}} dS$ (ВН от английского *black hole* – черная дыра). С помощью приведенных выражений можно вычислить, что

$$k_0 T_{\text{ВН}} = \frac{c^6}{32\pi M G^2 \gamma},$$

где k_0 – постоянная Больцмана. Оказалось, что в рамках классической физики невозможно дать интерпретацию температуры черной дыры и вычислить неизвестную постоянную γ . Решение было найдено в 1974 английским физиком С. Хокингом, который теоретически открыл процесс квантового рождения частиц черной дырой. Распределение по энергиям испущенных частиц оказалось таким же, как для излучения абсолютно черного тела с температурой

$$T_{\text{ВН}} = \frac{\hbar c^3}{8\pi k_0 G M}.$$

Тем самым было найдено, что $\gamma = \frac{c^3}{4G\hbar}$, га энтропия черной дыры равна

$$S_{\text{ВН}} = \frac{4\pi G M^2}{\hbar c}. \quad (1.27)$$

Для ч.д. с массой порядка солнечной оценка дает $S_{\text{ВН}} \sim 10^{77}$. Для ч.д. с массой порядка 10^9 , которые, по-видимому, отвечают за огромное энерговыделение в центральных областях галактик, $S_{\text{ВН}} \sim 10^{95}$.

7. Задачи

1. Найти внутреннюю энергию, свободную энергию, потенциал Гиббса и энтропию для неидеального газа с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса $(P + aN^2/V^2)(V - bN) = NT$. Зависимость теплоемкости от температуры $C_V(T)$ считать известной функцией.
2. Найти показатель адиабаты на VT - и PV -плоскости для термодинамической системы с уравнением состояния $PV = wE$. *Примечание.* Для нерелятивистских частиц $w = 2/3$; для безмассовых частиц $w = 1/3$; для темной энергии, вызывающей ускоренное расширение Вселенной, $-1 < w < -1/3$.
3. Диэлектрическая восприимчивость диэлектрика χ_E определяется согласно выражению $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$. Считая, что зависимость этой величины от температуры известна, $\chi_E \equiv \chi_E(T)$, получить выражение для разности теплоемкостей $C_E - C_P$.
4. Получить выражение для изменения температуры диэлектрика при адиабатическом включении электрического поля.
5. Вычислить коэффициент Джоуля – Томпсона

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = [T(\partial V/\partial T)_P - V]/C_P,$$

который дает изменение температуры газа при постоянной энтальпии в процессе проталкивания поршнем через пористую перегородку для идеального газа и для газа с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса.

Глава 2

Статистическое описание макросистем

1. Микро- и макро-состояния

Будем называть *макроскопическими системами* системы, составленные из макроскопически большого, $N \gg 1$ числа частиц. Типичные значения: $N = (1 - 10) \times 10^{23}$. Очевидно, что детальное описание таких систем на основе задания состояния каждой из взаимодействующих частиц и рассмотрение их эволюции невозможно. Не хватит никаких, даже самых мощных, вычислительных ресурсов. Вместо этого ограничиваются тем, что вводят небольшое число макроскопических параметров, таких, как полная энергия, давление, температура и т.д. Если значения этих параметров заданы, то задано *макроскопическое* состояние системы (для краткости, макросостояние). Данному макроскопическому состоянию отвечает огромное число *микроскопических* состояний (для краткости, микросостояний). В этом месте уже необходимо указать, классическая или квантовая механика используется для описания динамики макросистем. С точки зрения введения основных статистических понятий идейно более простым является квантовый подход, в котором для пространственно-ограниченной системы возможны лишь дискретные уровни энергии, а множество возможных состояний является счетным. Вместе с тем в ряде ситуаций, например, при учете поступательного движения в макроскопическом объеме можно работать и в рамках классической физики. Поэтому ниже будут приведены также и классические выражения для основных статистических величин.

Пример: рассмотрим N невзаимодействующих частиц в ящике с непроницаемыми стенками $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$, $0 \leq z \leq L_z$. Уровни

энергии такой системы даются выражением

$$E_{n_{x1}, n_{y1}, n_{z1}; n_{x2}, n_{y2}, n_{z2} \dots} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{L_x^2} (n_{x1}^2 + n_{x2}^2 + \dots) + \frac{1}{L_y^2} (n_{y1}^2 + n_{y2}^2 + \dots) + \frac{1}{L_z^2} (n_{z1}^2 + n_{z2}^2 + \dots) \right], \quad (2.1)$$

где $1 \leq n_{ia} < \infty$, ($i = x, y, z$, $a = 1 \dots N$) натуральные числа. Микроскопическое состояние в этом примере задано набором $3N$ квантовых чисел. Далее для краткости набор квантовых чисел, характеризующих систему, будем обозначать символом n . Квант энергии здесь задан числом $\epsilon_0 \sim \hbar^2/mL^2$. Для атома водорода в ящике с линейным размером $L \sim 1$ см получаем $\epsilon_0 \sim 10^{-30}$ эрг. Макросостояние характеризуется полной энергией E . Если $E \sim 1$ эрг, то $E/\epsilon_0 \sim 10^{30}$. Из (2.1) видно, что имеется огромное число квантовых состояний, характеризуемых набором квантовых чисел n , имеющих одинаковую энергию E . Такая ситуация называется вырождением. Кратность вырождения уровней энергии макросистемы чрезвычайно велика. В рассматриваемом примере она равна кубу числа способов, которыми число $\sim 10^{30}$ может быть представлено в виде суммы квадратов примерно 10^{23} целых чисел. Введем важнейшую величину $\Omega_0(E)$, называемую числом состояний с данной энергией E . В квантовом случае она совпадает с кратностью вырождения. Ограничимся для простоты случаем одного пространственного измерения. Тогда для кратности вырождения можно написать выражение

$$\Omega_0(E) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N=1}^{\infty} \delta_{[E/\epsilon_0], \sum_{a=1}^N n_a^2}, \quad (2.2)$$

где $\epsilon_0 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL_x^2)$,

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m, \end{cases}$$

$[x]$ обозначает целую часть числа x . Для других систем $\Omega_0(E)$ вычисляется по-другому. В принципе, для суммы (2.2) можно получить асимптотическое выражение, справедливое при $N \gg 1$.

Однако есть и более простой путь. Реально точность измерения энергии δE конечна, а квант энергии ϵ_0 ничтожно мал. Поэтому для макроскопической системы в интервале δE имеется очень большое число

уровней. Тогда вместо кратности вырождения более удобно вычислить величину $\Gamma_0(E)$, равную числу состояний с энергией, меньшей чем E :

$$\Gamma_0(E) = \sum_n \theta(E - E_n), \quad (2.3)$$

где θ обозначает ступенчатую функцию Хэвисайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x \leq 0. \end{cases} \quad (2.4)$$

$\Gamma_0(E)$ можно представить как интеграл по энергии от плотности энергетических уровней $\Gamma(E)$: $\Gamma_0(E) = \int \Gamma(E) dE$, где

$$\Gamma(E) = \frac{d\Gamma_0(E)}{dE} = \sum_n \delta(E - E_n). \quad (2.5)$$

Тогда число состояний в интервале δE запишется как

$$\delta\Gamma_0(E) = \Gamma(E)\delta E. \quad (2.6)$$

Удобство введенных величин состоит в том, что для макроскопически большого числа частиц $N \gg 1$ справедлива асимптотическая оценка $\Gamma_0(E) \sim \delta\Gamma_0(E)$, т.е. число состояний в слое произвольной ширины $\delta E \leq E$ около энергии E приближенно равно числу состояний с энергией меньшей чем E . Зная выражение для $\Gamma(E)$ можно свести многократное суммирование по квантовым состояниям к интегрированию по полной энергии с помощью выражения

$$\sum_n Y(E_n) = \int dE \Gamma(E) Y(E), \quad (2.7)$$

в котором Y есть произвольная достаточно гладкая функция энергии.

Вычислим $\Gamma_0(E)$ для идеального газа в ящике с непроницаемыми стенками. Уровни энергии этой системы даются выражением (2.1). Поскольку уровни расположены густо, суммирование в (2.3) можно заменить интегрированием:

$$\begin{aligned} \Gamma_0(E) &\approx \int_0^\infty \prod_{a=1}^N d^3 n_a \theta \left[E - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \sum_{a=1}^N \left(\frac{n_{xa}^2}{L_x^2} + \frac{n_{ya}^2}{L_y^2} + \frac{n_{za}^2}{L_z^2} \right) \right] \\ &= \left(\frac{L_x L_y L_z}{8} \right)^N \int_{-\infty}^\infty \prod_{a=1}^N d^3 \tilde{n}_a \theta \left[E - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{a=1}^N (\tilde{n}_{xa}^2 + \tilde{n}_{ya}^2 + \tilde{n}_{za}^2) \right], \end{aligned} \quad (2.8)$$

$d^3 n_a = dn_{xa} dn_{ya} dn_{za}$. С точностью до множителя $(L_x L_y L_z / 8)^N = (V/8)^N$ записанный интеграл есть объем $3N$ -мерного шара радиуса $\frac{\sqrt{2mE}}{\pi \hbar}$. Формула для вычисления объема n -мерного шара радиуса R имеет вид:

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n \quad (2.9)$$

[не путать здесь Γ -функцию с плотностью энергетических уровней $\Gamma(E)$!]. Действительно, по размерности можно сразу написать $V_n(R) = C_n R^n$.

Тогда

$$\int_0^\infty e^{-r^2} dV_n(r) = \int_{-\infty}^\infty \prod_{a=1}^n dx_a \exp(-\sum_{a=1}^n x_a^2) = \pi^{n/2}.$$

Поскольку $dV_n = C_n r^{n-1} dr$, левая часть последнего соотношения равна

$$C_n \frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = C_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right),$$

откуда находим

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}.$$

В результате число состояний с энергией меньше чем E для идеального газа в ящике с непроницаемыми стенками равно

$$\Gamma_0(E) \approx \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left[\frac{(2mE)^{3/2} V}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N. \quad (2.10)$$

Во всех случаях, рассматриваемых в статистической физике, можно пренебречь числами порядка единицы по сравнению с $N \sim 10^{23}$. Как видно из (2.6) и (2.10), число состояний в интервале δE около энергии E экспоненциально велико по числу частиц N . Выражения (2.3) или (2.6) иногда называют статистическим весом (кратко, статвесом) системы.

Невозможность детального микроскопического описания макросистем означает, что требуется *вероятностный подход*. Для этого вводится понятие *статистического ансамбля*. Под ним понимается очень большое число $\mathcal{N}_0 \gg 1$ копий термодинамической системы, находящихся в одинаковых внешних условиях. Вероятность w_n реализации данного квантового состояния n определяется как отношение числа копий \mathcal{N}_n , в которых система занимает это состояние, к полному числу копий \mathcal{N}_0 в ансамбле:

$$w_n = \frac{\mathcal{N}_n}{\mathcal{N}_0}. \quad (2.11)$$

Явное выражение для вероятности называется *функцией распределения*. Для нахождения среднего значения физической величины A , представленной квантовомеханическим оператором \hat{A} , сначала вычисляется среднее значение $\langle n|A|n \rangle$ в состоянии n , а затем проводится усреднение по статистическому ансамблю с функцией распределения (2.11):

$$\langle A \rangle_{\text{ensemble}} = \sum_n \langle n|A|n \rangle w_n. \quad (2.12)$$

Основная задача статистической физики состоит в том, чтобы дать явное выражение для вероятности реализации квантового состояния w_n в случае различных ансамблей.

2. Теорема Лиувилля

Исторически основные принципы статистического подхода к исследованию макросистем возникли в рамках классической физики, в которой сколь угодно точно заданы одновременно координата и импульс частицы. Основой введения статистических понятий в этом случае является *фазовое пространство*. Оно возникает в гамильтоновом подходе к механике. Система из N взаимодействующих частиц в этом подходе характеризуется заданием $6N$ переменных (p, q) , называемых обобщенными координатами и импульсами. В качестве таких переменных можно взять декартовы координаты \mathbf{r}_i и импульсы \mathbf{p}_i :

$$(p, q) = (r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N).$$

Фазовым пространством тогда называется непрерывный набор пар $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$. Динамика системы описывается уравнениями Гамильтона:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $H \equiv H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ обозначает функцию Гамильтона (гамильтониан) системы. Гамильтониан есть энергия системы, выраженная через обобщенные координаты и импульсы частиц. Элемент объема фазового пространства записывается как $\prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i$.

Состояние системы из N частиц изображается точкой в фазовом пространстве. Эволюция системы во времени дается решением уравнений Гамильтона и может представлять довольно сложную траекторию в фазовом пространстве. Если взять дискретные моменты времени t_1, t_2, \dots , совокупность состояний системы в эти моменты будет представлена набором точек фазового пространства A_1, A_2, \dots . Пользуясь введенным выше понятием ансамбля можно не следить за эволюцией системы во времени. Для этого берем мгновенные снимки системы в указанные моменты времени. Измерив координаты и импульсы для каждого из снимков, строим соответствующую точку в фазовом пространстве. Это и будет какая-то точка из указанного набора. Начиная с некоторого произвольного момента времени $t = 0$ совокупность изображающих точек A_1, A_2, \dots движется в фазовом пространстве в соответствии с уравнениями (2.13). Вероятность Δw того, что система находится в окрестности $\Delta p \Delta q = \prod_{i=1}^N \Delta p_{xi} \Delta p_{yi} \Delta p_{zi} \Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i$ точки (p, q) фазового пространства по определению выражается через функцию распределения $w_N(p, q)$ как $\Delta w = w_N(p, q) \Delta p \Delta q$. Функция $w_N(p, q)$ является классическим аналогом введенной выше функции распределения по квантовым состояниям w_n . (Индекс N у w указывает явно на то, что это функция распределения N частиц).

В классической физике суммирование по квантовым состояниям заменяется на интегрирование по фазовому объему, поэтому среднее по ансамблю значение физической величины $A(p, q)$ вычисляется через функцию распределения по формуле

$$\langle A \rangle_{\text{ensemble}} = \int w_N(p, q) A(p, q) d\Gamma.$$

С другой стороны, среднее значение $A(p, q)$ можно вычислять, в принципе, как среднее по времени по формуле

$$\langle A \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{T} \int_0^T dt A[p(t), q(t)].$$

Все еще не доказанное утверждение о том, что оба метода дают одинаковый ответ называется *эргодической гипотезой*.

Функцию $w_N(p, q)$ можно интерпретировать как плотность точек, изображающих состояние систем ансамбля. Поскольку исходная система считается замкнутой, число представляющих ее точек локально сохраняется. Изменение числа точек внутри элемента объема фазового пространства равно их потоку через поверхность, ограничивающую

этот объем. Математически это выражается в виде уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Аналог этого уравнения для $6N$ -мерного фазового пространства получается, если явно выделить координаты и импульсы в уравнении непрерывности:

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left(w_N \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left(w_N \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right) \right] = 0. \quad (2.14)$$

Используя уравнения Гамильтона (2.13), выражение в квадратных скобках в (2.14) можно переписать как

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left(-w_N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left(w_N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \right) &= \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \\ &= \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt}. \end{aligned}$$

Тогда (2.14) переписется в виде:

$$\frac{dw_N}{dt} = \frac{\partial w_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) = 0. \quad (2.15)$$

Видим, что N -частичная функция распределения постоянна вдоль фазовой траектории. Это значит, что w_N должна выражаться через сохраняющиеся величины, такие как полная энергия, момент импульса и т.д. Если система как целое не движется и не вращается, то w_N будет зависеть только от энергии. Этим обусловлен выделенный характер энергии в статистической физике.

Элемент объема фазового пространства $\prod_{a=1}^N d^3 p_a d^3 r_a$ является размерной величиной. В квазиклассическом приближении в квантовой механике фазовое пространство для одной степени свободы квантуется, и квант этот равен $2\pi\hbar$. Фазовый объем можно сделать безразмерным, деля его на этот квант. Если учесть возможность того, что N частиц могут быть разбиты на группы N_A частиц сорта A и спина s_A , N_B частиц сорта B со спином s_B и т.д., то уточненное выражение для элемента фазового объема, которое будет использоваться ниже, имеет вид:

$$d\Gamma = \frac{(2s_A + 1)^{N_A} (2s_B + 1)^{N_B} \dots}{N_A! N_B! \dots} \prod_{i=1}^N \frac{d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.16)$$

Факториалы в знаменателе учитывают, что перестановка из N_A и т.д. тождественных частиц не дают новой конфигурации. Спиновая кратность вырождения $(2s_A + 1)$ возникает, если энергия частиц не зависит от спина. С помощью (2.16) можно выписать аналог квантовомеханических соотношений (2.3) и (2.3) в классическом случае, когда энергия непрерывна:

$$\Gamma_0(E) = \int d\Gamma \theta(H - E), \quad (2.17)$$

$$\Gamma(E) = \frac{d\Gamma_0(E)}{dE} = \int d\Gamma \delta(H - E). \quad (2.18)$$

Здесь H обозначает гамильтониан системы.

3. Микроканоническое распределение

Пусть макросистема изолирована, т.е. ее энергия и число частиц фиксированы. По прошествии достаточно большого времени она достигнет состояния теплового равновесия. Сформулируем основное предположение статистической физики, называемое *принципом равной вероятности*. В квантовом случае оно гласит, что в состоянии теплового равновесия все квантовые состояния в окрестности ΔE энергии E равновероятны. В классическом случае этот принцип утверждает, что равновероятны все состояния с энергиями в слое толщиной ΔE вблизи поверхности постоянной энергии E в фазовом пространстве. Разобранный выше пример показывает, что число таких состояний экспоненциально велико по числу частиц в системе. Поэтому более удобно работать с логарифмом числа состояний и определить *статистическую энтропию* системы как

$$S = \ln \Delta \Gamma_0(E), \quad (2.19)$$

$\Delta \Gamma_0(E) = \Gamma(E) \Delta E$, где величина ΔE практически произвольна. Для макросистем этот произвол несуществен. Действительно, в случае частиц в непроницаемом ящике из (2.10) получаем:

$$\ln \Delta \Gamma_0(E) = \ln \Gamma_0(E) + \ln \frac{3N\Delta E}{2E}.$$

Даже при $\Delta E \sim E$ отношение второго члена к первому порядка $\ln N/N \sim 10^{-22}$!

Статистический ансамбль, в котором фиксированы энергия E , объем V и число частиц N , называется *микрoканоническим ансамблем*. Он отвечает изолированной системе. На основе принципа равной вероятности введем *микрoканоническое распределение*, которое задает вероятность реализации квантового состояния n в таком ансамбле:

$$w_{n,N} = \begin{cases} 1/\Delta\Gamma_0(E), & \text{если } |E_{n,N} - E| \leq \Delta E \\ 0, & \text{если } |E_{n,N} - E| > \Delta E. \end{cases} \quad (2.20)$$

Здесь через $E_{n,N}$ обозначены уровни энергии системы из N частиц. Зависимость от объема не выписана явно, но она подразумевается. Из (2.19) и (2.20) можно выразить энтропию через вероятность реализации данного квантового состояния: $S \approx -\ln w_{n,N}$. Однако это выражение не учитывает других уровней вне интервала ΔE , фигурирующего в определении (2.20). Вклад этих уровней сильно подавлен; фактически, в (2.20) он отброшен. Для учета отброшенных уровней уточним определение энтропии, записав

$$S = -\langle \ln w_{n,N} \rangle \equiv -\sum_n w_{n,N} \ln w_{n,N}. \quad (2.21)$$

В рамках классической физики аналогом (2.20) является выражение

$$w_N(p, q) = A\delta[H(p, q) - E]. \quad (2.22)$$

С учетом (2.18) постоянная нормировки $A = 1/\Gamma(E)$ в этом выражении определена из условия

$$\int d\Gamma w_N(p, q) = 1.$$

Покажем, что статистическая энтропия (2.19) или (2.21) может быть отождествлена с термодинамической энтропией, определяемой на основе базового термодинамического соотношения (5.11):

$$\beta \equiv \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}. \quad (2.23)$$

Энтропия в соотношении (2.19) безразмерна. Это означает, что температура измеряется в единицах энергии. Далее во всех соотношениях этот выбор будет подразумеваться. Но при доведении расчетов до числа

нужно учитывать, что температура в кельвинах получается из температуры в эргах умножением на постоянную Больцмана

$$k_0 = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/кельвин}. \quad (2.24)$$

Рассмотрим две системы 1 и 2 с энергиями E_1 и E_2 и числом частиц $N_1 \gg 1$ и $N_2 \gg 1$ и приведем их в тепловой контакт, т.е. разрешим им обмениваться энергией. Составная система 1+2 предполагается замкнутой, поэтому $E_1 + E_2 = E = \text{const}$, $N_1 + N_2 = N = \text{const}$. Статистический вес составной системы равен $\Gamma_0^{(1+2)}(E) \sim \Gamma_0^{(1)}(E_1)\Gamma_0^{(2)}(E_2)$, где значок \sim указывает на то, что равенство справедливо асимптотически при $N_{1,2} \gg 1$, поскольку только при таком предположении можно пренебречь энергией взаимодействия подсистем^{2.1}. В силу (2.19) энтропия составной системы равна сумме энтропий ее составляющих, следовательно, как и в термодинамике, аддитивна.

Система, предоставленная самой себе, стремится распределить энергию максимально возможным числом способов. Согласно (2.19) это означает рост статистической энтропии при переходе к равновесию. В этом состоит *статистический смысл второго начала термодинамики*. При стремлении температуры к нулю система переходит в состояние с наименьшей энергией (основное состояние). Основное состояние не вырождено. Так как его статвес равен единице, энтропия равна нулю. Согласно (1.10) к нулю стремится и теплоемкость. В этом состоит статистический смысл *третьего начала термодинамики* (или теоремы Нернста).

После достижения состояния равновесия статвес достигает максимума. Из условия максимума получаем

$$\frac{d}{dE_1} \left[S_0^{(1)}(E_1) + S_0^{(2)}(E - E_1) \right] = 0 \Rightarrow \frac{dS^{(1)}}{dE_1} = \frac{dS^{(2)}}{dE_2}.$$

Из опыта известно, что в условиях теплового контакта равновесие достигается при равенстве температур $T_1 = T_2$, поэтому dS/dE можно отождествить с обратной температурой β (2.23). Итак, статистическая энтропия (2.19) удовлетворяет всем свойствам термодинамической энтропии и может быть с нею отождествлена.

^{2.1} Взаимодействие двух подсистем происходит в основном в поверхностном слое, разделяющим их. Поэтому энергия взаимодействия пропорциональна площади поверхности, тогда как энергия каждой из систем пропорциональна объему. Отношение поверхностной энергии к полной оценивается как $N^{-\frac{1}{3}} \sim 10^{-8}$ и поэтому вкладом поверхностной энергии можно пренебречь.

4. Метод наиболее вероятного распределения

Требование, чтобы в состоянии теплового равновесия энтропия была максимальна является содержательным утверждением, из которого можно получать статистические распределения. Энтропия системы функционально зависит от вида функции распределения: $S \equiv S[w_n]$. Проведем вариацию (2.21) по w_n при двух дополнительных условиях $\sum_n w_n = 1$ (нормировка полной вероятности на единицу) и $\sum_n w_n E_n = E$ (задание полной энергии системы). Дополнительные условия учитывают с помощью введения множителей Лагранжа $\lambda_{1,2}$ в выражение для модифицированной энтропии

$$\tilde{S} = - \sum_n w_n \ln w_n + \lambda_1 \left(\sum_n w_n - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum_n E_n w_n - E \right).$$

Для вычисления вариации следует взять разность $\delta \tilde{S} \equiv \tilde{S}[w_n + \delta w_n] - \tilde{S}[w_n]$ и разложить ее в ряд по малой функции δw_n . Проведя это разложение и приравнявая результат нулю находим

$$w_n = e^{\lambda_2 E_n + \lambda_1 - 1}.$$

Вторая вариация $\delta^2 \tilde{S} = - \sum_n \frac{1}{w_n} (\delta w_n)^2 < 0$, т.е. найденный экстремум является максимумом. Множители Лагранжа находятся из дополнительных условий. Из условия нормировки полной вероятности получаем

$$e^{\lambda_1 - 1} = \frac{1}{\sum_n e^{\lambda_2 E_n}}.$$

Множитель λ_2 можно найти, если вычислить энтропию в точке максимума: $S_{\max} = -\lambda_2 E - (\lambda_1 - 1)$. Из основного термодинамического соотношения получаем

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_{\max}}{\partial E} \right)_{\lambda_1, \lambda_2} = -\lambda_2.$$

Подставив найденные множители в выражение для вероятности, получим окончательное выражение:

$$w_n = \frac{e^{-E_n/T}}{Z}. \quad (2.25)$$

Здесь Z может быть вычислена из условия нормировки полной вероятности на единицу:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T}. \quad (2.26)$$

Эта величина называется статистической суммой и играет определяющую роль в аппарате статистической физики. Рассмотренный метод называется *методом наиболее вероятного распределения*.

5. Система частиц со спином 1/2

В качестве примера изложенных выше общих положений рассмотрим систему N тождественных частиц со спином 1/2. Для простоты считаем, что частицы не имеют поступательного движения и не взаимодействуют. Каждый спин имеет два квантовых состояния, различающихся значением проекции на ось z , $s_z = \pm 1/2$. Система имеет 2^N квантовых состояний, которые удобно представлять в виде дираковских кет-обозначений. Например, $|\uparrow\uparrow\uparrow\cdots\rangle$ (все спины вверх; одно состояние), $|\downarrow\uparrow\uparrow\cdots\rangle$ (один спин вниз; N состояний) и т.д. Макросостояние задается полным числом спинов N и, например, числом спинов N_+ , направленных вверх. Число спинов, направленных вниз, равно $N_- = N - N_+$. Введем еще одну макроскопическую переменную $2m = N_+ - N_-$, называемую *спиновым избытком*. Она пропорциональна спиновому магнитному моменту системы. Число микросостояний, отвечающих заданным значениям макропараметров (N_+, N_-) или (N, m) , равно числу способов выбора N_+ спинов из N :

$$\Omega_0(N, m) = \frac{N!}{N_+! N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!}. \quad (2.27)$$

Символически, применив формулу бинома Ньютона, можно записать

$$|(\uparrow + \downarrow)^N\rangle = \sum_{N_+=0}^N C_N^{N_+} |\underbrace{\uparrow\uparrow\uparrow\cdots}_{N_+} \underbrace{\downarrow\downarrow\downarrow\cdots}_{N_-=N-N_+}\rangle,$$

поэтому биномиальный коэффициент $C_N^{N_+}$ дает число различных векторов состояния

$$|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\cdots\rangle,$$

в которых N_+ спинов направлены вверх. Поскольку смотрящие в одном направлении спины неразличимы, перестановка их друг с другом не дает нового состояния. Так как $N, m \gg 1$, то, начиная с этого места, будем применять формулу Стирлинга

$$n! \approx \exp(n \ln n - n). \quad (2.28)$$

Полезно напомнить два ее вывода. Основной вклад в формулу Стирлинга можно быстро получить, если заметить, что $n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n < n \cdot n \cdot \dots \cdot n = n^n$, заменить последнее неравенство на приближенное равенство и взять от него натуральный логарифм. Поправки к основному вкладу можно получить путем применения метода перевала к интегралу

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty dx x^n e^{-x} \equiv \int_0^\infty dx e^{f(x)},$$

где $f(x) = n \ln x - x$. Разложение этой функции в ряд Тэйлора вблизи точки экстремума $f'(x_0) = \frac{n}{x_0} - 1 = 0$, $x_0 = n$, имеет вид: $f(x) \approx n \ln n - n - \frac{1}{2n}(x-n)^2$, откуда

$$n! \approx e^{n \ln n - n} \int_0^\infty dx e^{-\frac{1}{2n}(x-n)^2} \approx e^{n \ln n - n} \int_{-\infty}^\infty dy e^{-\frac{1}{2n}y^2} = e^{n \ln n - n} \sqrt{2\pi n},$$

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n}.$$

По определению, вероятность реализации какой-либо конфигурации во многих испытаниях равна отношению числа исходов, в которых эта конфигурация выпадает, к полному числу испытаний. Отсюда вероятность того, что система из N спинов имеет спиновый избыток m , равна

$$w(N, m) = \frac{\Omega_0(N, m)}{2^N} = 2^{-N} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2m^2}{N}\right), \quad (2.29)$$

где приближенное равенство справедливо при $m \ll N$. Видно, что среднее значение спинового избытка есть $\langle m \rangle = 0$, а дисперсия

$$\Delta m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = \int_{-\infty}^\infty dm m^2 w(N, m) = N/4.$$

Относительный разброс вокруг среднего

$$\delta m \equiv \sqrt{\Delta m^2} / (m)_{\max} = 1/\sqrt{N} \ll 1.$$

Следовательно, распределение (2.29) имеет вид очень острого пика.

Пока что система спинов имеет нулевую энергию. Поместим ее в постоянное однородное магнитное поле с напряженностью B . Из квантовой механики известно, что энергия спиновой системы в магнитном поле имеет вид $E = -\mu B(N_+ - N_-) = -2\mu Bm$, где μ — есть магнитный момент частицы. Это значение энергии может быть реализовано экспоненциально большим (по N) числом способов, $\Omega_0(N, m)$ (2.27). Энтропия спиновой системы равна

$$S = N \ln N - \left(\frac{N}{2} + m\right) \ln \left(\frac{N}{2} + m\right) - \left(\frac{N}{2} - m\right) \ln \left(\frac{N}{2} - m\right),$$

откуда с помощью соотношения

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S / \partial m}{\partial E / \partial m}$$

находим

$$m = \frac{N}{2} \operatorname{th} \frac{\mu B}{T}.$$

6. Энтропия в информатике

Уже довольно давно было выяснено, что энтропия и информация тесно связаны. Допустим, имеется система, которая может находиться в P_i равновероятных различных состояниях. Например, для монеты $P_i = 2$, для игральной кости $P_i = 6$ и т.д. После проведения некоторого эксперимента над системой мы узнали, что она может находиться в $P_f < P_i$ состояниях. Например, после бросания монеты или игральной кости $P_f = 1$. Тогда утверждается, что в эксперименте получено количество информации

$$\Delta I = \log_2 \frac{P_i}{P_f}. \quad (2.30)$$

Использование логарифма по основанию 2 вместо e отражает предпочтения сообщества информатиков.

Определение количества информации обобщается на случай различных вероятностей. Рассмотрим это обобщение на конкретном примере. Пусть имеется алфавит из M букв, включая пробел и знаки препинания. Вероятность встретить в тексте конкретную букву обозначим через p_i , $i = 1, \dots, M$. Ясно, что $p_i = N_i/N$, где N_i равно числу букв данного сорта в достаточно длинном тексте. Далее, имеется текст длины N . Число различных текстов такой длины равно

$$P = \frac{N!}{\prod_{i=1}^M N_i!}.$$

Тогда количество информации, содержащееся в одном сообщении длины N , равно

$$\begin{aligned} I = \log_2 P &= N \log_2 N - N - \sum_{i=1}^M (N_i \log_2 N_i - N_i) = \\ &= -N \sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Эту формулу получил один из создателей теории информации К. Шэннон. При выводе было учтено, что $N = \sum_{i=1}^M N_i$ и $\sum_{i=1}^M p_i = 1$. Сравнение (2.31) с (2.21) показывает, что энтропия и информация очень тесно связаны.

Впервые на связь этих понятий указал Л. Сцилард в 1929 г. в статье, посвященной термодинамическому анализу работы *демона Максвелла*. Так называется гипотетическое устройство, способное использовать информацию о скоростях молекул для уменьшения энтропии системы и тем самым нарушить второе начало термодинамики. Анализ мысленных экспериментов с участием демона Максвелла привел к формулировке принципа Сциларда – Бриллюэна. Этот принцип гласит, что разность энтропии и количества информации о системе не убывает:

$$\Delta(S - I) \geq 0.$$

При попытках разрешить парадокс с демоном Максвелла на основе принципа Сциларда – Бриллюэна долгое время считалось, что справедливость второго начала восстанавливается за счет того, что процесс получения информации о системе сопровождается диссипацией энергии и ростом энтропии. Однако оказалось, что это не так, и информацию,

в принципе, можно получить без диссипации энергии. Получение информации является физическим процессом. Точно также физическим процессом является любое вычисление. Раз так, законы физики должны быть применимы и к процессу вычисления. И тут возникает вопрос, требует ли процесс вычисления диссипации энергии?

Эта проблема впервые была проанализирована в 1961 г. сотрудником исследовательского отдела фирмы IBM Р. Ландауэром. Суть его выводов состояла в следующем. Процесс вычисления сводится к преобразованию строки, состоящей из битов, например, 010011011... Преобразование происходит в дискретные моменты времени в соответствии с комбинацией логических правил (или функций) типа ДА, НЕТ, И и т.д. Ландауэр показал, что если функция логически необратима, то есть по конечному состоянию нельзя восстановить начальное, то физический процесс ее вычисления термодинамически необратим и сопровождается диссипацией тепла по крайней мере $T \ln 2$ на один бит. Конечно, реально процессоры греются так, что диссипация на много порядков превышает предел Ландауэра. Это связано с тем, что в физической реализации логических состояний 0 или 1 участвует огромное число электронов. С другой стороны, самое известное в природе «вычисление», именно, процесс синтеза белка в клетках, диссипирует энергию примерно $10T \ln 2$. Развитие элементной базы идет по пути увеличивающейся миниатюризации, вплоть до атомарного уровня. Физическая реализация простейших квантовых вычислительных устройств заставляет думать, что предел Ландауэра достижим. Может ли он быть преодолен?

Ответ на этот вопрос был получен в работах Ч. Беннета, Т. Тоффоли, Э. Фредкина и других исследователей в середине 80-х годов 20-го века. Было показано, что теоретически диссипация может быть уменьшена до нуля, если при вычислениях использовать логически обратимые элементы, в которых не происходит стирание информации. На основе работ указанных авторов был также закрыт вопрос о парадоксе с демоном Максвелла. Было показано, что второе начало термодинамики выполняется не за счет того, что в процессе получения информации о системе диссипируется энергия, а за счет необходимости демону стереть из памяти информацию, записанную на предыдущем шаге измерения. Лишь при этом условии полный термодинамический цикл измерения с участием демона будет замкнутым. Стирание информации обязательно сопровождается диссипацией тепла в количестве по крайней мере $T \ln 2$ на один бит. Справедливость этой формулы была проверена на многих примерах, но общего доказательства ее справедливости все еще нет. Более подробно с соотношением энтропии и информации можно

ознакомиться по книге [7].

7. Задачи

- Вычислить плотность квантовых состояний на единичный интервал энергии для
 - свободной нерелятивистской классической частицы;
 - квантовой нерелятивистской частицы в прямоугольном потенциале с бесконечно высокими стенками для одного, двух и трех пространственных измерений;
 - свободной ультрарелятивистской классической частицы;
 - нерелятивистской заряженной квантовой бесспиновой частицы в однородном магнитном поле предполагая, что поперечное магнитному полю движение ограничено прямоугольной площадкой $L_x \times L_y$;
 - анизотропного гармонического осциллятора с потенциальной энергией $U = \frac{m}{2}(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$.
- С помощью микроканонического распределения распределения вычислить зависимость от температуры средней энергии и теплоемкости одномерного гармонического осциллятора.
- Взяв в качестве текста п. 2.6 «Энтропия в информатике» в этой главе, определить частоты появления p_i всех 33-х букв русского алфавита, включая знаки препинания и пробел. Вычислить количество информации на один символ в этом тексте.
- В 1961 г. сотрудник фирмы ИВМ Р. Ландауэр показал, что несмотря на то что процесс вычислений на компьютере в идеале можно реализовать без диссипации тепла, процесс стирания информации даже в идеальном случае требует минимальной диссипации тепла $T \ln 2$ на один бит стираемой информации. Рассмотрим реализацию бита (фактически, кубита) как частицы со спином $s = 1/2$ в однородном магнитном поле $\mathbf{B} = B e_z$. Пусть состояние $|0\rangle$ соответствует проекции спина $s_z = +1/2$, то есть $|0\rangle = |\uparrow\rangle$, тогда $|1\rangle = |\downarrow\rangle$. Определим операцию стирания как перевод заранее неизвестного состояния бита в состояние $|0\rangle = |\uparrow\rangle$. Система находится в термостате при температуре T . Показать, что с ростом

- напряженности магнитного поля B можно реализовать операцию стирания. Найти теплоту, выделяемую при стирании бита.
- Рассматривается модель компьютера из трех битов a , b и c . Биты обновляются в соответствии со следующими правилами: (1) $(a', b', c') = (a, b, b + c)$, (2) $(a', b', c') = (c, c, ab)$, (3) $(a', b', c') = (a, b, c + ab)$. Выяснить, какие из этих правил обратимы, а какие нет. Вычислить начальную и конечную энтропию такого компьютера и обсудить, как обеспечивается выполнение второго начала термодинамики в случае необратимого вычисления. Считать, что устройство помещено в термостат с температурой T . Омическими потерями пренебречь.
 - Цилиндр свободно подвешен за середину торца. N медленных электронов, поляризованных вдоль оси цилиндра, застревают в нем. В результате взаимодействия электронов с атомами вещества (за счет спин-орбитальной связи) часть момента количества движения электронов переходит в момент вращения цилиндра. Считая теплоемкость цилиндра большой, найти установившуюся угловую скорость вращения цилиндра в зависимости от температуры. *Указание.* Использовать принцип максимума энтропии и условие сохранения полного момента количества движения.
 - Оценить энтропию Солнца, рассматривая его как газовый шар из протонов и электронов, в котором гравитационное притяжение уравновешивается давлением классического идеального газа. Сравнить с энтропией черной дыры (1.27) с массой порядка солнечной.

Глава 3

Основные статистические распределения

Как уже упоминалось, внешние макроскопические условия, в которых может пребывать система многих взаимодействующих частиц, могут быть самыми разными. Поэтому конкретный вид функции распределения по состояниям также может различаться. В предыдущей главе было введено микроканоническое распределение как распределение по состояниям для замкнутой системы. В реальных экспериментах обеспечение такой изоляции практически невозможно. Макроскопическое тело обычно находится либо в термостате с фиксированным объемом, либо в термостате при фиксированном давлении и т.д. Для всех таких случаев статистическая физика позволяет найти статистические распределения, позволяющие вычислять средние значения термодинамических переменных и их флуктуаций. Некоторые из этих распределений рассмотрены ниже.

1. Каноническое распределение

Введем в рассмотрение ансамбль, который является частью большой системы, с которой он может обмениваться энергией. В нем фиксированы объем и число частиц. Такой ансамбль называется каноническим ансамблем. Подобная ситуация возникает, если система находится в термостате. Пусть E , S и E_0 , S_0 обозначает энергию, энтропию нашей системы и термостата. Предполагается, что наша система достаточно мала и не оказывает обратного влияния на состояние термостата, $E \ll E_{\text{tot}}$, $E \ll E_0$. Система вместе с термостатом предполагается замкнутой, т.е. $E_{\text{tot}} = E_0 + E = \text{const}$. Следовательно, для полной системы справедливо микроканоническое распределение, согласно которому вероятность реализации какого-то состояния полной системы обратно пропорциональна числу ее состояний: $W = 1/\Gamma_0^{\text{tot}}$. Выделим из полной системы нашу систему. Поскольку мы не следим за состояниями термостата, число которых равно $\Gamma_0^{\text{therm}}(E^{\text{tot}} - E_n)$, вероятность найти нашу систему в

квантовом состоянии n с энергией E_n равна

$$w_n = W \Gamma_0^{\text{therm}}(E^{\text{tot}} - E_n) = W e^{S_0(E^{\text{tot}} - E_n)} \approx \\ \approx W \exp \left[S_0(E^{\text{tot}}) - E_n \frac{\partial S_0}{\partial E^{\text{tot}}} + \dots \right] = A \exp \left(-\frac{E_n}{T} \right).$$

Здесь $\partial S_0 / \partial E_{\text{tot}} = \partial S_0 / \partial E_0 = 1/T_0 = 1/T$ есть температура термостата. С учетом нормировки полной вероятности на единицу получаем распределение вероятности для системы в термостате, называемое каноническим распределением:

$$w_n = \frac{\exp \left(-\frac{E_n}{T} \right)}{Z}, \quad (3.1)$$

где статистическая сумма Z дается выражением (2.26). Оно совпало с распределением (2.25), найденным из условия максимума вероятности при дополнительном условии фиксации средней энергии.

Покажем, как найти термодинамические потенциалы с помощью канонического распределения. Средняя энергия вычисляется непосредственно:

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

Энтропию вычислим, используя (2.21) и (3.1):

$$S = \frac{E}{T} + \ln Z.$$

Отсюда с помощью (1.7) получим важную формулу:

$$F = -T \ln Z. \quad (3.2)$$

Уравнение состояния термодинамической системы получим из второго выражения (1.5):

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (3.3)$$

Поскольку наша система находится в термостате, ее энергия не фиксирована. Вычислим флуктуацию полной энергии в каноническом ансамбле, определив ее как дисперсию $\Delta E^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sum_n E_n^2 w_n -$

$(\sum_n E_n w_n)^2$. Из (2.26) находим:

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \frac{T^4}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} + 2ET - \frac{T^4}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)^2 = \\ &= 2ET + T^4 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} = 2ET - T^4 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{F}{T} \right) = \\ &= 2ET + T^4 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{ST + F}{T^2} \right) = T^2 \frac{\partial E}{\partial T} = C_V T^2. \end{aligned} \quad (3.4)$$

В этой формуле стоит именно теплоемкость при постоянном объеме, поскольку все дифференцирование по T выполнялись при постоянном V . Тогда $(\delta Q)_V = dE$, $C_V = dE/dT$ при $V = const$.

Из определения средней энергии можно найти функцию распределения по энергии $w(E)$, которую мы определим как плотность вероятности того, что полная энергия системы находится в интервале от $E - \Delta E/2$ до $E + \Delta E/2$: $w(E) = \Delta W/\Delta E$, где ΔW есть вероятность того, что энергия системы лежит в указанном интервале. Для этого перейдем от суммирования по квантовым состояниям к интегрированию по энергии с помощью (2.7). Получим выражение

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n w_n = \frac{1}{Z} \int dE \Gamma(E) e^{-E/T} E \equiv \int dE w(E) E,$$

из которого находим функцию распределения по энергии:

$$w(E) = \frac{\Gamma(E)}{Z} \exp\left(-\frac{E}{T}\right). \quad (3.5)$$

Множитель $\Gamma(E)$ чрезвычайно быстро растет с ростом энергии системы, а экспоненциальный множитель быстро падает, и их произведение имеет острый максимум. Например, в идеальном газе $\Gamma \propto E^{3N/2-1}$. Прямой расчет показывает, что вблизи максимума $E = E_0 = 3NT/2$ распределение (3.5) имеет вид

$$w(E) \propto \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{3NT^2}\right].$$

Ширина этого распределения равна $2T\sqrt{3N}$, а ее отношение к E_0 равно $4/\sqrt{3N} \sim 10^{-12}$. Таким образом, для всех практических целей каноническое распределение по энергии совпадает с микроканоническим $w(E) \propto \delta(E - E_0)$.

2. Большое каноническое распределение

Допустим, что кроме обмена энергией с термостатом наша система может обмениваться и частицами. Ансамбль таких систем называется большим каноническим ансамблем. Вероятность того, что система окажется в квантовом состоянии n и будет содержать число частиц N пропорциональна числу состояний термостата:

$$\begin{aligned} w_{n,N} &= W \Gamma_0^{\text{therm}}(E^{\text{tot}} - E_{n,N}, N^{\text{tot}} - N) = W e^{S_0(E^{\text{tot}} - E_{n,N}, N^{\text{tot}} - N)} \approx \\ &\approx W \exp \left[S_0(E^{\text{tot}}) - E_{n,N} \left(\frac{\partial S_0}{\partial E^{\text{tot}}} \right)_{N^{\text{tot}}, V^{\text{tot}}} - \right. \\ &\quad \left. - N \left(\frac{\partial S_0}{\partial N^{\text{tot}}} \right)_{E^{\text{tot}}, V^{\text{tot}}} + \dots \right] = A \exp \left(\frac{\mu N - E_{n,N}}{T} \right). \end{aligned}$$

Здесь снова $T = T^{\text{tot}} = T_0$ есть температура термостата. Запись $E_{n,N}$ явно указывает, что уровни энергии системы могут зависеть от числа частиц. При переходе к последней строке было учтено, что $dE = TdS - PdV - \mu dN$. С учетом нормировки полной вероятности на единицу

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n w_{n,N} = 1$$

получаем распределение вероятности для системы, допускающей обмен энергией и числом частиц. Оно называется большим каноническим распределением и имеет вид

$$w_{n,N} = \frac{1}{\Xi} \exp \left(\frac{\mu N - E_{n,N}}{T} \right), \quad (3.6)$$

где так называемая большая статистическая сумма Ξ дается формулой

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \exp \left(\frac{\mu N - E_{n,N}}{T} \right). \quad (3.7)$$

Выражение для статистической энтропии (2.21), обоснованное при условии $N = const$, может быть обобщено на случай переменного числа частиц:

$$S = - \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n w_{n,N} \ln w_{n,N}. \quad (3.8)$$

Вывод выражения (3.8) дан в §63 книги [1]. Из формул (1.12), (3.6) и (3.8) получаем, что

$$S = \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T} + \ln \Xi \Rightarrow -T \ln \Xi = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = F - \mu \langle N \rangle = \Omega.$$

Отсюда вытекает полезное выражение

$$\Omega = -PV = -T \ln \Xi, \quad \Xi = e^{-\Omega/T}, \quad (3.9)$$

которое позволяет сразу получить уравнение состояния в терминах большой статистической суммы.

Поскольку число частиц в большом каноническом ансамбле не фиксировано, возникает вопрос о среднем $\langle N \rangle$ и дисперсии $\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ этого числа. Ответ получается с помощью большого канонического распределения (3.6) и с учетом (3.9):

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n N w_{n,N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n N \exp\left(\frac{\mu N - E_{n,N}}{T}\right) = \\ &= \frac{T}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}, \\ \langle N^2 \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n N^2 \exp\left(\frac{\mu N - E_{n,N}}{T}\right) = \frac{T^2}{\Xi} \left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} = \\ &= -T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} + \langle N \rangle^2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

откуда находим

$$\Delta N^2 = -T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}\right)_{T,V}. \quad (3.11)$$

3. Изобарическое распределение

Рассмотрим термодинамическую систему при заданной температуре и давлении. Типичный пример: газ в сосуде под поршнем. Ансамбль таких систем называется *изобарическим ансамблем*. Такой ансамбль особенно удобен при рассмотрении фазовых переходов первого рода, например, газ – жидкость и т.д. См. рис. 3.1. Функция распределения в

этом ансамбле описывает изобарическое распределение. Объем V системы может меняться. Обозначим через $E_{n,V}$ уровни энергии системы, занимающей объем V . Они параметрически зависят от размеров ящика, см. например (2.1). Как и в предыдущих двух случаях, функция распределения вероятности для системы пропорциональна числу состояний термостата:

$$\begin{aligned} w_{n,V} &\propto \Gamma_0^{\text{therm}}(E^{\text{tot}} - E_{n,V}, V^{\text{tot}} - V) \propto e^{S_0(E^{\text{tot}} - E_{n,V}, V^{\text{tot}} - V)} \\ &\propto \exp \left[S_0(E^{\text{tot}}) - E_{n,V} \left(\frac{\partial S_0}{\partial E^{\text{tot}}} \right)_{V^{\text{tot}}} \right. \\ &\quad \left. - V \left(\frac{\partial S_0}{\partial V^{\text{tot}}} \right)_{E^{\text{tot}}} + \dots \right] \propto \exp \left(-\frac{E_{n,V} + PV}{T} \right). \end{aligned}$$

Вспомним, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T}.$$

С учетом условия нормировки

$$\int_0^{\infty} dV \sum_n w_{n,V} = 1$$

распределение по квантовым состояниям в изобарическом ансамбле примет вид

$$w_{n,V} = \frac{1}{Y} \exp \left(-\frac{E_{n,V} + PV}{T} \right), \quad (3.12)$$

где $Y \equiv Y(T, P)$ обозначает изобарическую статсумму

$$Y = \int_0^{\infty} dV \sum_n \exp \left(-\frac{E_{n,V} + PV}{T} \right). \quad (3.13)$$

По аналогии с (3.8) определим энтропию в изобарическом ансамбле как

$$S = - \int_0^{\infty} dV \sum_n w_{n,V} \ln w_{n,V}. \quad (3.14)$$

Подставив сюда выражение (3.12), получим

$$S = (\langle E \rangle + P \langle V \rangle) / T + \ln Y,$$

откуда

$$-T \ln Y = \langle E \rangle - ST + P \langle V \rangle = F + P \langle V \rangle = \Phi.$$

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В АНСАМБЛЯХ 45

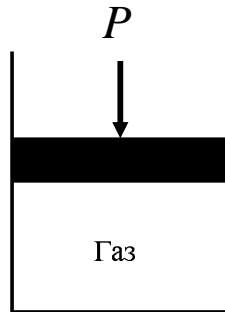


Рис. 3.1.

Ансамбль при постоянном давлении (изобарический ансамбль)

Тем самым найдено выражение для термодинамического потенциала Гиббса Φ в терминах изобарической статсуммы Y :

$$\Phi = -T \ln Y. \quad (3.15)$$

Поскольку объем в изобарическом ансамбле не фиксирован, возникает вопрос о среднем $\langle V \rangle$ и дисперсии $\Delta V^2 = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$. Ответ получается с помощью изобарического распределения (3.12) и с учетом (3.15). Не будем проводить соответствующие выкладки, поскольку они совершенно аналогичны тем, с помощью которых выше рассматривались флуктуации числа частиц. Приведем ответ:

$$\langle V \rangle = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T, \quad \Delta V^2 = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T. \quad (3.16)$$

4. Вычисление термодинамических функций в ансамблях

Важно, что в приведенных выводах канонического, большого канонического и изобарического распределений нигде не предполагалось, что газ идеальный. Тем самым получен аппарат, в принципе подходящий для анализа систем взаимодействующих частиц. Однако для реальных систем с взаимодействием соответствующий анализ до сих пор

46 Глава 3. ОСНОВНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

является предметом серьезных научных изысканий. Здесь для иллюстрации материала разберем лишь случай идеального газа и покажем, как получить выражения для термодинамических функций и уравнения состояния из найденных выше распределений вероятности макроскопических систем.

4.1. Микроканоническое распределение

Из (2.10) находим энтропию:

$$S = \ln \Gamma_0(E) = \frac{3}{2} N \ln E + N \ln V + \underbrace{\frac{3\pi N}{2} \ln \pi - \ln \Gamma \left(\frac{3N}{2} + 1 \right)}_{f(N)},$$

откуда

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3N}{2E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NT,$$

как это и должно быть для идеального классического газа. Уравнение состояния получим из выражения

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

Для этого найдем уравнение адиабаты:

$$dS = 0 \Rightarrow \frac{3dE}{2E} + \frac{dV}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = -\frac{2E}{3V},$$

откуда получаем уравнение состояния

$$P = \frac{2E}{3V} = \frac{NT}{V}.$$

4.2. Каноническое распределение

Для полноты картины учтем эффекты взаимодействия. Берем классический предел статистической суммы (2.26), полагая частицы бесспиновыми:

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} \int \prod_{a=1}^N \frac{d^3 \mathbf{r}_a d^3 \mathbf{p}_a}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{1}{T} \sum_{a=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right]}. \quad (3.17)$$

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В АНСАМБЛЯХ 47

В выражении (3.17) можно проинтегрировать по импульсам:

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \underbrace{\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}}_{Z_{\text{trans}}} \underbrace{\int \prod_{a=1}^N d^3\mathbf{r}_a e^{-\frac{1}{T}U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}}_{Q_N}. \quad (3.18)$$

Множитель Z_{trans} представляет собой поступательную статсумму, множитель Q_N включает эффекты взаимодействия частиц как с внешним полем так и друг с другом и называется *конфигурационным интегралом*. Все отмеченные выше сложности реальных систем связаны с вычислением этого интеграла. Если же ограничиться случаем отсутствия взаимодействия и вернуться к идеальному газу, $U \equiv 0$, в конечном объеме V , то $Q_N = V^N$, а выражение для статсуммы примет вид:

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} V^N.$$

Отсюда находим свободную энергию идеального газа:

$$F(T, V) = -T \ln Z = -\frac{3NT}{2} \ln \frac{mT}{2\pi\hbar^2} - NT \ln V + NT \ln \frac{N}{e},$$

и энтропию

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{3N}{2} \ln \frac{mT}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2}N + N \ln \frac{N}{V}.$$

Уравнение состояния получается из формулы для вычисления давления в каноническом ансамбле:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{NT}{V}.$$

Химический потенциал μ и потенциал Гиббса Φ идеального классического газа равны соответственно

$$\begin{aligned} \mu(P, T) &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V, T} = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \right] = \\ &= T \ln \left[\frac{P}{T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \right], \\ \Phi(P, T) &= \mu N = T \ln \left[\frac{P}{T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

48 Глава 3. ОСНОВНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

4.3. Большое каноническое распределение

При вычислении термодинамических функций в каноническом ансамбле считается, что число частиц N фиксировано. Поэтому снабдим статсумму канонического ансамбля индексом N : $Z \equiv Z_N$. Тогда выражение для большой статистической суммы (3.7) записывается как

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/T} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V e^{\mu/T} \right]^N = \\ &= \exp \left[\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V e^{\mu/T} \right]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Из этого выражения вычисляем Ω -потенциал:

$$\Omega \equiv \Omega(T, V, \mu) = -T \ln \Xi = -VT \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T}. \quad (3.21)$$

Отсюда находим среднее число частиц:

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V, T} = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T} \quad (3.22)$$

и дисперсию числа частиц:

$$\Delta N^2 = -T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}\right)_{V, T} = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T} = N. \quad (3.23)$$

Из (3.23) видно, что относительная дисперсия числа частиц чрезвычайно мала: $\sqrt{\Delta N^2}/N = 1/\sqrt{N} \ll 1$.

4.4. Изобарическое распределение

Изобарическая статистическая сумма (3.13) для идеального одноатомного классического газа равна

$$Y(T, P) = \int_0^{\infty} dV e^{-PV/T} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{T}{P}\right)^{N+1},$$

откуда потенциал Гиббса для идеального одноатомного классического газа получается в виде

$$\Phi_{\text{жк}}(T, P) = -NT \ln \left[\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{T}{P} \right],$$

что, разумеется, совпадает с результатом, полученным выше из канонического распределения. Средний объем и дисперсия объема в условиях постоянного давления согласно (3.16) равны

$$\langle V \rangle = \frac{NT}{P}$$

и

$$\Delta V^2 = \frac{NT^2}{P^2} = \frac{\langle V \rangle^2}{N}.$$

Мы видим, что относительная дисперсия объема, равная $\sqrt{\Delta V^2}/\langle V \rangle = 1/\sqrt{N} \ll 1$, обычно мала для макроскопических систем.

Итак, рассмотрение конкретных примеров показывают, что равновесные статистические распределения, несмотря на кажущиеся отличия, приводят к одинаковым предсказаниям для средних значений. Разница возникает при вычислении дисперсий, или флуктуаций, термодинамических величин. Общая теория термодинамических флуктуаций будет излагаться позднее.

5. Задачи

1. Получить выражение для распределения по числу частиц идеального классического газа в большом каноническом ансамбле.
2. Найти функцию распределения по объему для идеального классического газа в изобарическом ансамбле.
3. Вычислить теплоемкость одноатомного идеального газа, помещенного в однородное поле тяжести. Считать, что газ находится в цилиндрическом сосуде площадью основания Σ .
4. Вычислить энергию, свободную энергию и теплоемкость одноатомного идеального газа, помещенного в цилиндрический сосуд, вращающийся с угловой скоростью Ω вокруг оси симметрии. Газ имеет температуру T .

5. Используя каноническое распределение, найти выражение для энергии, магнитного момента и магнитной восприимчивости N нейтральных частиц со спином $1/2$ и магнитным моментом μ_0 , помещенных в однородное магнитное поле напряженности B .
6. Плоский конденсатор с площадью пластин Σ и расстоянием между ними L заполнен газом нейтральных двухатомных молекул, обладающих электрическим дипольным моментом p . Число молекул N , температура газа T . Сколько тепла выделится при изотермической зарядке конденсатора до разности потенциалов U ? На сколько изменится температура газа, если в процессе включения электрического поля газ оставался теплоизолированным. Считать, что $pU/LT \ll 1$.

Глава 4

Классический идеальный газ

1. Распределение Максвелла – Больцмана

Применим развитый в двух предыдущих разделах аппарат для рассмотрения вопроса о статистической механике классического идеального газа. Газ считается идеальным, если энергия межатомного взаимодействия пренебрежимо мала по сравнению с энергией поступательного движения. Тогда энергия системы из N частиц равна сумме членов, каждый из которых включает только переменные, относящиеся к одной частице:

$$E_{n,N} = \sum_{a=1}^N \epsilon_{n_a}, \quad (4.1)$$

где $n = \{n_a\} \equiv (n_1, n_2, \dots, n_N)$; при этом n_a обозначает набор квантовых чисел, задающих состояние отдельной частицы (атома, молекулы т.д.). Газ считается классическим, если тепловая длина волны де Бройля много меньше расстояния между частицами:

$$\lambda_T \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mT}} \ll n^{-1/3}. \quad (4.2)$$

Допустим, что газ составлен из частиц одного сорта. Тогда можно показать, что с учетом (4.1) и в случае выполнения неравенства (4.2) статистическая сумма для N частиц Z_N приближенно может быть представлена в виде:

$$Z_N = \sum_n e^{-E_{n,N}/T} \approx \frac{1}{N!} \prod_{a=1}^N \sum_{n_a} e^{-\epsilon_{n_a}/T} = \frac{z^N}{N!}. \quad (4.3)$$

Строгое обоснование этого выражения приведено, например, к книге [4]. Такой же ответ можно получить непосредственно в рамках чисто классического подхода из (3.17). Одночастичная статистическая сумма z в (4.3) есть

$$z = \sum_{n_a} e^{-\epsilon_{n_a}/T}, \quad (4.4)$$

где ϵ_{n_a} описывает квантованные уровни энергии частицы a . Они подразделяются на уровни, соответствующие движению центра масс и уровни энергии внутреннего движения. Движение центра масс в макроскопическом объеме всегда классично, поскольку «квант» этого движения

$$\Delta \epsilon^{\text{trans}} \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{mV^{2/3}}$$

чрезвычайно мал. Например, для атома водорода в объеме $V = 1 \times 1 \times 1$ см³ оценка дает $\Delta \epsilon^{\text{trans}}/k_0 \sim 10^{-13}$ К, что много меньше любых достижимых температур. Считая теперь, что n_a обозначают уровни внутреннего движения, можно заменить $\epsilon_{n_a} \rightarrow \mathbf{p}_a^2/2m_a + U(\mathbf{r}_a) + \epsilon_{n_a}^{\text{internal}}$, где \mathbf{p}_a , \mathbf{r}_a , m_a , $\epsilon_{n_a}^{\text{internal}}$ обозначают соответственно импульс центра масс, радиус-вектор центра масс, суммарную массу, уровни внутренней энергии частицы a . Тогда одночастичная статсумма (4.4) разбивается на произведение поступательной z^{trans} , конфигурационной q и внутренней z^{internal} статсумм:

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{(3\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p}_a d^3\mathbf{r}_a \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a T}\right) \int d^3\mathbf{r}_a \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_a)}{T}\right] \times \\ &\times \sum_{n_a} e^{-\epsilon_{n_a}^{\text{internal}}/T} = \underbrace{\left(\frac{m_a T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}_{z^{\text{trans}}} \underbrace{\int d^3\mathbf{r}_a \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_a)}{T}\right]}_q \times \\ &\times \underbrace{\sum_{n_a} e^{-\epsilon_{n_a}^{\text{internal}}/T}}_{z^{\text{internal}}}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Одночастичная функция распределения w_1 , по аналогии с (2.25), записывается как

$$w_1(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}_a, n_a) = \frac{1}{z} \exp\left[-\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} + U(\mathbf{r}_a) + \epsilon_{n_a}^{\text{internal}}\right)\right]. \quad (4.6)$$

Газ частиц, для которого статсумма имеет вид (4.3) а функция распределения равна (4.6), называется газом Максвелла – Больцмана. Это газ частиц, у которых пренебрежимо мало перекрытие волновых функций, описывающих движение центра масс. Внутренние же степени свободы могут быть и квантовыми.

Разберем этот вопрос подробнее на примере атома водорода. Уровни энергии атома водорода согласно квантовой механике даются выражением $\epsilon_n = -\epsilon_0/n^2$, где $n = 1, 2, \dots$. Напомним, что $\epsilon_0 = me^4/2\hbar^2 = 13.6$

эВ, что примерно равно 1.6×10^5 К. Кратность вырождения n -го уровня есть $g_n = 2n^2$. Формально внутренняя статсумма записывается в виде

$$z^{\text{internal}} = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \exp \frac{\epsilon_0}{Tn^2} = 2 \left(\exp \frac{\epsilon_0}{T} + 4 \exp \frac{\epsilon_0}{4T} + \dots \right)$$

и, очевидно, расходится как $\sum_{n=1}^{\infty} 2n^2$ при $n \rightarrow \infty$. Физически, однако, понятно, что большие n означают близость к порогу ионизации атома водорода. Более того, как будет показано позже при рассмотрении химических реакций, значительная степень ионизации достигается при температурах, гораздо меньших чем энергия ионизации. Допустим, что значение температуры составляет долю δ от энергии ионизации ϵ_0 , $T = \epsilon_0 \delta$. Тогда отношение второго члена в статсумме к первому равно $4 \exp(-\frac{3}{4\delta})$. Численно это отношение равно примерно 0.33, 0.09, 0.002 при $\delta = 0.3, 0.2, 0.1$ соответственно. Поэтому главный вклад во внутреннюю статсумму дает основное состояние атома водорода. Свободная энергия, соответствующая этому состоянию, равна $f^{\text{internal}} = -\epsilon_0$. Она не зависит от температуры и не сказывается на термодинамических свойствах системы, например, дает равную нулю теплоемкость.

В случае многоэлектронных атомов для вычисления внутренней электронной статсуммы нужно знать основной терм элемента, т.е. значения L , S и J . При $L = 0, S = 0$ имеем $z^{\text{internal}} = e^{\epsilon_0/T}$. При $L = 0, S \neq 0$ это выражение надо умножить на спиновую кратность вырождения $2S + 1$. При $L \neq 0, S \neq 0$ для расчета z^{internal} требуется знание уровней тонкой структуры атома. Ответ зависит от соотношения между температурой и величиной интервалов тонкой структуры. См. обсуждение этого вопроса в §46 книги [5]. Вспомним еще о сверхтонкой структуре уровней, возникающей за счет ненулевого ядерного спина s_N . Если говорить о температурах, когда газ существует как газ, то интервалы уровней сверхтонкой структуры много меньше температуры. Их учет тогда сводится к умножению внутренней статсуммы на $2s_N + 1$.

2. Распределение частиц по скоростям

Из выражения (4.6) можно получать функции распределения по любой из переменных. Распределение частиц по скоростям, называемое распределением Максвелла, получится при суммировании по квантовым степеням свободы и интегрировании по координатам центра масс.

По историческим причинам функция распределения Максвелла $f(\mathbf{v})$ выражается в терминах скоростей, а не импульсов. Она имеет вид

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2T} \right) \quad (4.7)$$

и нормирована на единицу: $\int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) = 1$. Часто используется нормировка на плотность $n = N/V$ числа частиц, однородно распределенных в объеме V . Здесь мы опустили индекс a , нумерующий частицы. Физический смысл функции распределения Максвелла состоит в том, что $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ есть вероятность того что частица имеет скорость в интервале $d^3\mathbf{v} = dv_x, dv_y, dv_z$ вокруг вектора v_x, v_y, v_z .

При вычислениях, в которые входит функция распределения Максвелла, возникает интеграл Гаусса:

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2}. \quad (4.8)$$

Интегралы вида $\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$ с четным n получаются из (4.8) с помощью дифференцирования по параметру α , с нечетным n получаются введением новой переменной интегрирования $y = x^2$.

Распределение по декартовой компоненте скорости, скажем, v_x , получится из (4.7) с помощью интегрирования по «лишним» переменным v_y и v_z :

$$f(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_y dv_z f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2T} \right).$$

Очевидно, что среднее значение декартовой компоненты скорости равно нулю: $\langle v_x \rangle = 0$. Вместе с тем средний квадрат декартовой компонента отличен от нуля:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 f(v_x) = \frac{T}{m}.$$

Отсюда среднее значение кинетической энергии движения вдоль любой декартовой оси равно

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{T}{2}. \quad (4.9)$$

Это соотношение является одним из проявлений закона *равнораспределения*, который гласит, что при квадратичной зависимости энергии от

обобщенной координаты или импульса средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна $T/2$. Закон равномерного распределения справедлив только в классической области. Это видно хотя бы из того, что вклад указанной степени свободы в теплоемкость равен $1/2$ и не исчезает в пределе $T \rightarrow 0$ в противоречии с теоремой Нернста. Средняя кинетическая энергия поступательного движения центра масс равна $3T/2$.

Найдем распределение по абсолютной величине скорости $v \equiv |\mathbf{v}|$. Для этого исходим из условия нормировки полной вероятности на единицу:

$$1 = \int_0^\infty dv f(v) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv.$$

Отсюда искомая функция распределения равна

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right).$$

Максимум этой функции находится при скорости $v_0 = \sqrt{2T/m}$, которая по этой причине называется наиболее вероятной скоростью.

Рассмотрим задачу о вычислении числа парных столкновений в газе, то есть столкновений с участием не более чем двух частиц. Такие столкновения преобладают в достаточно разреженных газах. Как известно из квантовой механики, процесс столкновения характеризуется сечением $\sigma \equiv \sigma(v')$, которое зависит от относительной скорости v' . Допустим вначале, что сталкиваются разные частицы. Найдем функцию распределения по относительной скорости. Вероятность того, что скорость частицы 1 лежит в интервале $d\mathbf{v}_1$ около \mathbf{v}_1 , а скорость частицы 2 лежит в интервале $d\mathbf{v}_2$ около \mathbf{v}_2 равна

$$dw_{12} = f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2)d^3\mathbf{v}_1d^3\mathbf{v}_2. \quad (4.10)$$

Вводим относительную скорость \mathbf{v}' и скорость движения центра масс \mathbf{V} согласно

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{V} = \frac{m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}. \quad (4.11)$$

Вычисление показывает, что якобиан преобразования от пары переменных $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ к \mathbf{v}', \mathbf{V} равен единице. Тогда вероятность (4.10) записывается в виде:

$$dw_{12} = \left(\frac{m_1 + m_2}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-(m_1+m_2)V^2/2T} \times \left(\frac{m_r}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m_r v'^2/2T} d^2\mathbf{V} d^3\mathbf{v}', \quad (4.12)$$

где $m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ обозначает приведенную массу. Если проинтегрировать (4.12) по \mathbf{V} , то получим функцию распределения по относительной скорости:

$$f(\mathbf{v}') = \left(\frac{m_r}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_r v'^2}{2T}\right).$$

Как видно из приведенного выражения, она равна функции распределения Максвелла с точностью до замены массы на приведенную массу двух частиц. С помощью найденной функции распределения находим $\dot{\nu}$ — число столкновений в единицу времени в объеме V одной частицы сорта 1 в ее системе покоя со всеми N_2 частицами сорта 2, подлетающими к ней со всех направлений. Действительно, по определению сечения, с данной частицей 1 в единицу времени столкнутся все частицы сорта 2, находящиеся в цилиндре с площадью основания σ и высотой v' . Если это число умножить на вероятность того, что относительная скорость находится в соответствующем интервале и проинтегрировать по возможным ее значениям и по углам подлета, получим

$$\dot{\nu} = 4\pi \frac{N_2}{V} \left(\frac{m_r}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv' v'^3 \sigma(v') \exp\left(-\frac{m_r v'^2}{2T}\right).$$

Отсюда полное число столкновений в единицу времени каждой из частиц 1 с частицами 2 равно $\nu_{12} = \dot{\nu} N_1 / 2$. Множитель $1/2$ введен для того, чтобы дважды не учитывать одно столкновение. Если все частицы одинаковы, то $m_r = m/2$, и выражение для числа столкновений в объеме V в единицу времени в таком газе примет вид:

$$\mathcal{N} = \frac{\pi N^2}{4V} \left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv' v'^3 \sigma(v') \exp\left(-\frac{mv'^2}{4T}\right).$$

Если известна зависимость от относительной скорости энергетического эффекта в одном акте столкновения, то можно рассчитать интегральную мощность, выделяемую (или поглощаемую) при столкновениях в газе, подставив указанную зависимость в подынтегральное выражение приведенной выше формулы. Пример вычисления с помощью полученной формулы содержится в задаче 6 к этой главе и имеет большой практический интерес, поскольку позволяет, в принципе, вычислить энерговыделение при термоядерных реакциях внутри звезд или при термоядерных взрывах.

3. Распределение по координатам

При наличии внешнего поля $U(\mathbf{r})$ можно найти функцию распределения частиц по координатам $n(\mathbf{r})$, называемую также функцией распределения Больцмана. Она получается из (4.6) интегрированием по импульсам (или скоростям):

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r})}{T} \right] \quad (4.13)$$

и нормирована на полное число частиц: $\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N$. Физически $n(\mathbf{r})$ дает локальную плотность числа частиц. Предполагается, что силовое поле не влияет на внутриатомную структуру. Вопрос о сходимости нормировочного интеграла должен решаться отдельно для каждого потенциала. Исследуем его на примере цилиндрически симметричного потенциала

$$U(\rho, \phi, z) = \begin{cases} U_0 \ln \frac{\rho}{a}, & \rho > a \\ \infty, & \rho \leq a \end{cases}.$$

Обозначим через l_z длину в z - направлении. Тогда нормировочный интеграл для пространственного распределения

$$\begin{aligned} N &= 2\pi l_z n_0 \int_a^\infty d\rho \rho \exp \left(-\frac{U_0}{T} \ln \frac{\rho}{a} \right) = \\ &= \pi l_z a^2 n_0 \int_a^\infty \left(\frac{\rho}{a} \right)^{1 - \frac{U_0}{T}} d\frac{\rho}{a} = \frac{2\pi l_z a^2 n_0}{\frac{U_0}{T} - 2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

сходится лишь при условии $T < U_0/2$, т.е. для достаточно низких температур. Физически это означает, что при температурах выше указанного предела пространственное распределение частиц не ограничено в пространстве ввиду слабой логарифмической зависимости потенциальной энергии от радиальной координаты.

Почитательно исследовать причину возникновения предельной температуры в этой задаче с точки зрения распределения по полной энергии E системы. Для этого вычислим плотность состояний на единичный интервал энергии (2.5):

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^3} \delta \left(E - \sum_{i=1}^N H_i \right), \quad (4.15)$$

где $H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_0 \ln \frac{\rho_i}{a}$ есть гамильтониан частицы i . Вставим в правую часть (4.15) тождественно равное единице выражение

$$\int_0^\infty \prod_{i=1}^N d\epsilon_i \delta(\epsilon_i - H_i) \equiv 1.$$

Получим:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!} \int \left[\prod_{i=1}^N d\epsilon_i \nu(\epsilon_i) \right] \delta \left(E - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \right),$$

где

$$\nu(\epsilon) = \int \frac{d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \delta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U_0 \ln \frac{\rho}{a} - \epsilon \right) \theta(\epsilon) \quad (4.16)$$

обозначает плотность состояний на единичный интервал энергии для одной частицы. Ступенчатая функция в правой части (4.16) явно учитывает положительность полной энергии одной частицы в нашей задаче. Перейдем к сферическим координатам в импульсном пространстве и цилиндрическим координатам в координатном пространстве и вначале проинтегрируем по абсолютной величине импульса, используя δ -функцию:

$$\nu(\epsilon) = \frac{l_z (2m)^{3/2}}{2\pi\hbar^3} \int_a^{\exp(\epsilon/U_0)} d\rho \rho \sqrt{\epsilon - U_0 \ln \frac{\rho}{a}}.$$

Если ввести новую переменную x согласно

$$x = 2 \left(\frac{\epsilon}{U_0} - \ln \frac{\rho}{a} \right),$$

то выражение для одночастичной плотности состояний примет вид

$$\nu(\epsilon) = \frac{l_z a^2}{2\pi\hbar^3} (m^3 U_0)^{1/2} \exp \left(\frac{2\epsilon}{U_0} \right) \int_0^{2\epsilon/U_0} \sqrt{x} e^{-x} dx.$$

Поскольку нас интересует здесь вопрос сходимости нормировочного интеграла при $\epsilon/U_0 \gg 1$, верхний предел в последнем выражении можно заменить на ∞ , после чего интеграл по x сведется к $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. Таким образом, одночастичная плотность состояний при достаточно большой энергии оказывается экспоненциально большой:

$$\nu(\epsilon) \approx \frac{l_z a^2}{4\hbar^3} \left(\frac{m^3 U_0}{\pi} \right)^{1/2} e^{2\epsilon/U_0}. \quad (4.17)$$

Плотность состояний на единичный интервал энергии всего газа оказывается равной

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &\approx A \int d\epsilon_1 d\epsilon_2 \cdots d\epsilon_N \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N - E) \times \\ &\times \exp\left[\frac{2}{U_0}(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N)\right] = A \exp\left(\frac{2E}{U_0}\right) \times \\ &\times \int d\epsilon_1 d\epsilon_2 \cdots d\epsilon_{N-1} \theta(E - \epsilon_1 - \epsilon_2 - \cdots - \epsilon_{N-1}) \approx \\ &\approx BE^{N-1} e^{2E/U_0}.\end{aligned}$$

Знак приближенных равенств указывает на то, что выражения справедливы в пределе большой энергии, а константы A, B не зависят от энергии. Из (3.5) находим функцию распределения по энергии для газа в логарифмическом потенциале, находящегося в термостате при температуре T :

$$w(E) \propto E^{N-1} \exp\left(\frac{2E}{U_0} - \frac{E}{T}\right).$$

Видно, что это распределение может быть нормировано при том же ограничении $T < U_0/2$, которое возникло при нормировке пространственной функции распределения. Полученный результат следует интерпретировать так, что каноническое распределение как распределение для системы в термостате годится не для всех ситуаций. В случае систем с энергетическим спектром, имеющим экспоненциально большую плотность состояний, неприменимо понятие термостата как системы, не испытывающей обратного влияния со стороны помещаемой в него термодинамической системы. Рассмотренный пример достаточно искусственный. Однако ситуация с невозможностью введения канонического ансамбля возникает и в реальной задаче о статистических свойствах гравитирующих тел.

4. Теплоемкость в классическом пределе

Рассмотрим статистическую механику многоатомной молекулы с позиций классической механики. Пусть число атомов в молекуле равно ν . Энергия разбивается на сумму кинетической энергии поступательного движения центра масс, кинетическую энергию вращательного движения и энергию малых колебаний атомов относительно равновесных по-

ложений. Выше уже было показано, что в классическом пределе, когда справедлива статистика Максвелла-Больцмана, средняя кинетическая нерелятивистская энергия поступательного движения на одну степень свободы и на одну частицу равна $T/2$, см. (4.9). Точно так же можно показать, что если обобщенная координата q_i входит в гамильтониан системы как $k_i q_i^2/2$, то

$$\left\langle \frac{k_i q_i^2}{2} \right\rangle = \frac{T}{2}. \quad (4.18)$$

Действительно, взяв функцию распределения (4.6) (4.6) и выделив в потенциальной энергии нужный вклад, находим

$$\left\langle \frac{k_i q_i^2}{2} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dq_i \frac{k_i q_i^2}{2} \exp\left(-\frac{k_i q_i^2}{2T}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} dq_i \exp\left(-\frac{k_i q_i^2}{2T}\right)} = -\frac{d}{d(1/T)} \ln\left(\frac{2\pi T}{k_i}\right)^{1/2} = \frac{T}{2}.$$

Аналогичный вывод справедлив и для обобщенного импульса. Если молекула нелинейная, то энергия вращательного движения в классическом режиме имеет вид

$$E_{\text{rot}} = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3},$$

где $M_{1,2,3}$ обозначает момент количества движения относительно оси 1, 2 или 3, рассматриваемый как обобщенный импульс, а $I_{1,2,3}$ есть момент инерции относительно соответствующих осей. Число вращательных степеней свободы равно $r_{\text{rot}} = 3$. В случае молекулы с линейной формой вращения вокруг продольной оси отсутствует, а $I_1 = I_2$. Тогда число вращательных степеней свободы равно $r_{\text{rot}} = 2$. Число поступательных степеней свободы всегда равно $r_{\text{trans}} = 3$. Согласно закону равномерного распределения, средняя энергия поступательного движения равна $3T/2$, средняя энергия вращательного движения равна соответственно $3T/2, T$ для нелинейной и линейной молекулы.

Пусть $\nu \geq 2$ есть число атомов в молекуле. Полное число степеней свободы равно 3ν . Тогда на колебания остается $3\nu - 6, 3\nu - 5$ степеней свободы соответственно для нелинейной и линейной молекулы. С колебанием связана кинетическая и потенциальная энергии, поэтому оно эффективно содержит две степени свободы, так что средняя энергия колебаний на одну молекулу равна $(3\nu - 6)T, (3\nu - 5)T$ соответственно для нелинейной и линейной молекулы. Таким образом, теплоемкость

идеального ν -атомного газа из N молекул равна

$$C_V = N \times \begin{cases} 3\nu - 3 & (\text{нелинейная молекула}), \\ 3\nu - \frac{5}{2} & (\text{линейная молекула}). \end{cases} \quad (4.19)$$

Для одноатомного газа

$$C_V = \frac{3}{2}N.$$

При не слишком низких температурах эксперимент не противоречит лишь предсказаниям для одноатомного газа, тогда как для двухатомного, трехатомного и т.д. газа экспериментальные значения теплоемкости меньше предсказаний (4.19). Причина расхождения лежит в квантовых свойствах внутренних степеней свободы многоатомных молекул. Перейдем к их рассмотрению на примере двухатомной молекулы.

5. Газ двухатомных молекул

В первой части этого курса было показано, что квантованные уровни энергии внутреннего движения двухатомной молекулы приближенно разбиваются на сумму электронной $\hbar\omega_{el}$, колебательной и вращательной энергии:

$$\epsilon_{v,K} = \hbar\omega_{el} + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1), \quad (4.20)$$

где $v = 0, 1, \dots$, $K = 0, 1, \dots$ обозначают соответственно колебательное и вращательное квантовые числа. При этом характерные величины квантов энергии электронных, колебательных и вращательных уровней относятся как

$$\hbar\omega_{el} : \hbar\omega_{vibr} : \hbar\omega_{rot} \equiv \hbar\omega_{el} : \hbar\omega : \frac{\hbar^2}{2I} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}, \quad (4.21)$$

где $m/M = 1/2000 - 1/200000$ есть отношение массы электрона к массе ядра. В качестве естественного масштаба электронной энергии $\hbar\omega_{el}$ можно взять энергию диссоциации I_{diss} . В табл. 4.1 приведены энергетические характеристики некоторых двухатомных молекул. Видно, что соотношение (4.21) хорошо выполняется.

Найдем термодинамические функции колебательных степеней свободы в расчете на одну частицу, обозначив соответствующие величины

Таблица 4.1.

Характеристические энергии двухатомных молекул в кельвинах.

Молекула	I_{diss}	$\hbar\omega$	$\frac{\hbar^2}{2I}$
H ₂	52000	6100	85.4
N ₂	113000	3340	2.9
O ₂	59000	2230	2.1
NO	61000	2690	2.4

малыми буквами. Статистическая сумма колебательных степеней свободы равна

$$z_{vibr} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{T} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2T}}. \quad (4.22)$$

Отсюда находим свободную энергию

$$f_{vibr} = T \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right),$$

энтропию

$$s_{vibr} = -\ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2T} \right) + \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right)$$

и энергию

$$E_{vibr}/N = f_{vibr} + T s_{vibr} = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right) - 1}. \quad (4.23)$$

Колебательная теплоемкость на одну частицу равна

$$c_{vibr} = \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (4.24)$$

График зависимости c_{vibr} от температуры показан на рис. 4.1. При $\hbar\omega/T \gg 1$ (низкие температуры) теплоемкость экспоненциально мала: $c_{vibr} \approx \exp(-\hbar\omega/T)$. Качественно экспоненциальная зависимость теплоемкости объясняется на основе принципа Больцмана. Действительно, при низких температурах существенна квантовая дискретность энергетического спектра. При этом существенны только основное и первое

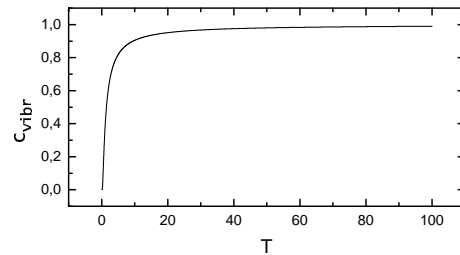


Рис. 4.1.

Температурная зависимость теплоемкости осциллятора. Температура приводится в единицах кванта колебательной энергии $\hbar\omega$.

возбужденное состояния. Теплоемкость пропорциональна числу частиц в возбужденном состоянии $c \propto \exp(-\Delta\epsilon/T)$, где $\Delta\epsilon = \hbar\omega$ равно разности энергий между первым возбужденным и основным состояниями. При $\hbar\omega/T \ll 1$ (высокие температуры) $c_{\text{vibr}} \approx 1$, что согласуется с законом равнораспределения. Из второго столбца табл. 4.1 видно, что квант колебательного движения велик, поэтому при умеренно низких температурах $T < 1000$ К колебательная степень свободы не возбуждается («вымораживается»). Это решает отмеченную проблему классических теплоемкостей газов, поскольку при обычных температурах следует исключить вклад колебаний.

При рассмотрении вращательных степеней свободы необходимо различать случаи молекул, составленных из разных (например, CO или HF и т.д.) и одинаковых (например, H_2 , D_2 и т.д.) атомов. В первом случае статсумма для вращательного движения равна

$$z_{\text{rot}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1)\right]. \quad (4.25)$$

Множитель $2K+1$ учитывает вырождение уровней по квантовому числу проекции орбитального момента ядер на ось z . Сумма (4.25) не вычисляется в элементарных функциях. Найдем явные выражения в двух предельных случаях. При низких температурах $\frac{\hbar^2}{2IT} \gg 1$ можно ограничиться двумя низшими членами разложения $z_{\text{rot}} \approx 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{2IT}}$, а при высоких температурах $\frac{\hbar^2}{2IT} \ll 1$ заменить суммирование по K на инте-

грирование и пренебречь единицей по сравнению с K :

$$z_{\text{rot}} \approx \int_0^{\infty} dK 2K e^{-\frac{\hbar^2}{2IT} K^2} = \frac{2IT}{\hbar^2}. \quad (4.26)$$

По формуле

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (4.27)$$

находим вращательную теплоемкость в соответствующих предельных случаях:

$$c_{\text{rot}} \approx \begin{cases} 3 \left(\frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IT}} & (\text{низкие температуры}), \\ 1 & (\text{высокие температуры}). \end{cases} \quad (4.28)$$

Здесь экспоненциальная зависимость теплоемкости при низких температурах также имеет чисто квантовое происхождение. При высоких температурах мы попадаем в классическую область, где работает закон равнораспределения. Видно, что «гарантом» справедливости теоремы Нернста (или третьего начала термодинамики) выступает квантовая механика. При промежуточных температурах вращательная статсумма (4.25) может быть рассчитана численно, если оборвать суммирование при $K = K_{\text{max}}$. Результат вычисления вращательной теплоемкости представлен на рис. 4.2. Видно, что выход на классический режим происходит уже при температурах порядка удвоенного кванта вращательной энергии, а суммирование можно остановить при весьма умеренном $K_{\text{max}} = 5$. Причину появления небольшого пика при $T \approx 0.7$ можно понять, если решить задачу 4 к этой главе. Кратность вырождения первого возбужденного уровня равна 3, поэтому эффект большой кратности вырождения верхнего уровня в двухуровневой системы проявляется и в данном случае.

Отдельного рассмотрения требуют двухатомные молекулы, составленные из одинаковых атомов. Тождественность ядер накладывает ограничения на их момент количества движения. Волновая функция системы Ψ схематически представляется в виде произведения волновой функции электронной (el) и ядерной (N) подсистем:

$$\Psi = \psi_{\text{el}} \chi_{\text{el}} \psi_{\text{N}} \chi_{\text{N}},$$

где ψ , χ являются соответственно координатной и спиновой волновой функциями. Ψ должна быть симметричной (антисимметричной) относительно перестановки тождественных ядер, если их спин целый (полуцелый). Поскольку χ_{el} не зависит от спинов и координат ядер, она при

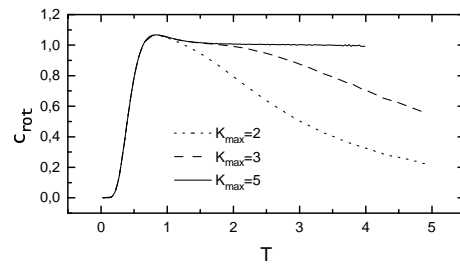


Рис. 4.2.

Температурная зависимость вращательной теплоемкости при различных K_{\max} . Температура приводится в единицах кванта вращательной энергии $\hbar^2/2I$.

такой перестановке симметрична. Во многих случаях ψ_{el} симметрична относительно перестановки ядер. Поэтому полная волновая функция Ψ будет удовлетворять требованиям принципа тождественности, если таким требованиям удовлетворяет произведение $\psi_N \chi_N$. Поскольку координатная волновая функция ядер ψ_N зависит лишь от радиус-вектора \mathbf{R} , ее четность относительно перестановки ядер эквивалентна четности относительно пространственной инверсии $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ и, следовательно, равна $(-1)^K$. Если ядра имеют полуцелый спин, произведение $\psi_N \chi_N$ антисимметрично относительно перестановки ядер, поэтому K должны быть нечетными (четными) для симметричной (антисимметричной) спиновой функции. В случае, когда спин ядер целый, $\psi_N \chi_N$ симметрично относительно перестановки ядер, поэтому K должны быть нечетным (четным) для антисимметричной (симметричной) спиновой функции. Возьмем молекулу H_2 . Ядерный спин S_N равен 0 либо 1. Если $S_N = 1$, мы имеем случай ортоводорода. Спиновая волновая функция симметрична, поэтому $K = 1, 3, \dots$. Вращательная статсумма для молекулы ортоводорода равна

$$z_{\text{rot}}^{\text{ortho}} = \sum_{K=1,3,\dots}^{\infty} (2K+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1)\right] = 3 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{IT}\right) + \dots$$

Если же $S_N = 0$, то модификация молекулярного водорода называется параводородом. Спиновая волновая функция ядер антисимметрична, поэтому $K = 0, 2, \dots$, а вращательная статсумма равна

$$z_{\text{rot}}^{\text{para}} = \sum_{K=0,2,\dots}^{\infty} (2K+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1)\right] = 1 + 5 \exp\left(-\frac{3\hbar^2}{IT}\right) + \dots$$

В пределе высоких температур вращательные статсуммы для обеих модификаций совпадают и равны половине величины классической вращательной статсуммы (4.26). В квазиклассическом режиме этот множитель $1/2$ объясняется тем, что прямое и противоположное направления оси молекулы вида AA , составленной из одинаковых атомов, дают одно и то же состояние. У водорода есть тяжелые изотопы, одним из которых является дейтерий (D). Ядро дейтерия – дейтрон (d) представляет собой связанное состояние протона и нейтрона и является бозоном со спином 1. В случае молекулы D_2 полная ядерная волновая функция должна быть симметрично относительно перестановки ядер. Тогда ортодейтерий, в котором спины ядер складываются ($S_N = 2$), имеет симметричную относительно перестановки спиновую волновую функцию (состояние с $S_N = 0$ также симметрично относительно перестановки спинов ядер). Поэтому координатная волновая функция ядер должна быть симметрична, следовательно, допустимы только четные орбитальные моменты $K = 0, 2, 4, \dots$ для указанных состояний. В парадейтерии $S_N = 1$, спиновая волновая функция ядер антисимметрична относительно перестановки, поэтому ядерная координатная волновая функция также должна быть антисимметричной. Отсюда возможными значениями орбитального момента ядер являются нечетные числа $K = 1, 3, \dots$.

Приведем выражение для статсуммы двухатомной молекулы при температурах, когда колебания считаются вымороженными, а вращательное движение, наоборот, учитывается чисто классически. Полагая, что внешние поля отсутствуют, из (4.6), (4.22) и (4.26) получаем

$$z \equiv z(T, V) = g_{el} g_N \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V \exp\left[-\frac{\hbar(\omega_{el} + \omega)}{T}\right] \frac{2IT}{\hbar^2} \times \\ \times \begin{cases} 1 & \text{(молекула AB)} \\ \frac{1}{2} & \text{(молекула AA)} \end{cases} \quad (4.29)$$

Ядерный статвес для молекулы AB равен $g_N = (2s_A + 1)(2s_B + 1)$. Электронный статвес g_{el} зависит от значений электронного спина S и проекции орбитального момента электронов Λ на ось молекулы. При $\Lambda = 0$ имеем $g_{el} = 2S + 1$. Если $\Lambda \neq 0, S \neq 0$, то вместо g_{el} нужно уметь считать статсумму электронных степеней свободы, определяемую деталями расщепления молекулярных термов [5]. Это выходит за рамки данного курса.

6. Химическое равновесие и реакции

Уравнение любой реакции (химической, ядерной и т.д.) можно записать в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (4.30)$$

где i нумерует реагирующие вещества, A_i обозначает символ вещества, а величины ν_i называются *стехиометрическими коэффициентами*. Например, реакция горения водорода в кислороде с образованием воды $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ приводится к виду (4.30) с коэффициентами $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$. Равновесная статистическая механика позволяет сделать выводы о равновесной концентрации в смеси реагирующих веществ^{4.1}. Пусть реакция идет при фиксированных температуре T и давлении P . В этих условиях в равновесии достигает минимума потенциал Гиббса $\Phi(P, T, \{N_i\})$, в котором в качестве аргумента явно указана совокупность чисел частиц N_i всех реагирующих веществ. Будем рассматривать химическое равновесие в газовой смеси, считая справедливым приближение идеального газа. Тогда вместо N_i можно использовать в качестве независимых параметров парциальные давления $P_i = N_i T / V$. N_i не независимы, а связаны уравнением реакции: $dN_1 / \nu_1 = dN_i / \nu_i$, $i \neq 1$.^{4.2} Изменение потенциала Гиббса равно

$$\delta\Phi = \sum_i \mu_i \frac{\partial N_i}{\partial N_1} \delta N_1 = \sum_i \mu_i \nu_i \delta N_1 / \nu_1,$$

где μ_i — химические потенциалы реагирующих веществ. В равновесии $\delta\Phi = 0$, поэтому условием химического равновесия является соотношение

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (4.31)$$

Из выражения для статсуммы N частиц (4.3) и определения (1.11) на-

^{4.1} Вообще говоря, химическая реакция является неравновесным процессом. Обоснование применения формул равновесной термодинамики в данном случае приводится в книге [8].

^{4.2} Для химических реакций указанное условие означает неделимость атомов, входящих в состав молекулы. Для ядерных и термоядерных реакций подобные соотношения отражают сохранение барионного числа, равного +1 для протона и нейтрона, -1 для их античастиц, и нулю для фотона, электрона и нейтрино с их античастицами.

ходим:

$$\mu_i = T \ln \frac{N_i}{z_i(V, T)} = T \ln \left[\frac{P_i}{T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_i T} \right)^{3/2} \frac{1}{z_i^{\text{internal}}(T)} \right], \quad (4.32)$$

где

$$z_i(V, T) = V \left(\frac{m_i T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} z_i^{\text{internal}}(T)$$

есть одночастичная статсумма. Условие равновесия (4.31) можно записать в двух эквивалентных формах. Во-первых, можно найти соотношение между равновесными числами частиц N_i с помощью первого соотношения в (4.32):

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i z_i^{\nu_i} \equiv K_c(V, T). \quad (4.33)$$

Во-вторых, можно найти соотношение между равновесными парциальными давлениями P_i с помощью второго соотношения в (4.32):

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i \left[T \left(\frac{m_i T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} z_i^{\text{internal}}(T) \right]^{\nu_i} \equiv K_P(T). \quad (4.34)$$

Величины $K_c(V, T)$ и $K_P(T)$ называются соответственно константой реакции по числу частиц (концентрации) и по давлению. Оба соотношения (4.33) и (4.34) выражают собой закон действующих масс. Выражение (4.34) более удобно, поскольку K_P зависит только от температуры.

В качестве примера рассмотрим равновесную ионизацию атомарного водорода $H \rightleftharpoons p + e^-$ на протон p и электрон e^- при заданных P и T . Вычислим *степень диссоциации* α , определив ее как отношение парциального давления свободных протонов P_p к сумме парциальных давлений свободных протонов и протонов, входящих в состав атомов P_H :

$$\alpha = \frac{P_p}{P_p + P_H}.$$

Система в целом электронейтральна: $P_{e^-} = P_p$; эффекты кулоновского взаимодействия не учитываем. Очевидно, что $P_H = (1 - \alpha)(P_p + P_H)$. В терминах α полное давление смеси равно $P = P_H + 2P_p = (1 + \alpha)(P_H + P_p)$. С учетом этих выражений и определения константы реакции K_P находим равновесную степень ионизации:

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + PK_P(T)}} = \left[1 + \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e} \right)^{3/2} \frac{P}{T^{5/2}} e^{I/T} \right]^{-1/2}, \quad (4.35)$$

где m_e есть масса электрона, а $I = 13.6\text{эВ} = 1.58 \times 10^5 \text{ К}$ – потенциал ионизации основного состояния атома водорода. Учтено, что внутренние статсуммы имеют вид $z_H^{\text{internal}} = 4e^{I/T}$, $z_{e^-}^{\text{internal}} = z_p^{\text{internal}} = 2$. Формула (4.35) носит название формулы Саха и имеет очень большое значение в физике звездных атмосфер. Зависимость α от температуры очень сильная. В самом деле, допустим, что $P = 1 \text{ атм} = 10^6 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$. При температурах $T = 10^3, 5 \times 10^3, 10^4, 1.58 \times 10^4, 5 \times 10^4 \text{ К}$ расчет дает соответственно $\alpha = 1.6 \times 10^{-34}, 3.3 \times 10^{-6}, 2.1 \times 10^{-2}, 0.56, 0.99994$. Видим, что, с одной стороны, уже при $T = I/10 = 1.58 \times 10^4$ ионизовано 56 процентов атомов водорода. С другой стороны, при температурах $T < 5000\text{К}$ практически все атомы водорода не ионизованы. Поскольку разность энергий между первым возбужденным уровнем равна $3I/4 \sim I$, то при $T < 5000\text{К}$ практически все атомы водорода находятся в основном состоянии. Именно это позволяет во внутренней статсумме атома при не слишком высоких температурах ограничиться основным состоянием.

Рассмотрим тепловой эффект реакции при фиксированных P, T . Тогда количество тепла равно $(\delta Q)_P = \delta H$, где H обозначает энтальпию. Вычислим величину $T^2 \partial \ln K_P / \partial T$, используя формулу (4.34):

$$T^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \sum_i \nu_i \left(\frac{5}{2} T + T^2 \frac{\partial \ln z_i^{\text{internal}}}{\partial T} \right) = \sum_i \nu_i h_i \equiv -\delta h,$$

где $\delta h = h^{\text{final}} - h^{\text{initial}}$ есть изменение энтальпии в одном акте реакции. При выводе было учтено, что в случае идеального газа энергия на одну частицу равна $e_i \equiv E_i/N_i = 3T/2 + T^2 \partial \ln z_i^{\text{internal}} / \partial T$, энтальпия $h_i \equiv H_i/N_i = (E_i + P_i V)/N_i = e_i + T = 5T/2 + T^2 \partial \ln z_i^{\text{internal}} / \partial T$. Если до достижения химического равновесия произошло δN_0 актов реакции, то теплота реакции равна

$$(\delta Q)_P = -\delta N_0 T^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T}. \quad (4.36)$$

К примеру, применение формулы (4.36) к процессу ионизации дает на один акт $(\delta Q)_P = 5T/2 + I$.

7. Задачи

1. Оценить температуру внутри Солнца, считая, что равновесие поддерживается благодаря компенсации силы гравитационного при-

- тяжения давлением классического одноатомного идеального газа протонов и электронов.
2. Идеальный газ из N классических бесспиновых безмассовых частиц помещен в непроницаемый сосуд объема V . Температура T . Вычислить теплоемкость газа.
 3. Вычислить теплоемкость классического одноатомного газа, помещенного в замкнутый объем V , внутри которого есть область объемом $V_0 < V$, в которой действует поле с потенциальной энергией U_0 .
 4. Показать, что в температурной зависимости теплоемкости двухуровневой системы, у которой кратность вырождения g верхнего уровня настолько велика, что $\ln g \gg 1$, возникает резкий пик. Найти его положение и оценить ширину.
 5. Газ молекул при температуре T находится в сосуде, ограниченном стенками. Вычислить долю тех молекул с энергией, превышающей ϵ_0 , которые достигают стенки.
 6. Зависимость сечения термоядерной реакции $d + t \rightarrow He^3 + n$ от энергии ϵ имеет вид

$$\sigma(\epsilon) = \frac{a}{\epsilon} \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{\epsilon}}\right),$$

где $a = 6 \times 10^{-17} \text{ эВ см}^2$, $b = 1.5 \times 10^3 \text{ эВ}^{1/2}$. Рассчитать выход нейтронов при температурах $T = 10^7, 10^8$ и 10^9 К , взяв за единицу выход при $T = 10^7 \text{ К}$.

7. Зная $I_{\text{diss}}, \hbar\omega$ и $\hbar^2/2I$ для молекулы H_2 (см. табл. 4.1), вычислить соответствующие величины для молекул D_2 и HD .
8. Получить выражение для теплоты реакции в случае фиксированных V, T .
9. Вычислить константу $K_P(T)$ реакции диссоциации молекулы азота $N_2 \rightleftharpoons 2N$ при температурах $T = 1000, 5000 \text{ К}$. Необходимые числовые данные взять из табл. 4.1. Нормальный терм молекулы азота есть $^1\Sigma_g^+$, нормальный терм атома азота – $^4S_{3/2}$.

Глава 5

Идеальный ферми-газ

1. Квантовые состояния частиц в конечном объеме

Переходим к рассмотрению случая, когда среднее расстояние между частицами меньше чем их тепловая длина волны де Бройля:

$$n^{-1/3} < \lambda_T \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mT}}. \quad (5.1)$$

Это условие можно переписать в терминах температуры как

$$T < T_0 \sim \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m}. \quad (5.2)$$

Характерная температура T_0 называется температурой вырождения, а система многих частиц при выполнении условия (5.1) или (5.2) называется вырожденной. В вырожденном газе волновые функции отдельных частиц сильно перекрываются. Поэтому при рассмотрении статистических свойств таких систем необходимо учитывать, что все квантовые частицы в природе относятся к двум фундаментально различным классам. Фермионами называются частицы с полуцелым спином $1/2$, $3/2$ и т.д. Из элементарных частиц к этому классу относятся электроны, протоны, нейтроны и нейтрино. Сложные системы частиц, составленные из нечетного числа фермионов, также являются фермионами, например, изотоп гелия He^3 . Поведение макроскопически большого числа фермионов управляется принципом Паули, согласно которому данное квантовое состояние может быть или свободным, или занятым не более чем одной частицей. Полная волновая функция тождественных фермионов меняет знак при перестановке любой их пары. К другому классу принадлежат бозоны. Их спин целый: $0, 1, 2$ и т.д. Полная волновая функция совокупности тождественных бозонов не меняет знака при перестановке любой их пары. Например, фотоны являются бозонами. Из составных частиц к бозонам относятся атомы, составленные из четного

числа фермионов, например, изотоп гелия He^4 . Статистическая физика обоих указанных классов частиц совершенно различна. В этой главе будут рассмотрены фермионы.

В нулевом приближении пренебрегаем взаимодействием фермионов друг с другом и с внешним полем. Тогда координатная волновая функция частицы представляется плоской волной $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}$. Примем обычный в физике твердого тела подход, согласно которому конечный объем системы $V = L_x L_y L_z$ задается не в виде непроницаемых для частиц стенок, а в виде периодических граничных условий:

$$\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z) = \psi_{\mathbf{p}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z). \quad (5.3)$$

Тогда импульс частицы квантован:

$$(p_x, p_y, p_z) = 2\pi\hbar\left(\frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z}\right), \quad (5.4)$$

$n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$. Координатные волновые функции нормированы условием

$$\int_0^{L_x} dx \int_0^{L_y} dy \int_0^{L_z} dz \psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} \equiv \delta_{n'_x, n_x} \delta_{n'_y, n_y} \delta_{n'_z, n_z}. \quad (5.5)$$

Полная волновая функция индивидуального фермиона $\Psi_{\mathbf{p}, \sigma}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}$ включает в качестве множителя спиновую волновую функцию χ_{σ} , где $\sigma = s_z$ есть собственное значение z -компоненты спина. Для случая $s = 1/2$, который нас в основном и интересует, $\sigma = \pm 1/2$. Аналогичное рассмотрение применимо и для бозонов.

Итак, квантовые состояния частицы в конечном объеме задаются набором квантовых чисел импульса и проекции спина: (\mathbf{p}, σ) . Далее этот набор для краткости будет нумероваться одной буквой $k = (\mathbf{p}, \sigma)$. В случае макроскопических объемов $V \sim 1 \text{ см}^3$ «квант» импульса фантастически мал: $p_0 \sim \hbar/V^{1/3} \sim 10^{-27} \text{ Г см/с}$, поэтому спектр оператора импульса можно считать квазинепрерывным. Тогда суммирование по квантовым числам n_x, n_y, n_z практически во всех случаях можно заменить на интегрирование:

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \approx \int dn_x dn_y dn_z = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r d^3 p, \quad (5.6)$$

а сумма по квантовым состояниям отдельной частицы в этом приближении может быть представлена как

$$\sum_k \approx \sum_{\sigma} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r d^3 p. \quad (5.7)$$

Вместе с тем следует иметь в виду, что это приближенное представление требует существенного уточнения в случае бозе-газа, рассматриваемого в следующей главе.

В квантовой теории состояние системы многих частиц задается указанием числа частиц n_k , называемого числом заполнения, в каждом квантовом состоянии k . Для ферми-газа, в соответствии с принципом запрета Паули, возможны только два значения $n_k = 0, 1$. Возникает задача о нахождении среднего числа заполнения $\langle n_k \rangle \equiv f(\epsilon_k)$ для газа из N фермионов в зависимости от энергии ϵ_k одночастичного состояния. Функция $f(\epsilon_k)$ имеет смысл функции распределения по одночастичным квантовым состояниям.

Нашей главной целью в этой и следующей главах будет рассмотрение термодинамических свойств идеальных квантовых газов. Учет взаимодействия является предметом квантовой теории многих тел и не будет рассматриваться в данном курсе. Вместе с тем ниже мы сделаем ряд качественных выводов о роли взаимодействия в вырожденном ферми-газе.

2. Распределение Ферми – Дирака

Для определенности считаем, что спин фермиона $s = 1/2$. При нулевой температуре $T = 0$ функция распределения $f(\epsilon)$ может быть найдена без использования метода статсумм. Допустим, что внешнее магнитное поле отсутствует. Тогда энергия фермиона не зависит от проекции спина s_z . Мы распределяем N фермионов по дискретным энергетическим уровням так, чтобы на каждом уровне было не более двух частиц, различающихся проекцией спина, см. рис. 5.1. Ясно, что $\langle n_{\mathbf{p},\sigma} \rangle = 1$, если $\epsilon_{\mathbf{p},\sigma} \leq \epsilon_F$, и $\langle n_k \rangle = 0$, если $\epsilon_{\mathbf{p},\sigma} > \epsilon_F$. Величина ϵ_F называется *энергией Ферми* и имеет смысл энергии, отделяющей занятые состояния от свободных. Значит, при $T = 0$ функция распределения имеет вид ступеньки:

$$f(\epsilon_{\mathbf{p},\sigma}) = \theta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{p},\sigma}), \quad (5.8)$$

где $\theta(x) = 0$ при $x \geq 1$, $\theta(x) = 1$ при $x < 0$. В трехмерном импульсном пространстве условие $\epsilon_{\mathbf{p},\sigma} = \epsilon_F$ задает *поверхность Ферми* для каждой проекции спина. Энергия Ферми находится из условия, что полное число частиц газа N получается суммированием среднего числа запол-

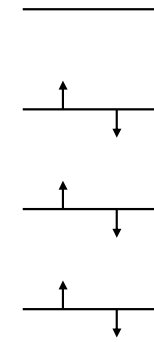


Рис. 5.1.

Заполнение энергетических уровней $N = 6$ фермионами при $T = 0$.

нения по всем квантовым состояниям:

$$N = \sum_k f(\epsilon_k). \quad (5.9)$$

Для идеального ферми-газа $\epsilon_{\mathbf{p},\sigma} = \mathbf{p}^2/2m$, поэтому поверхности Ферми есть сфера. В реальных материалах поверхность Ферми может иметь весьма причудливую форму со сложной топологией. Одной из задач физики твердого тела является экспериментальное определение формы этой поверхности.

Если система однородна в пространстве, с помощью (5.7), (5.8) и (5.9) находим

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \theta(p_F - |\mathbf{p}|) = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (5.10)$$

Тем самым импульс Ферми $p_F = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}$ выражен через плотность числа частиц N/V . Видно, что энергия Ферми

$$\epsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{2m}$$

по порядку величины равна температуре вырождения в энергетических единицах. Поэтому условие сильного вырождения системы многих ферми-частиц можно записать как $T \ll \epsilon_F$. Энергия идеального

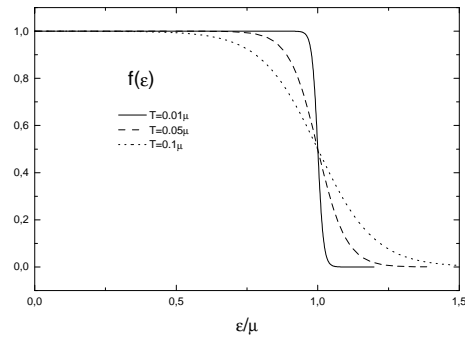


Рис. 5.2.

Фермиевская функция распределения при различных температурах.

ферми-газа при $T = 0$ равна

$$\begin{aligned} E &= \sum_k \epsilon_k f(\epsilon_k) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{p^2}{2m} \theta(p_F - |\mathbf{p}|) = \\ &= \frac{V p_F^5}{10\pi^2 \hbar^3 m} = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Поскольку при $T = 0$ давление равно $P = -dE/dV$, а энергия зависит от объема как $E \propto V^{-2/3}$, то

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

Интересно, что такой вид уравнения состояния справедлив вообще для любых идеальных газов с нерелятивистской зависимостью энергии от импульса, как для фермионов так для бозонов и классического газа.

Для нахождения ферми-распределения при $T \neq 0$ удобнее всего применить большое каноническое распределение (3.6), поскольку числа заполнения квантовых уровней энергии n_k могут меняться за счет переходов частиц с одного уровня на другой. Газ идеальный, поэтому $E_{n,N} = \sum_k \epsilon_k n_k$; $N = \sum_k n_k$. Напомним, что здесь $n = \{k\} = (\mathbf{p}_1, \sigma_1; \mathbf{p}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{p}_N, \sigma_N)$ обозначает совокупность всех квантовых чисел, описывающих квантовое состояние системы N частиц. В качестве подсистемы рассмотрим заданный квантовый уровень k . Совершая в (3.6) подстановку $N \rightarrow n_k$, $E_{n,N} \rightarrow \epsilon_k n_k$, находим вероятность того, что

уровень k содержит n_k частиц:

$$w_{k,n_k} = \frac{e^{n_k(\mu - \epsilon_k)/T}}{\Xi_k}. \quad (5.12)$$

Выражение (5.12) справедливо как для фермионов, так и для бозонов. Разница между типами частиц заключается в возможных значениях n_k . Для фермионов $n_k = 0, 1$, поэтому большая статсумма для уровня k равна

$$\Xi_k = 1 + e^{(\mu - \epsilon_k)/T}.$$

Вероятность того, что состояние k свободно ($n_k = 0$), равна $1/\Xi_k$, вероятность того, что это состояние занято ($n_k = 1$), равна $e^{(\mu - \epsilon_k)/T}/\Xi_k$. Среднее число заполнения $\langle n_k \rangle = \sum_{n_k=0,1} n_k w_{k,n_k}$ и есть искомая функция распределения тождественных фермионов по квантовым состояниям $f(\epsilon_k)$:

$$f(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}. \quad (5.13)$$

Разумеется, такой же результат получается из выражения

$$\langle n_k \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_T,$$

где $\Omega_k = -T \ln \Xi_k$. Выражение (5.13) называется функцией распределения Ферми – Дирака. На рис. 5.2 показаны графики зависимости функции распределения от энергии для сильно вырожденного ферми-газа при различных T . При $T \rightarrow 0$ получаем $f(\epsilon) \rightarrow \theta(\mu - \epsilon)$. Сравнивая этот результат с (5.8), получаем важное соотношение

$$\mu(T = 0) = \epsilon_F. \quad (5.14)$$

При температурах $T \neq 0$ ступенька размывается, причем интервал энергии, на котором происходит уменьшение $f(\epsilon)$ от единицы до нуля, оценивается как $\Delta\epsilon \sim T$. Фермиевская функция распределения (5.13) переходит в классическое распределение Максвелла-Больцмана $f(\epsilon) \propto e^{-\epsilon/T}$ в случае, когда экспоненциальный член в знаменателе (5.13) становится много больше единицы, т.е. при $\langle n_k \rangle \ll 1$. Можно показать (см. задачу к этой главе), что данное условие эквивалентно использованному ранее условию $T \gg T_0$.

Найдем химический потенциал, энергию и теплоемкость сильно вырожденного ферми-газа. При вычислении удобно использовать одночастичную плотность состояний $\nu(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$. Для пространственно-однородной ситуации и квадратичного закона дисперсии $\epsilon_{\mathbf{p},\sigma} = p^2/2m$

получаем с помощью (5.7):

$$\nu(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int 4\pi p^2 dp \delta\left(\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2}. \quad (5.15)$$

Число частиц и энергия равны соответственно

$$\begin{aligned} N &= \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1}, \\ E &= \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Интегралы, похожие на только что приведенные, постоянно встречаются в теории вырожденного ферми-газа. Выведем полезную приближенную формулу для их вычисления, справедливую при $\mu/T \gg 1$. Пусть $F(\epsilon)$ – произвольная достаточно гладкая функция. Вводя новую переменную интегрирования $x = (\epsilon - \mu)/T$, получим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{F(\epsilon)d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1} &= T \int_{-\mu/T}^\infty \frac{F(\mu + xT)dx}{e^x + 1} = \\ &= T \left[\int_{-\mu/T}^0 \frac{F(\mu + xT)dx}{e^x + 1} + \int_0^\infty \frac{F(\mu + xT)dx}{e^x + 1} \right] = \\ &= T \left[\int_0^{\mu/T} F(\mu - xT)dx + \int_0^\infty \frac{F(\mu + xT)dx}{e^x + 1} - \right. \\ &\quad \left. - \int_0^{\mu/T} \frac{F(\mu + xT)dx}{e^x + 1} \right] \approx \int_0^\mu d\epsilon F(\epsilon) + \\ &\quad + T \int_0^\infty \frac{dx}{e^x + 1} [F(\mu + xT) - F(\mu - xT)]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Приближенное равенство возникло вследствие замены $\mu/T \rightarrow \infty$ в верхнем пределе интегрирования, справедливой в случае сильного вырождения. Разлагая разность $F(\mu + xT) - F(\mu - xT)$ в ряд по xT и учитывая, что

$$\int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12},$$

получим искомую приближенную формулу:

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{F(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1} \approx \int_0^\mu d\epsilon F(\epsilon) + \frac{\pi^2 T^2}{6} F'(\mu). \quad (5.18)$$

Возвращаясь к нахождению термодинамических функций ферми-газа, с помощью (5.18) находим:

$$\begin{aligned} N &\approx \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{8\mu^2}\right), \\ E &\approx \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2 T^2}{8\mu^2}\right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Методом последовательных приближений по малому отношению T/μ из первого соотношения находим

$$\mu(T) \approx \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2 T^2}{12\epsilon_F^2}\right), \quad (5.20)$$

откуда энергия

$$E \approx \frac{3}{5} N \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2 T^2}{12\epsilon_F^2}\right).$$

Учтено, что $\mu(0) = \epsilon_F$. Теплоемкость вырожденного ферми-газа

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \approx \frac{\pi^2 T}{2\epsilon_F} N$$

линейно зависит от температуры. В отличие от классического результата $C_V = 3N/2$, предсказывающего постоянную теплоемкость и не удовлетворяющего теореме Нернста, квантовый расчет этой теореме удовлетворяет. Отношение квантового результата к классическому по порядку величины равно $T/\epsilon_F \ll 1$, т.е. в вырожденном случае происходит своеобразное «вымораживание» поступательных степеней свободы. В физике твердого тела зависимость $\epsilon(\mathbf{p})$ может быть довольно сложной, и одночастичная плотность состояний $\nu(\epsilon)$ зависит от энергии не так, как в рассмотренном здесь случае свободных частиц. Тем не менее можно показать (см. задачу к этой главе), что линейная зависимость теплоемкости от температуры сохраняется и дается выражением

$$C_V(T) = \frac{\pi^2 T}{3} \nu(\epsilon_F), \quad (5.21)$$

в которое входит плотность состояний на поверхности Ферми.

Очевидно, что приближение идеального Ферми-газа для электронов в кристаллах является слишком грубым. Требуется учесть их взаимодействие как с атомами решетки так и друг с другом. Обе задачи

чрезвычайно сложны. Ниже будут схематически описаны два наиболее простых метода учета взаимодействия электронов с периодической решеткой. Учет взаимодействия электронов друг с другом выходит за рамки этого курса.

3. Приближение сильной связи

В первой части курса возникновение зонной структуры было продемонстрировано на примере точного решения уравнения Шредингера для частицы в модельном периодическом потенциале

$$U(x) = -G \sum_n \delta(x - na). \quad (5.22)$$

Как правило, задача о нахождении уровней энергии электрона в периодическом поле реальных кристаллов не может быть решена точно. Приходится применять различные приближенные методы. Одним из таких методов является приближение сильной связи. Рассмотрим его идею на примере нахождения уровней энергии $E < 0$ одномерном периодическом поле (5.22). Для этого требуется найти решение уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - G \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - an)\psi = E\psi. \quad (5.23)$$

Вспомним, что точное решение этого уравнения приводит к зависимости энергии от квазиимпульса $E(q) = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$, где κ определяется решением трансцендентного уравнения

$$\cos qa = \operatorname{ch} \kappa a - \frac{mG}{\hbar^2 \kappa} \operatorname{sh} \kappa a.$$

При $mGa/\hbar^2 \gg 1$ можно найти приближенный явный вид зависимости энергии от квазиимпульса

$$E(q) \approx -\frac{mG^2}{2\hbar^2} \left(1 + 4e^{-mGa/\hbar^2} \cos qa\right). \quad (5.24)$$

Напомним, что зависимость энергии от квазиимпульса называется *законом дисперсии*.

Допустим, однако, что точное решение этой задачи неизвестно. Попробуем найти приближенный ответ, зная, что при условии $mGa/\hbar^2 \gg$

1 в нулевом приближении можно пренебречь влиянием всех других δ -ям на какую-то выделенную. Уровень энергии и волновая функция электрона в одиночной δ -яме имеют вид

$$E_0 = -mG^2/2\hbar^2,$$

$$\psi_0(x) = \sqrt{\kappa_0} e^{-\kappa_0|x|},$$

где $\kappa_0 = mG/\hbar^2$. Волновая функция $\psi_0(x - an)$ описывает электрон, локализованный при $x = an$. Попробуем найти решение уравнения Шредингера с волновой функцией вида

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_0(x - an). \quad (5.25)$$

Согласно общим принципам квантовой механики, $|C_n|^2$ равно вероятности оказаться в состоянии с волновой функцией $\psi_0(x - an)$, а C_n является амплитудой вероятности того, что электрон локализован вблизи точки $x = an$. Подставим волновую функцию указанного вида в (5.23) и учтем, что ψ_0 является решением уравнения Шредингера

$$-\hbar^2 \psi_0''/2m - G\delta(x)\psi_0 = E_0\psi_0$$

в одиночной δ -яме. Получим уравнение

$$(E - E_0) \sum_n C_n \psi_0(x - na) = -G \sum_n \sum_{l \neq n} C_n \delta(x - la) \psi_0(x - na). \quad (5.26)$$

Умножим его слева на $\psi_0^*(x - n'a)$ и проинтегрируем по x . При этом возникнет, во-первых, выражение для так называемого *интеграла перекрытия*

$$I_{nn'} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_0^*(x - an') \psi_0(x - an) = (1 + \kappa_0 a |n - n'|) e^{-\kappa_0 a |n - n'|}. \quad (5.27)$$

При $\kappa_0 a \gg 1$ в нулевом порядке по экспоненциально малому параметру $e^{-\kappa_0 a}$ имеем приближенно $I_{nn'} \approx \delta_{nn'}$. Во-вторых, появляются матричные элементы потенциальной энергии взаимодействия

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_0^*(x - an') [-G\delta(x - al)] \psi_0(x - an) = -G\kappa_0 e^{-\kappa_0 (|l - n'| + |l - n|)}.$$

Вместо дифференциального уравнения Шредингера получим алгебраическое уравнение для нахождения уровней энергии и коэффициентов разложения C_n :

$$\begin{aligned} (E - E_0)C_{n'} &\approx -G\kappa_0 \sum_{n \neq n'} e^{-\kappa_0 a |n - n'|} C_n \approx \\ &\approx -G\kappa_0 e^{-\kappa_0 a} (C_{n'-1} + C_{n'+1}). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Учтено, что слагаемые с $|n - n'| \geq 2$ экспоненциально подавлены, поэтому их можно отбросить. Ищем решение (5.28) в виде плоской волны:

$$C_n = \alpha e^{iqan}. \quad (5.29)$$

Подстановка его в (5.28) приводит к выражению

$$E(q) = E_0 - \frac{2mG^2}{\hbar^2} e^{-mGa/\hbar^2} \cos qa.$$

Ответ получен в пределе $\kappa_0 a \gg 1$. Он совпал с соответствующим пределом точного решения (5.24).

Заметим, что найденная волновая функция (5.25) удовлетворяет условию

$$\psi(x + a) = e^{iqa} \psi(x),$$

т.е. является правильной волновой функцией с точки зрения теоремы Блоха. В самом деле, сдвинем координату x на постоянную решетку a . Получим

$$\begin{aligned} \psi(x + a) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \psi_0(x - an + a) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{n+1} \psi_0(x - an) = \\ &= e^{iqa} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \psi_0(x - an) = e^{iqa} \psi(x). \end{aligned}$$

При выводе было учтено, что согласно (5.29) справедливо соотношение $C_{n+1} = e^{iqa} C_n$.

Теперь можно сделать обобщение, состоящее в том, что не обязательно считать, что потенциал отдельного одномерного «атома» представляет собой δ -функцию. Единственное требование состоит в том, что в нем должно быть по крайней мере одно связанное состояние. Как известно, в симметричной одномерной яме такое состояние всегда есть. Матричный элемент «атомного» потенциала между состояниями

$\psi_0(x - an)$ и $\psi_0(x - a(n \pm 1))$ называется *параметр перескока* (*hopping parameter* в англоязычной литературе). Будем обозначать его $-\gamma$. В рассмотренном выше примере $\gamma = G\kappa_0 e^{-\kappa_0 a}$. В реальных ситуациях этот параметр определяется экспериментально. Отметим экспоненциальную зависимость параметра перескока от расстояния между атомами в решетке в данной простой модели. Это и оправдывает учет перескока электрона только на ближайший соседний узел. На качественном уровне вывод об экспоненциальном подавлении вероятности перескока электрона на соседний узел остается справедливым и в случае двух и трех измерений.

Сформулируем теперь суть приближения сильной связи. Сначала сделаем это в одномерном случае для одного атома в элементарной ячейке. Пусть $C_n \equiv C_n(t)$ есть амплитуда вероятности электрону оказаться локализованным на «атоме» с координатой $x = an$ в момент времени t в одномерном «кристалле» с постоянной решетки a . Если пренебречь влиянием остальных атомов, энергия электрона будет E_0 . В следующем приближении электрон может перепрыгнуть направо или налево на соседний «атом». Амплитуда вероятности такого перескока $-\gamma$. Если пренебречь возможностью перескока на атомы, следующими за ближайшими (хотя это и не обязательно!), уравнение Шредингера для такой ситуации можно переписать в виде

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = E_0 C_n - \gamma (C_{n-1} + C_{n+1}). \quad (5.30)$$

Коэффициенты разложения волновой функции стационарного состояния с энергией E подчиняются уравнению

$$(E - E_0)C_n = -\gamma (C_{n-1} + C_{n+1}),$$

имеющему решение $C_n \propto e^{iqan}$, где

$$E(q) = E_0 - 2\gamma \cos qa.$$

Здесь q есть квазиимпульс. Если быть точным, то квазиимпульсом следует называть величину $\hbar q$, а q будет тогда квазиволновым числом. Ниже в целях экономии места не будем делать различия между этими величинами, называя их обе квазиимпульсом. Для достаточно малых значений квазиимпульса $qa \ll 1$ можно разложить косинус в ряд и получить приближенно

$$E(q) \approx E_0 - 2\gamma + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}. \quad (5.31)$$

Зависимость энергии от квазиимпульса оказалась очень похожа на закон дисперсии нерелятивистского свободного электрона за исключением того, что вместо его массы сюда вошла величина

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a}.$$

Она называется *эффективной массой* электрона и определяется его взаимодействием с кристаллической решеткой. Если амплитуда вероятности перескока электрона на соседний узел велика, то эффективная масса мала, и наоборот. Таким образом, эффективная масса характеризует инерционные свойства электрона в кристаллической решетке. Она определяется энергией взаимодействия электрона с атомом решетки и не имеет никакого отношения к массе электрона в пустом пространстве.

Можно переписать C_n как $C(x_n = an)$. Если ввести одномерные «векторы» $\delta_1 = a$, $\delta_2 = -a$ от данного атома, находящегося в точке $x = an$, к его ближайшим соседям, то приведенное уравнение можно переписать в виде

$$i\hbar \frac{dC(x_n)}{dt} = E_0 C(x_n) - \gamma [C(x_n + \delta_1) + C(x_n + \delta_2)],$$

который допускает обобщение на случаи двух и трех пространственных измерений. В предположении, что параметр перескока одинаков для прыжков электрона ко всем ближайшим соседям, указанное обобщение приближения сильной связи на случай большего числа пространственных измерений можно записать в виде уравнения

$$i\hbar \frac{dC(\mathbf{R}_n)}{dt} = E_0 C(\mathbf{R}_n) - \gamma \sum_l C(\mathbf{R}_n + \delta_l). \quad (5.32)$$

\mathbf{R}_n пробегает по атомам кристаллической решетки, l нумерует ближайших соседей. Подстановка решения в виде плоской волны

$$C(\mathbf{R}_n) \propto e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n}$$

приводит к закону дисперсии электрона

$$E(\mathbf{q}) = E_0 - \gamma \sum_l e^{i\mathbf{q}\delta_l}. \quad (5.33)$$

Здесь снова предполагалось, что в элементарной ячейке кристалла имеется один атом. Выбор начала отсчета энергии произволен, поэтому

обычно полагают $E_0 = 0$. В случае более чем одного атома необходимо вводить свою амплитуду вероятности пребывания электрона на каждом из атомов. Практически интересный случай двух атомов в элементарной ячейке иллюстрируется задачей к этой главе про электронный спектр графена.

4. Приближение слабой связи

Рассмотрим задачу об уровнях энергии электрона в периодическом поле кристалла с другой стороны, используя теорию возмущений. Такой подход в физике твердого тела называется *приближением слабой связи*. Снова для определенности ограничимся одномерным случаем и потенциалом простейшего вида

$$U(x) = 2U_0 \cos \kappa x,$$

где $\kappa = 2\pi/a$, a – период решетки: $U(x+a) = U(x)$. Эффекты конечной длины L кристалла в x -направлении учтем с помощью периодических граничных условий (5.3) на волновые функции невозмущенной задачи. Очевидно, что $N = L/a$ равно числу атомов в одномерном кристалле. В нулевом приближении волновая функция электрона есть

$$\psi_q(x) = L^{-1/2} \exp(iqx),$$

энергия $\epsilon_q^{(0)} = \hbar^2 q^2 / 2m$, где $q = 2\pi n / L$, $n = 0, \pm 1, \dots$. Поправка первого порядка исчезает:

$$\begin{aligned} \epsilon_q^{(1)} &= \langle q | U(x) | q \rangle = \int_0^L dx \psi_q^*(x) U(x) \psi_q(x) = \frac{2U_0}{L} \int_0^L dx \cos \kappa x = \\ &= \frac{2U_0}{\kappa L} \sin \frac{2\pi L}{a} = 0, \end{aligned}$$

поэтому необходим второй порядок теории возмущений. Во втором порядке находим:

$$\epsilon_q^{(2)} = \sum_{q'} \frac{|\langle q' | U(x) | q \rangle|^2}{\epsilon_q^{(0)} - \epsilon_{q'}^{(0)}} = U_0^2 \left(\frac{1}{\epsilon_q^{(0)} - \epsilon_{q+\kappa}^{(0)}} + \frac{1}{\epsilon_q^{(0)} - \epsilon_{q-\kappa}^{(0)}} \right).$$

Поправка отлична от нуля, однако в случае выполнения равенства $\epsilon_q^{(0)} = \epsilon_{q \pm \kappa}^{(0)}$ теория возмущений не применима из-за вырождения уровней. В

терминах волновых векторов условие вырождения принимает вид $q = \pm\kappa/2 = \pm\pi/a$, т.е. вырождение возникает тогда, когда волновой вектор частицы попадает на границу зоны Бриллюэна. Как мы знаем, при вырождении уровней следует искать решение уравнения Шредингера в виде линейной комбинации исходной плоской волны и волны, отраженной от границы зоны Бриллюэна: $\psi = c_1\psi_q + c_2\psi_{q-\kappa}$. Уравнение Шредингера для ψ сведется к системе линейных уравнений на коэффициенты $c_{1,2}$:

$$\begin{aligned} c_1\epsilon_q^{(0)} + U_0c_2 &= \epsilon_q c_1, \\ U_0c_1 + c_2\epsilon_{q-\kappa}^{(0)} &= \epsilon_q c_2. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Условие разрешимости дает уровни энергии:

$$\epsilon_q^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[\epsilon_q^{(0)} + \epsilon_{q-\kappa}^{(0)} \pm \sqrt{(\epsilon_q^{(0)} - \epsilon_{q-\kappa}^{(0)})^2 + 4U_0^2} \right].$$

При $U_0 = 0$ и $q < \kappa/2$ получаем $\epsilon_q^{(\pm)} = \epsilon_{q-\kappa}^{(0)}, \epsilon_q^{(0)}$. При $q > \kappa/2$ $\epsilon_q^{(\pm)} = \epsilon_q^{(0)}, \epsilon_{q-\kappa}^{(0)}$. Таким образом, в невозмущенную энергию $\epsilon_q^{(0)}$ при $q < \kappa/2$ переходит $\epsilon_q^{(-)}$, а при $q > \kappa/2$ в невозмущенную энергию переходит $\epsilon_q^{(+)}$. При $q = \kappa/2$ зависимость энергии от импульса испытывает скачок $\Delta = 2U_0$, и в спектре энергий возникает щель величины Δ . На левой границе зоны Бриллюэна $q = -\kappa/2$ имеет место такой же скачок. Групповая скорость пакета электронных волн в кристалле $v_g = \hbar^{-1}d\epsilon_q/dq$ обращается в нуль при $q = \pm\kappa/2$, поэтому при этих значениях импульса происходит так называемое брэгговское отражение электронной волны. Аналогичные скачки (хотя и другой величины) и брэгговские отражения будут и при значениях импульса $q = \pm\kappa, \pm 3\kappa/2 \dots$. Чтобы в этом убедиться, надо принять в расчет, что рассмотренный модельный потенциал $U(x) \propto \cos \kappa x$ является лишь первой гармоникой разложения в ряд Фурье $U(x) = \sum_l U_l \cos l \kappa x$ периодической функции $U(x+a) = U(x)$. Секулярное уравнение следует составлять с учетом интерференции нескольких брэгговских отражений. Полный анализ сложен, но качественные выводы о возникновении щели в спектре энергий не изменяются. Картина зависимости энергии от волнового числа приведена на рис. 5.3. Такой способ представления спектра называется *схемой расширенных зон*. Можно воспользоваться понятием квазиимпульса и периодичностью энергии как функции квазиимпульса $\epsilon_{q+\kappa} = \epsilon_q$ и привести все участки зависимости ϵ_q к первой зоне Бриллюэна. Резуль-

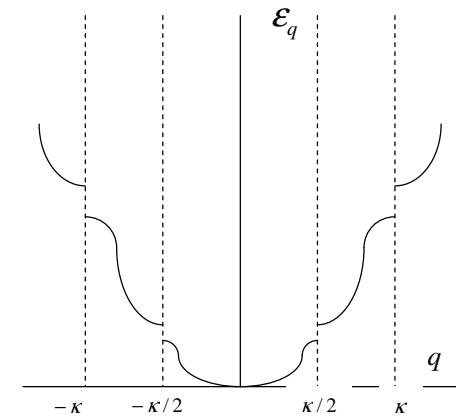


Рис. 5.3.

Схематический вид спектра в схеме расширенных зон

тат показан на рис. 5.4. В реальной трехмерной ситуации картина зон, конечно, сложнее. Например, некоторые зоны могут перекрываться.

Проведем подсчет числа состояний в зоне, т.е. числа независимых значений импульса (или энергии). Поскольку величина кванта импульса равна $p_0 = 2\pi\hbar/L$, см. (5.4), а область независимых значений импульса ограничена первой зоной Бриллюэна $-\pi\hbar/a \leq p \leq \pi\hbar/a$, число независимых значений импульса в зоне равно

$$\frac{2\pi\hbar/a}{2\pi\hbar/L} = \frac{L}{a} = N,$$

т.е. числу атомов в нашем одномерном кристалле. Значит, на одну элементарную ячейку приходится, с учетом двукратного вырождения по проекции спина, два состояния электрона. Этот вывод справедлив и в трехмерном случае.

Приведенный подсчет числа состояний служит основой классификации кристаллических тел по типам проводимости. Если элементарная ячейка состоит из атомов одновалентных элементов, зона (например, зона 1 на рис. 5.4) заполнена наполовину, и в ней есть разрешенные состояния. При наложении сколь угодно малого электрического поля электроны могут переходить в эти состояния, т.е. в образце возникает электрический ток. Мы имеем дело с металлом. Типичный металл — медь. Если зона 1 заполнена полностью, а зона 2 разрешенных значений

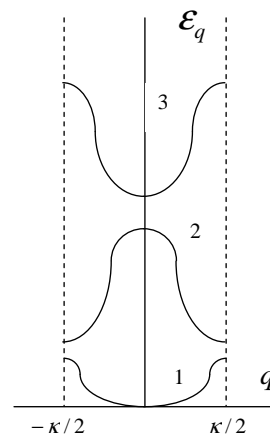


Рис. 5.4.

Схематический вид спектра, приведенного к первой зоне Бриллюэна

энергии электрона отделена от нее щелью Δ , то при малых полях электрического тока нет. Это диэлектрик. Ток может пойти в случае достаточно сильных полей $e\mathcal{E} > \Delta$, когда возникает электрический пробой диэлектрика. Промежуточный случай полупроводника возникает, когда, скажем, зоны 1 и 2 заполнены, а величина щели Δ , отделяющей свободную зону 3 от заполненной зоны 2, достаточно мала для того, чтобы электроны из 2 попадали в 3 за счет теплового возбуждения. Типичным полупроводником является германий.

В случае одного пространственного измерения возможен любопытный эффект, на возможность которого указал Р.Пайерлс. Пусть имеется одномерная периодическая с периодом a решетка из атомов одновалентного элемента. Согласно представленной классификации она обладает металлической проводимостью, поскольку на одну элементарную ячейку такого одномерного кристалла приходится один атом, и зона $-\pi\hbar/a \leq p \leq \pi\hbar/a$ заполнена ровно наполовину. Допустим, что каждый второй атом смещается на одно и то же расстояние от положения, которое он занимал в исходной решетке. Тогда получается кристалл, у которого элементарная ячейка состоит из двух атомов, но период ее равен $2a$. Первая зона Бриллюэна $-\pi\hbar/2a \leq p \leq \pi\hbar/2a$ оказалась заполненной полностью, поскольку число разрешенных состояний на ячейку с учетом проекции спина равно $2 \frac{2\pi\hbar/2a}{2\pi\hbar/L} = L/aN = 1$, а не 2, как было

в случае решетки с периодом a . Произошел переход металл-изолятор. Имеются экспериментальные результаты, указывающие на такой переход в некоторых сложных химических соединениях.

5. Модель «желе». Экранирование и роль кулоновских эффектов

Внешние электроны одновалентных атомов в периодической решетке отдают свои электроны на создание высокой проводимости. Поэтому рассмотренная выше модель свободных электронов годится для описания электронов проводимости в металлах. Учет взаимодействия электронов проводится в рамках теории ферми-жидкости Ландау. Основная идея подхода состоит в том, что вместо электронов в ней фигурируют квазичастицы с такими же квантовыми числами как электрон. Функция распределения квазичастиц включает в себя некоторую функцию взаимодействия, которая зависит от нескольких свободных параметров. Эти параметры находятся из сопоставления с экспериментальными данными по теплоемкости, магнитной восприимчивости и т.д. Изучение теории ферми-жидкости не входит в рамки данного курса.

Сделаем лишь два замечания об эффектах взаимодействия в рамках простейшей модели твердого тела с металлической проводимостью. Согласно так называемой модели «желе» электроны считаются газом невзаимодействующих частиц с эффективной массой, учитывающей взаимодействие их с решеткой. Сама решетка рассматривается как фон равномерно распределенных положительных зарядов, в точности компенсирующих заряд электронов. Допустим, что в систему внесен сторонний заряд Ze , и мы интересуемся вопросом о влиянии решетки и электронов на электрическое поле, создаваемое этим зарядом. Потенциал этого поля дается решением уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho(\mathbf{r}) = -4\pi [Ze\delta^3(\mathbf{r}) - |e|n(\mathbf{r}) + |e|n_0],$$

где $|e|n_0$ есть равномерный положительный фон, обусловленный атомами решетки. Электронный газ считаем сильно вырожденным, так что температура $T = 0$. Тогда локальная плотность электронов $n(\mathbf{r})$ равна

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \theta \left[\epsilon_F - \frac{p^2}{2m} + |e|\varphi(\mathbf{r}) \right] = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} [\epsilon_F + |e|\varphi(\mathbf{r})]^{3/2}.$$

Электростатический потенциал определяется локальной электронной плотностью, в свою очередь зависящей от этого потенциала. Поскольку $\epsilon_F \gg |e|\varphi$, приближенно имеем

$$n(\mathbf{r}) \approx n_0(1 + 3|e|\varphi(\mathbf{r})/2\epsilon_F),$$

где $n_0 = p_F^3/3\pi^2\hbar^3$ есть плотность электронов, не возмущенная сторонним зарядом. В итоге получаем уравнение

$$\nabla^2\varphi - \frac{1}{r_D^2}\varphi = -4\pi Ze\delta^3(\mathbf{r}),$$

где $r_D^2 = \epsilon_F/6\pi e^2 n_0$. Сферически-симметричное решение имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{eZ}{r} e^{-r/r_D}$$

и описывает экранирование стороннего заряда на расстоянии порядка r_D . Этот параметр называется дебаевским радиусом экранирования.

Энергия кулоновского взаимодействия пары электронов в электронном газе плотности n оценивается как $U_c \sim e^2 n^{1/3}$. Ее отношение к характерной кинетической энергии электрона $\sim \epsilon_F$ оказывается порядка $U_c/\epsilon_F \sim (a_B n^{1/3})^{-1}$. Поэтому относительный вклад кулоновского отталкивания в электронном уменьшается с ростом плотности в разительном отличии от классического случая. Этот вывод является прямым следствием принципа Паули.

6. Энергетический спектр полупроводников

Для качественного понимания зонной структуры полупроводников обратимся к рис. 5.4. Хотя приведенные там кривые получены в модели слабой связи, картина зонного спектра в общих чертах будет такой же и в другом предельном случае – модели сильной связи. В этой модели за основу берутся связанные состояния электронов в отдельных атомах. После сведения атомов в периодическую решетку уровни энергии размываются в зоны, как это было показано в первой части курса на примере «гребенки» из δ -функций. Рассмотрим вначале чистый полупроводник. В спектре его состояний имеется полностью заполненная валентная зона, в качестве которой возьмем зону 2 на рис. 5.4, и пустая (при $T = 0$) зона проводимости, отделенная от валентной зоны энергетической щелью. Зона проводимости показана кривой 3 на рис. 5.4.

Типичные значения параметра щели Δ лежат в интервале от ~ 0.1 эВ до ~ 2 эВ, т.е. $\Delta/T \gg 1$.

Проводимость возникает при $T \neq 0$ за счет перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Вычислим концентрацию носителей тока в чистом полупроводнике. Для этого найдем функцию распределения дырок, т.е. пустых состояний в полностью заполненной валентной зоне. Если $f_e(\epsilon)$ есть вероятность того, что состояние электрона с энергией ϵ занято, то вероятность того, что это состояние свободно (т.е. является дыркой), равна

$$f_h(\epsilon) = 1 - f_e(\epsilon) = 1 - \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1} = \frac{1}{e^{(-\epsilon+\mu)/T} + 1}.$$

Выберем начало отсчета энергии в потолке валентной зоны. Тогда энергия валентного электрона есть $\epsilon = -\epsilon_h = -p^2/2m_h$, где m_h имеет смысл эффективной массы дырки. Пустое состояние в «море» состояний с отрицательной энергией имеет положительную энергию, и функцию распределения дырок можно записать в виде

$$f_h(\epsilon_h) = \frac{1}{e^{(\epsilon_h - (-\mu))/T} + 1}.$$

Химпотенциал дырок в чистом полупроводнике равен по величине и противоположен по знаку химпотенциалу электронов. Энергия электрона в зоне проводимости $\epsilon_e = \Delta + p^2/2m_e$, где m_e есть эффективная масса электрона. Как мы знаем, $m_{e,h}$ характеризует крутизну зависимости $\epsilon(\mathbf{p})$ вблизи экстремумов в случае изотропного энергетического спектра. Численно, отношение эффективных масс к массе свободного электрона $m_{e,h}/m$ лежат в интервале от 0.016 до 0.7 в зависимости от полупроводника. Поскольку минимальная энергия электронов в зоне проводимости равна Δ , а $\Delta \gg T$, концентрация электронов проводимости относительно мала для того чтобы приближенно использовать функцию распределения Максвелла-Больцмана вместо фермиевской. То же справедливо для дырок. В силу условия электронейтральности концентрации электронов и дырок равны: $n_e = n_h$. Отсюда находим уравнение для определения химпотенциала μ :

$$n_e = e^{(\mu-\Delta)/T} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2m_e T}} = e^{-\mu/T} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2m_h T}} = n_h.$$

Получаем:

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \approx \frac{\Delta}{2},$$

т.е. уровень Ферми $\mu(0)$ лежит в середине запрещенной зоны. Концентрация носителей равна

$$n_e = n_h = \left(\frac{\sqrt{m_e m_h} T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/2T}.$$

Полагая $m_e = m_h = 0.02m$, $\Delta = 0.5$ эВ, находим $n_e = 2.2 \times 10^{12}$ см⁻³ при $T = 300$ К и $n_e = 1.1 \times 10^{13}$ см⁻³ при $T = 350$ К.

На самом деле в полупроводниковой электронике используются не чистые полупроводники, а примесные. Если в решетку из четырехвалентных атомов германия Ge внедрить пентавалентные атомы мышьяка As, лишний электрон из As может попасть в зону проводимости. В результате получится донорный полупроводник или полупроводник n -типа. Примесь трехвалентного индия In в Ge, наоборот, забирает к себе электрон из валентной зоны, создавая там дырку. Получается акцепторный полупроводник или полупроводник p -типа.

При рассмотрении примесной проводимости для определенности ограничимся полупроводником n -типа. Оценим энергию донорного уровня в предположении, что лишний донорный электрон находится в основном состоянии экранированного кулоновского поля положительно заряженного иона донорного атома. Если диэлектрическая проницаемость основного кристалла $\epsilon \sim 20$, то энергия донорного уровня составит, по порядку величины,

$$\epsilon_d = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = -\text{Ry} \frac{m_e}{m \epsilon^2} \sim -5 \times 10^{-5} \text{Ry} \sim -10^{-3} \Delta.$$

Значит, донорный уровень расположен в запрещенной зоне чуть ниже дна зоны проводимости. Аналогичное рассмотрение акцепторного уровня показывает, что он расположен в запрещенной зоне чуть выше потолка валентной зоны. Пусть $N_d^{(0)}$ – число донорных атомов в образце. Эти атомы могут терять донорные электроны, отправляя их в зону проводимости. Найдем число электронов на донорных уровнях N_d . Электрон на донорном уровне может находиться либо в состоянии с проекцией спина $+1/2$, либо $-1/2$. Эмпирически известно, что если на донорном уровне уже есть электрон, то второго электрона с противоположной проекцией спина не может там оказаться из-за кулоновского отталкивания. Число состояний донорных электронов равно

$$\Gamma_d = 2^{N_d} \times \frac{N_d^{(0)}!}{N_d!(N_d^{(0)} - N_d)!},$$

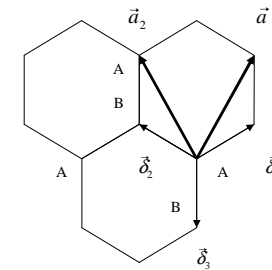


Рис. 5.5.

Кристаллическая структура графена. $\mathbf{a}_{1,2}$ – базисные векторы, $\delta_{1,2,3}$ – векторы в направлении ближайших соседей.

где первый множитель задает число состояний донорных электронов на донорных уровнях, а второй – число способов выбрать N_d электронов на донорных уровнях из полного числа $N_D^{(0)}$ донорных электронов. Свободная энергия $F_d = \epsilon_d N_d - T \ln \Gamma_d$. Из выражения $\mu = \left(\frac{\partial F_d}{\partial N_d} \right)_T$ находим число электронов на донорных уровнях:

$$N_d = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{(\epsilon_d - \mu)/T} + 1}.$$

$N_d^{(0)} - N_d$ электронов уходят в зону проводимости.

7. Задачи

1. Оценить температуру вырождения для электронного газа в металле, полагая плотность числа частиц $n \sim 10^{22}$ см⁻³.
2. Оценить импульс и энергию Ферми протонов и нейтронов в тяжелом ядре U_{92}^{238} . Взаимодействием частиц друг с другом пренебречь.
3. Показать, что условие слабого вырождения (классический режим) $T \gg T_0$ эквивалентно условию малости среднего числа заполнения $\langle n_k \rangle \ll 1$.
4. Вычислить первую квантовую поправку к уравнению состояния идеального слабо вырожденного ферми-газа ($T \gg T_0$).
5. Вычислив дисперсию Δn_k^2 числа заполнения уровня k , найти дисперсию числа частиц идеального сильно вырожденного ферми-газа ΔN^2 в большом каноническом ансамбле. Сравнить со случаем классического газа.

6. Прямоугольный сосуд с площадью основания 100 см^2 и высотой 10 см находится в однородном поле тяжести Земли. Сколько нейтронов можно поместить в этот сосуд? Вычислить энергию нейтронов. Считать, что вещество сосуда непроницаемо для нейтронов, а температура $T = 0$. Взаимодействием нейтронов друг с другом пренебречь.
7. Вывести соотношение (5.21) в случае произвольной зависимости $\epsilon = \epsilon(p_x, p_y, p_z)$.
8. Идеальный газ из $N = 10^6$ тождественных нерелятивистских фермионов со спином $s = 1/2$ помещен в поле изотропного гармонического осциллятора $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2/2$ с частотой $\omega/2\pi = 100 \text{ Гц}$. Найти плотность частиц в зависимости от координаты, энергию Ферми и теплоемкость системы при условии $T/\epsilon_F \ll 1$. Ответ довести до числа при $T = 10^{-2}\epsilon_F$.
9. В приближении сильной связи получить явный вид закона дисперсии электрона в простой кубической, гранецентрированной кубической и объемноцентрированной кубической решетках. Найти эффективную массу электрона, выраженную через параметры a и γ . Вычислить вектор групповой скорости электрона и найти его значение на границе первой зоны Бриллюэна. Считать, что в элементарной ячейке находится один атом.
10. Вычислить температурную зависимость электронной теплоемкости полупроводника без примесей.
11. Кристаллическая решетка графена, который является двумерной кристаллической модификацией углерода, состоит из двух подрешеток А и В, см. рис. 5.5. Найти закон дисперсии электронов в графене в приближении сильной связи. Выбрав начало отсчета энергии при энергии электрона, связанного с атомом углерода, найти значения квазиимпульса, при которых энергия обращается в нуль. Разложить энергию вблизи этих значений квазиимпульса и убедиться, что она имеет линейный вид. Найти скорость электронов в графене в линейном приближении для закона дисперсии, используя известные значения решеточной постоянной и параметра перескока $a = 1.42 \text{ \AA}$, $\gamma = 2.8 \text{ эВ}$.
12. Электронно-дырочный спектр графена, найденный в предыдущей задаче, имеет такой же вид как у бесцелевого беспримесного полупроводника с линейным законом дисперсии: $\epsilon_{e,h} = \pm v_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$, где верхний (нижний) знак относится соответственно к электронам e (дыркам h). Численное значение скорости Ферми v_F является предметом предыдущей задачи. Вычислить число носителей и

- электронно-дырочную теплоемкость в зависимости от температуры. Вычислить число носителей при наличии однородного электрического поля $\mathbf{E} = \mathcal{E}(1,0)$, направленного вдоль оси x . Считать, что образец расположен в плоскости (x, y) и имеет размеры $L_x \times L_y$.
13. Вычислить концентрацию носителей и электронную теплоемкость полупроводника n -типа при температурах, когда можно пренебречь вкладом электронов из валентной зоны. Для численной оценки взять концентрацию донорных атомов $n_d^{(0)} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $m_e/m = 0.02$, энергию ионизации донорного атома $|\epsilon_d| = 0.01 \text{ эВ}$.
 14. В массивных нейтронных звездах плотность нейтронов может оказаться столь большой (оценить соответствующую величину!), что их фермиевское движение станет ультрарелятивистским. Системе выгодно понизить энергию за счет захвата ультрарелятивистских электронов протонами: $e^- + p \rightleftharpoons n + \nu_e$. Предполагая, что химпотенциал нейтрино равен нулю, а звезда в целом электронейтральна, вычислить равновесную концентрацию электронов, протонов и нейтронов.
 15. В нейтронных звездах гравитация уравнивается давлением вырожденного газа нейтронов. Найти радиус нейтронной звезды с массой порядка массы Солнца.

Глава 6

Идеальный бозе-газ

1. Функция распределения идеального бозе-газа

Применим формулу (5.12) к выводу среднего числа заполнения идеального бозе-газа, т.е. газа тождественных бозонов. Для бозонов нет ограничений на число заполнения квантового уровня k , поэтому $n_k = 0, 1, \dots, \infty$. Большая статсумма для уровня k есть

$$\Xi_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{n_k(\mu-\epsilon_k)/T} = \frac{1}{1 - e^{(\mu-\epsilon_k)/T}}.$$

Среднее число заполнения $\langle n_k \rangle$ уровня k в бозе-газе, имеющее смысл функции распределения $f(\epsilon_k)$, находится из соотношения

$$\langle n_k \rangle \equiv f(\epsilon_k) = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{e^{(\epsilon_k-\mu)/T} - 1}, \quad (6.1)$$

где $\Omega_k = -T \ln \Xi_k$. Классический предел $f(\epsilon) \approx e^{(\mu-\epsilon)/T}$ квантового распределения (6.1) для бозонов достигается в режиме малых средних чисел заполнения всех уровней $\langle n_k \rangle \ll 1$. Как и в случае ферми-газа, условием этой малости является неравенство $T \gg T_0 \sim \hbar^2 n^{2/3}/m$. Выражение для числа частиц бозе-газа в виде суммы средних чисел заполнения квантовых уровней

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k-\mu)/T} - 1} \quad (6.2)$$

служит для нахождения химпотенциала $\mu(T, N)$ как функции числа частиц и температуры. Из (6.2) следует вывод, что химпотенциал идеального бозе-газа не может быть положительным, $\mu \leq 0$. Действительно, ввиду квазинепрерывности спектра поступательной энергии частицы в макроскопическом объеме, при суммировании по состояниям в (6.2) в

случае $\mu > 0$ обязательно возникнет полюсная ситуация $\epsilon_k = \mu$, и число частиц в системе окажется бесконечным в противоречии с исходным предположением. Энергия бозе-газа дается выражением

$$E = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{(\epsilon_k-\mu)/T} - 1}. \quad (6.3)$$

Как неоднократно подчеркивалось ранее, при практических расчетах вместо суммы по квантовым состояниям удобно интегрировать по энергии, используя плотность состояний $\nu(\epsilon)$. Если спин частиц s , то спиновая кратность вырождения $g = 2s + 1$, и одночастичная плотность состояний записывается как

$$\nu(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \epsilon^{1/2}. \quad (6.4)$$

С помощью этой величины число частиц бозе-газа и его энергия представляются в виде:

$$N = \int_0^{\infty} \frac{\nu(\epsilon)d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} - 1}, \quad (6.5)$$

и

$$E = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon\nu(\epsilon)d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} - 1}. \quad (6.6)$$

2. Фотоны в тепловом равновесии

Тепловое излучение в объеме V представляет собой газ фотонов, находящихся в тепловом равновесии с веществом стенок, ограничивающих этот объем. Фотоны являются безмассовыми частицами с законом дисперсии $\epsilon = c|\mathbf{p}|$, имеют два независимых состояния поляризации. Однако из того, что число состояний поляризации фотона равно двум, вовсе не следует значение спина $1/2$ и что фотон является фермионом. В релятивистской квантовой механике доказывается, что безмассовые частицы имеют два поляризационных состояния независимо от величины их спина. Другие известные безмассовые частицы (нейтрино) могут появляться только парами частица-античастица, поэтому тепловые свойства нейтринного газа надо описывать фермиевским распределением. Поскольку фотоны излучаются и поглощаются веществом, их число N_{ph} в заданном объеме не постоянно. Если фиксировать T и V , то условием

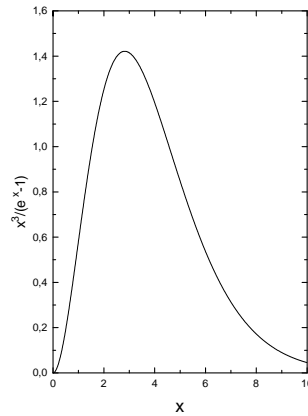


Рис. 6.1.

Спектральная плотность равновесного излучения согласно формуле Планка (6.8) в безразмерных переменных $x = \hbar\omega/T$.

равновесия при переменном N_{ph} является $(\partial F/\partial N_{\text{ph}})_{T,V} = \mu_{\text{ph}} = 0$, т.е. химпотенциал фотонного газа равен нулю. Фотоны могут появляться в любом количестве, определяемом только внешними условиями, поэтому для описания их тепловых свойств следует использовать распределение Бозе (6.1) $\mu = 0$. Энергия фотонного газа в объеме V вычисляется из (6.6):

$$E = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{c|\mathbf{p}|}{e^{c|\mathbf{p}|/T} - 1}. \quad (6.7)$$

Учитывая, что $\epsilon = \hbar\omega$, из (6.7) находим спектральную плотность энергии теплового излучения:

$$\rho_{\omega} \equiv \frac{d(E/V)}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (6.8)$$

известную как *формула Планка*. Из рис. 6.1 определяем, что спектральная плотность теплового излучения достигает максимума при $x_m = 2.82$, что соответствует $\hbar\omega_m = 2.82T$. Асимптотики формулы (6.8) имеют вид

$$\rho_{\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \begin{cases} \omega^2 T, & \omega \ll \omega_m \\ \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/T}, & \omega \gg \omega_m \end{cases}. \quad (6.9)$$

Предел $\omega \ll \omega_m$ носит название закона Рэлея-Джинса и отвечает классической картине электромагнитных волн. Действительно, классиче-

ское решение уравнений Максвелла, описывающее электромагнитные волны, можно представить в виде набора гармонических осцилляторов. По теореме о равномерном распределении энергия осциллятора равна T независимо от частоты, а число колебаний на единичный интервал частот пропорционально ω^2 , откуда $\rho_{\omega} \propto \omega^2 T$. Полная плотность энергии во всем диапазоне частот оказывается бесконечной. Эта неадекватность классической физики получила название «ультрафиолетовой катастрофы» и в конце XIX века послужила стимулом к экспериментальному исследованию свойств теплового излучения, что и привело М.Планка к открытию правильного квантового закона (6.8). Другой предельный случай формулы Планка ($\omega \gg \omega_m$) называется законом Вина. Он соответствует коротковолновой асимптотике, когда излучение представляется в виде точечных квантов энергии $\hbar\omega$. Поскольку плотность числа колебаний также пропорциональна ω^2 , то классическая статистика Больцмана и дает закон Вина

$$\rho_{\omega} \propto \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/T}.$$

Любопытно, что этот закон был открыт задолго до формулировки Планком квантовых концепций. Однако он не был интерпретирован как указание на квантовую природу излучения. Квантовая интерпретация закона Вина была дана А.Эйнштейном уже после открытия М.Планка.

Плотность энергии теплового излучения получается интегрированием спектральной плотности по всем частотам. Используя табличное значение интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

находим

$$\frac{E}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{T^4}{\pi^2 (c\hbar)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{4\sigma}{c} T^4,$$

где постоянная (в обычных единицах СИ) σ)

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4 c}{60 (\hbar c)^3} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$$

называется постоянной Стефана-Больцмана.

Хотя исторически газ фотонов начал исследоваться в земных лабораториях в виде теплового излучения в полости, в частности, обычной печи, в настоящее время он является одной из самых знаменитых субстанций в астрофизике и космологии, т.е. науки, посвященной изучению строения и эволюции Вселенной как целого. Одним из самых

выдающихся научных открытий было открытие в 1965 г. космического фонового излучения американскими исследователями А. Пензиасом и Р. Уилсоном, удостоенным за это открытие Нобелевской премии. В настоящее время с помощью детекторов, установленных на орбитальных космических аппаратах, его спектр измерен с колоссальной точностью и представляется кривой на рис. 6.1, соответствующей температуре $T = 2.725$ К. Космическое фоновое излучение является сохранившимся реликтом эпохи ранней Вселенной, когда фотоны и пары частица-античастица находились в тепловом равновесии. По мере расширения Вселенной температура падала. Падала и энергия фотонов, так что в какой-то момент они выпали из равновесия, перестав взаимодействовать с нейтральным веществом. По этой причине равновесный планковский спектр сохранился до нашего времени и сохранится дальше, несмотря на отсутствие процессов, поддерживающих тепловое равновесие фонового электромагнитного излучения и вещества.

Увеличение точности измерения температуры космического фонового излучения привело к бурному развитию экспериментальной космологии. С помощью детекторов фона космического излучения, установленных на высотных зондах, в 1979 году было выяснено, что эта температура зависит от направления, с которого регистрируется излучение. Зависимость имела вид $T(\theta) = T_0(1 + a \cos \theta)$. Эта так называемая *дипольная анизотропия* вызвана движением Солнечной системы относительно системы отсчета, в которой фотонный газ космического фонового излучения как целое покоится. Она является следствием эффекта Доплера. Из измеренной величины $a \sim v/c \sim 10^{-3}$ была определена скорость движения $v \approx 400$ км/с. Были зарегистрированы также годовые вариации скорости, вызванные орбитальным движением Земли вокруг Солнца. А поскольку галактическая скорость Солнечной системы была известна из других измерений, полученная информация позволила определить скорость нашей Галактики - Млечного Пути - относительно фона. Она оказалась равна примерно 600 км/с.

На этом развитие экспериментальной космологии не остановилось. Космический аппарат СОВЕ, запущенный в 1990 г., обнаружил угловые вариации температуры космического фонового излучения, отличные от упомянутой дипольной анизотропии. Они имеют место на очень малых угловых масштабах $\theta \sim 10^{-3}$, а их величина оказалась на уровне $\Delta T/T \sim 10^{-5}$. Теоретическая интерпретация этих измерений позволила многое узнать о Вселенной на самых ранних этапах ее развития, в частности, установить ее геометрию, соотношение вещества, излучения, темной материи и т.д. Руководитель проекта СОВЕ Дж. Смут также

был удостоен Нобелевской премии за открытие мелкомасштабных угловых вариаций температуры фонового излучения.

3. Конденсация Бозе – Эйнштейна

Рассмотрим идеальный газ тождественных бозонов, число которых сохраняется. В большом каноническом ансамбле можно фиксировать заданное среднее число частиц за счет введения химического потенциала $\mu \neq 0$. Пусть внешние поля отсутствуют. Мы знаем, что для бозе-газа $\mu \leq 0$. Дифференцируя (6.5) по T при $N = \text{const}$, получаем уравнение для определения производной химпотенциала по температуре:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\int_0^\infty \frac{(\epsilon - \mu)\epsilon^{1/2} e^{(\epsilon - \mu)/T} d\epsilon}{[e^{(\epsilon - \mu)/T} - 1]^2}}{T \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} e^{(\epsilon - \mu)/T} d\epsilon}{[e^{(\epsilon - \mu)/T} - 1]^2}} < 0.$$

Следовательно, с уменьшением температуры химпотенциал бозе-газа монотонно убывает по абсолютной величине, оставаясь отрицательным. Если существует такая температура T_0 , что $\mu(T_0) = 0$, то при $T < T_0$ химпотенциал останется равным нулю. Найдем T_0 , положив в выражении для N (6.5) $\mu = 0$, $T = T_0$:

$$N = \frac{gVm^{3/2}T_0^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \frac{gVm^{3/2}T_0^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

Для решения этой и подобных задач следует воспользоваться табличными интегралами

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^{z-1} dx}{e^x - 1} &= \Gamma(z)\zeta(z), \\ \int_0^\infty \frac{x^z e^x dx}{(e^x - 1)^2} &= \Gamma(z+1)\zeta(z), \\ \int_0^\infty \frac{x^{2n-1} dx}{e^x - 1} &= \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Дзета-функция определена рядом

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-z}.$$

Вот несколько ее значений: $\zeta(3/2) \approx 2.612$, $\zeta(5/2) \approx 1.341$, $\zeta(3) \approx 1.202$, $\zeta(5) \approx 1.037$. B_n – числа Бернулли. Для некоторых из них известен явный вид: $B_1 = 1/6$, $B_2 = 1/30$, $B_3 = 1/42$, $B_4 = 1/30$. Кроме того, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. С учетом выписанных выражений получаем численный ответ для T_0 :

$$T_0 = 3.1 \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3},$$

из которого видим, что найденная температура оказалась порядка температуры вырождения. Однако при $T < T_0$ возникает парадоксальная ситуация: поскольку при $T < T_0$ должно быть $\mu = 0$, среднее число частиц

$$N = \frac{gV m^{3/2} T^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2},$$

казалось бы, получает зависимость от T , в противоречии с условием $N = \text{const}$. Парадокс явился следствием того, что одночастичная плотность состояний $\nu(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$, вычисленная в квазиклассическом приближении, не учитывает вклада состояния с энергией $\epsilon = 0$. С учетом этого уровня вычисленное при $T < T_0$ число частиц следует интерпретировать как число частиц бозе-газа на возбужденных уровнях энергии:

$$N_{\epsilon>0}(T) = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}.$$

Тогда число частиц N_0 на уровне энергии $\epsilon = 0$ макроскопически велико

$$N_0(T) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right].$$

Это прямое следствие бозе-статистики, которая разрешает нахождение на данном уровне сколь угодно большого числа частиц. При $T = 0$ все частицы идеального бозе-газа занимают уровень с наименьшей энергией. Происходит своеобразная конденсация в энергетическом пространстве, называемая *конденсацией Бозе – Эйнштейна*.

Разберем вопрос об особенностях термодинамических функций бозе-газа в окрестности температуры конденсации на примере бозе-газа нерелятивистских свободных частиц. Для этого найдем явный вид зависимости $\mu(T)$ при $T = T_0 + \Delta T$, $\Delta T/T_0 \ll 1$. Поскольку при $T \leq T_0$

$\mu(T) = 0$ со всеми своими производными, достаточно рассмотреть только случай $\Delta T > 0$. Поскольку $\nu(\epsilon) = A\epsilon^{1/2}$ [см. (6.4)], из (6.5) находим:

$$\begin{aligned} N &= A \sum_{k=0}^{\infty} e^{\mu(k+1)/T} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} e^{-(k+1)\epsilon/T} = A\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) T^{3/2} \times \\ &\times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{\mu(k+1)/T}}{(k+1)^{3/2}} = A\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) T^{3/2} \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{\mu(k+1)/T} - 1}{(k+1)^{3/2}} + \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right] = \\ &= N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} + A\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) T^{3/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{\mu(k+1)/T} - 1}{(k+1)^{3/2}}. \end{aligned}$$

Поскольку химический потенциал μ мал, в сумме наиболее существенны большие k , и суммирование можно приближенно заменить на интегрирование, а само интегрирование провести по частям:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{\mu(k+1)/T} - 1}{(k+1)^{3/2}} &\approx \int_0^\infty dx \frac{e^{-|\mu|(x+1)/T} - 1}{(x+1)^{3/2}} = 2e^{-|\mu|/T} - \\ &- \frac{4|\mu|}{T} \int_0^\infty d(x+1)^{1/2} e^{-|\mu|(x+1)/T} = \\ &= 2e^{-|\mu|/T} - \frac{4|\mu|}{T} \int_1^\infty dy e^{-|\mu|y^2/T}. \end{aligned}$$

Последний интеграл в этой формуле представляем как $\int_1^\infty = \int_0^\infty - \int_0^1$ и снова принимаем в расчет, что в интеграле \int_0^1 можно экспоненту разложить в ряд. Интеграл же \int_0^∞ сводится к интегралу Гаусса. Удерживая лишь лидирующий вклад по отношению к малой величине $|\mu|/T$, окончательно получаем

$$N \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} - 1 \right] \approx 2A\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \pi^{1/2} T |\mu|^{1/2}.$$

Вблизи T_0 явное выражение имеет вид

$$\mu(T) = -\zeta^2 \left(\frac{3}{2} \right) \frac{9}{16\pi T_0} (T - T_0)^2. \quad (6.11)$$

Поскольку при $T \leq T_0$ имеет место равенство $\mu(T) = 0$, видим, что химический потенциал и его первая производная по температуре непрерывны

при $T = T_0$, тогда как вторая производная имеет разрыв:

$$[\mu''] = -\zeta^2 \left(\frac{3}{2}\right) \frac{9}{8\pi T_0}.$$

Это означает, что энергия и теплоемкость непрерывны при температуре бозе-конденсации, а производная теплоемкости по температуре имеет разрыв:

$$\left[\frac{dC_V}{dT}\right]_{T=T_0} = \frac{A[\mu'']}{T_0} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} e^{\epsilon/T_0}}{(e^{\epsilon/T_0} - 1)^2} d\epsilon = -\frac{27N}{16\pi T_0} \zeta^2 \left(\frac{3}{2}\right) \approx -3.66 \frac{N}{T_0}.$$

В свое время казалось, что такая конденсация может объяснить явление сверхтекучести в He^4 . Однако эксперименты по рассеянию медленных нейтронов в He^4 выявили, что доля конденсата при температурах менее 1 К составляет всего лишь %, поэтому объяснение перехода в сверхтекучее состояние нельзя отнести на счет конденсации Бозе – Эйнштейна. Вместе с тем настойчивые поиски экспериментального подтверждения явления бозе-конденсации продолжались и увенчались успехом лишь в 1995 г. (т.е. спустя 70 лет после теоретического предсказания) в опытах с совсем другими системами нежели жидкий He^4 . Используя технику удержания и охлаждения нейтральных атомов щелочных элементов физикам удалось создать бозе-конденсаты в разреженных газах атомов Li^7 , Na^{23} , Rb^{87} . Число частиц в конденсатах в разных экспериментах варьировалось от 10^3 до 10^7 . Уровень энергии, на который проходила бозе-конденсация, был основным состоянием квантовой частицы в потенциале анизотропного гармонического осциллятора

$$U(\mathbf{r}) = \frac{m}{2} [\omega_\perp^2 (x^2 + y^2) + \omega_\parallel^2 z^2],$$

эффективно представляющего действие полей ловушки, удерживающей атомы от разлета. Затем поля выключались, атомы свободно разлетались. Измерялось импульсное и пространственное распределение разлетающихся атомов. На основании этих измерений и был сделан вывод о получении бозе-конденсата. В последовавшей за тем лавине работ были изучены физические свойства конденсатов, обнаружены различные красивые эффекты, включая рождение квантованных вихрей при приведении конденсата во вращение и т.д. Тем самым была создана и отработана методика контролируемого воздействия на квантовые состояния конденсатов с целью проверки фундаментальных квантовых закономерностей в ансамблях из макроскопически большого числа атомов. Число

групп физиков-экспериментаторов, получивших и исследовавших бозе-конденсаты паров щелочных элементов исчисляется десятками. В частности, П.Л. Чаповский из ИАиЭ СО РАН в 2011 году впервые в нашей стране получил бозе-конденсат в парах рубидия.

Конечно же, простая модель, не учитывающая взаимодействия между атомами, не может использоваться для интерпретации и описания экспериментальных данных по конденсации Бозе-Эйнштейна. Вместе с тем способ учета взаимодействия атомов щелочных элементов при низких температурах, достигнутых в экспериментах, известен. В основе метода лежит тот факт, что при таких температурах рассеяние атомов происходит в s -волне. Амплитуда рассеяния в этом случае характеризуется длиной рассеяния a , которая определяется экспериментально. Взаимодействие в s -волне эффективно происходит в точке, поэтому потенциал взаимодействия моделируется с помощью простого выражения $U(\mathbf{r}) \propto a\delta^3(\mathbf{r})$.

4. Задачи

1. Оценить температуру вырождения для жидкого He^4 , полагая плотность массы $\rho \sim 0.2 \text{ г/см}^3$.
2. Вычислить первую квантовую поправку к уравнению состояния идеального слабо вырожденного бозе-газа ($T \gg T_0$). Сравнить со случаем ферми-газа.
3. Рассмотреть термодинамику фотонного газа. Показать, давление что равно одной трети от плотности энергии. Получить уравнение адиабаты на PV - и VT -плоскости. Сравнить со случаем идеального одноатомного нерелятивистского классического газа.
4. Рассчитать длину волны космического фонового излучения с температурой $T \approx 3 \text{ К}$.
5. Вычислить эквивалентную массовую плотность космического фонового излучения с температурой $T = 2.7^\circ \text{ К}$ и сравнить ее с критической плотностью $\rho_c \sim 10^{-29} \text{ г/см}^3$. (Теоретическая космология предсказывает, что пространственная геометрия Вселенной существенно различается в зависимости от того, как средняя плотность соотносится с ρ_c). Вычислить также плотность числа тепловых фотонов в печке, нагретой до температуры $T = 10^3 \text{ К}$. При вычислении использовать (6.10).

6. Оценить: (а) отношение энтропии излучения к энтропии вещества для Солнца, (б) энтропию фотонов реликтового излучения во Вселенной, полагая ее радиус равным 10^{10} световых лет. В качестве модели Солнца взять идеальный классический газ протонов и электронов, в котором сила тяжести уравновешена градиентом давления.
7. Идеальный бозе-газ из N частиц помещен в однородное поле тяжести. Вычислить температуру бозе-конденсации T_0 и выяснить особенности энергии, теплоемкости и производной теплоемкости по температуре в окрестности T_0 .
8. $N = 10^6$ атомов рубидия ^{87}Rb находятся в ловушке, действие которой можно представить потенциалом анизотропного гармонического осциллятора $U(\mathbf{r}) = \frac{m_{\text{Rb}}}{2} [\omega_{\perp}^2(x^2 + y^2) + \omega_{\parallel}^2 z^2]$; m_{Rb} – масса атома рубидия. Поперечная и продольная частоты равны соответственно $\omega_{\perp}/2\pi = 10^2$ Гц, $\omega_{\parallel}/2\pi = 10$ Гц. Вычислить температуру бозе-эйнштейновской конденсации T_0 и теплоемкость газа атомов ниже этой точки. Выяснить характер особенности теплоемкости в зависимости от температуры в окрестности T_0 . Взаимодействием атомов между собой пренебречь.
9. Имеется бозе-конденсат атомов на уровне с наименьшей энергией в потенциале, приведенном в предыдущей задаче, причем число частиц на возбужденных уровнях пренебрежимо мало. Найти импульсное распределение свободно разлетающихся атомов после выключения поля, вычислить отношение $\langle p_{\perp}^2 \rangle / \langle p_z^2 \rangle$. Сравнить это отношение с тем, что предсказывает тепловое распределение. Взаимодействием атомов друг с другом пренебречь.
10. Вычислив дисперсию Δn_k^2 числа заполнения уровня k , найти дисперсию числа частиц идеального сильно вырожденного бозе-газа ΔN^2 в большом каноническом ансамбле. Рассмотрение провести для свободных частиц и для частиц в поле анизотропного гармонического осциллятора $U(\mathbf{r}) = \frac{m}{2} [\omega_{\perp}^2(x^2 + y^2) + \omega_{\parallel}^2 z^2]$ для температур выше и ниже температуры бозе-эйнштейновской конденсации. Сравнить со случаем классического газа.
11. Изобразить примерный вид изотерм идеального бозе-газа на PV -плоскости в широком интервале температур от нулевой до $T \gg T_0$, включая область бозе-конденсации.
12. $2N$ тождественных фермионов со спином $s_f = 1/2$ связаны в пары, представляющие собой бозоны с полным спином $s_b = 0$. Система помещена в поле анизотропного гармонического осциллятора и находится при температуре $\xi T_{\text{ВЕС}}$, где $\xi < 1$, а $T_{\text{ВЕС}}$ есть

- температура конденсации Бозе-Эйнштейна N бозонов в указанном поле. Затем взаимодействие между фермионами адиабатически выключается, и бозе-газ, состоящий из пар фермионов, переходит в идеальный ферми-газ $2N$ частиц в том же самом поле. Найти температуру ферми-газа. Вкладом энергии связанного состояния в полную энергию пренебречь. (*Примечание.* Управлять силой взаимодействия атомов можно благодаря так называемому *резонансу Фешбаха*, когда длина рассеяния фермионов, определяющая эффективный потенциал их взаимодействия, меняет знак при адиабатическом изменении внешнего магнитного поля.)
13. Найти температуру конденсации Бозе-Эйнштейна T_0 газа бесспиновых бозонов и температурную зависимость числа частиц в конденсате в сферически симметричном поле вида

$$U(r) = U_0 \left(\frac{r}{a} \right)^{\gamma}$$

- в D пространственных измерениях. Выяснить характер особенности термодинамических функций в окрестности температуры $T = T_0$.
14. В 2010 году в журнале Nature была опубликована статья [J. Klaers, et al., Nature, 468, 545 (2010)], в которой представлены результаты по наблюдению бозе-эйнштейновской конденсации фотонов (!) Как такое возможно, если фотоны безмассовые, и их число не сохраняется? Дело в том, что в указанном эксперименте фотоны находились в оптическом резонаторе, заполненном красителем при комнатной температуре. Краситель обеспечивал условие теплового равновесия для фотонов. Число фотонов в оптическом резонаторе регулировалось лазерной накачкой. Резонатор ограничивался двумя сферическими зеркалами с радиусом кривизны $R = 100$ см, разведенных на расстояние $D_0 = 1.46 \times 10^{-4}$ см вдоль диаметра. На расстоянии r от оптической оси в поперечном направлении расстояние между зеркалами в продольном направлении равно
- $$D(r) = D_0 - 2(R - \sqrt{R^2 - r^2});$$
- $D_0 = D(0)$. Из граничных условий проекция волнового вектора на оптическую ось равна $k_{\parallel}(r) = \pi s/D(r)$, где $s = 7$ по условиям эксперимента. (а) Показать, что эффективный закон дисперсии для фотонов в таком резонаторе эффективно соответствует массивным нерелятивистским частицам в поле двумерного гармонического осциллятора. Найти минимальную энергию, эффективную массу фотона в резонаторе и частоту осциллятора. Сравнить

полученные цифры с характерной тепловой энергией объяснить, почему число фотонов в таком резонаторе можно считать фиксированным. *Указание.* Использовать параксиальное приближение, когда все поперечные расстояния и компоненты импульсов много меньше продольных. (б) Найти число фотонов, необходимое для их бозе-эйнштейновской конденсации на уровень с наименьшей энергией при температуре $T = 300$ К.

Глава 7

Кристаллическая решетка и ее колебания

В первой части курса мы уже разбирали основные особенности спектра квантовой частицы в периодическом потенциале решетки, рассматривая одномерную модель. Сформулируем основные понятия, касающиеся идеальной решетки в трех измерениях. Под кристаллической решеткой будем понимать регулярное расположение атомов в пространстве. Решающее значение имеют симметрии решетки, т.е. такие преобразования, которые совмещают ее с собой. Основные преобразования включают сдвиги, повороты на определенные углы, отражения и комбинации перечисленных преобразований. Е.С.Федоровым в 1895 г. были найдены 230 возможных пространственных групп преобразований решетки. Имеется также полная классификация кристаллических систем и классов, соответствующих группам преобразований.

1. Кубические решетки

Из всех преобразований мы рассмотрим лишь преобразования сдвига $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$, совмещающие решетку с собой. Вектор сдвига

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (7.1)$$

представляется в виде линейной комбинации с целочисленными коэффициентами $n_{1,2,3}$ трех основных векторов трансляции $\mathbf{a}_{1,2,3}$. Эти векторы не должны лежать в одной плоскости; в остальном их выбор произволен. Узел решетки задается вектором \mathbf{R}_n с определенным значением трех целых чисел $n_{1,2,3}$. С каждым узлом решетки можно связать базис из ν атомов, располагающихся относительно \mathbf{R}_n в точках $x_i \mathbf{a}_1 + y_i \mathbf{a}_2 + z_i \mathbf{a}_3$, где $i = 1, 2, \dots, \nu$, $|x_i|, |y_i|, |z_i| < 1$. Можно сказать, что кристаллическая структура = решетка + базис. Известны кристаллы, где базис состоит из более чем 10^3 атомов!

Мы коснемся лишь простейших кубических решеток с базисом из одного атома. Простая кубическая решетка (ПК) имеет основные век-

торы

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{e}_x, \mathbf{a}_2 = a\mathbf{e}_y, \mathbf{a}_3 = a\mathbf{e}_z, \quad (7.2)$$

Здесь и далее $\mathbf{e}_{x,y,z}$ есть орты вдоль соответствующих направлений, a – длина ребра куба. Объемноцентрированная кубическая (ОЦК) решетка задается векторами

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z - \mathbf{e}_x), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z - \mathbf{e}_y), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z), \quad (7.3)$$

тогда как гранецентрированная кубическая (ГЦК) – векторами

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y). \quad (7.4)$$

Выберем узел решетки и отложим от него три вектора $\mathbf{a}_{1,2,3}$. Параллелепипед, имеющий в качестве ребер указанные векторы называется элементарной ячейкой. Ее объем равен

$$v = (\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]). \quad (7.5)$$

Если объем кристалла V , то число элементарных ячеек равно $N = V/v$.

Кристаллические плоскости задаются с помощью индексов Миллера (i, j, k) . Разберем способ их введения на примере простой кубической решетки. Если плоскость отсекает по осям x, y, z соответственно расстояния a, b, c , ее уравнение имеет вид

$$F(x, y, z) \equiv x/a + y/b + z/c - 1 = 0.$$

Берем обратные величины $(1/a, 1/b, 1/c)$ и выносим за скобку $1/abc$. Получим тройку целых чисел bc, ac, ab . Произведения bc, ac, ab соответственно обозначают i, j, k и заключают в круглые скобки: (i, j, k) . Это и есть индексы Миллера, характеризующие ориентацию кристаллической плоскости. Вектор нормали \mathbf{n} к поверхности, заданной уравнением $F(x, y, z) = 0$, получается взятием градиента $\mathbf{n} \propto \nabla F$. Для указанной кристаллической плоскости

$$\mathbf{n} \propto (1/a, 1/b, 1/c) \propto (bc, ac, ab).$$

Тем самым кристаллическая плоскость, заданная индексами Миллера (i, j, k) , может быть эквивалентно охарактеризована и нормалью к ней, обозначаемой теми же самыми индексами Миллера, но взятыми в квадратные скобки: $[i, j, k]$. Для произвольных решеток вместо единичных ортов берутся векторы $\mathbf{a}_{1,2,3}$, а отсекаемые плоскостью отрезки на этих векторах измеряют в длинах $|\mathbf{a}_{1,2,3}|$ соответственно.

2. Рассеяние как метод определения структуры кристаллов

Экспериментальный метод определения типа кристаллической структуры состоит в исследовании углового распределения частиц, упруго рассеянных на кристалле. Неупругое рассеяние используется для изучения спектра возбуждений в кристаллах. Исторически первыми были использованы рентгеновские лучи. Затем применялось рассеяние электронов и, уже после создания атомных реакторов, нейтронов. Хотя механизмы рассеяния в каждом из случаев разные, качественный анализ угловых распределений может быть проведен в терминах борновской формулы для амплитуды рассеяния:

$$f \propto \langle \mathbf{k}_f | U(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \rangle = \int d^3r U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}},$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ есть переданный волновой вектор. Если рассеяние упругое, то $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$. Вид потенциала взаимодействия $U(\mathbf{r})$ зависит от специфики взаимодействия падающей частицы с кристаллом, однако для наших целей существенно лишь то, что потенциал можно представить в виде суммы вкладов отдельных атомов, расположенных в точках \mathbf{R}_n :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_n U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n).$$

Тогда амплитуда рассеяния представляется в виде

$$f \propto S(\mathbf{q}) F_0(\mathbf{q}),$$

где

$$F_0(\mathbf{q}) = \int d^3r U_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (7.6)$$

есть форм-фактор рассеяния на отдельном атоме, а величина

$$S(\mathbf{q}) = \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \quad (7.7)$$

называется *структурным фактором*. Он напрямую зависит от расположения атомов в кристаллической структуре, см. (7.1). Угловое распределение рассеянных частиц дается дифференциальным сечением рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |S(\mathbf{q})|^2 = \left| \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \right|^2.$$

Пики в зависимости от угла рассеяния θ возникают при выполнении условия $\mathbf{qR}_n = 2\pi K$, где K – любое целое число. В этом случае $d\sigma/d\Omega \propto N^2$ пропорционально квадрату числа атомов в кристалле. Условию $\mathbf{qR}_n = 2\pi K$ можно удовлетворить, выбрав переданный волновой вектор в виде

$$\mathbf{q} = \mathbf{b}_l = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3,$$

где $l_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а $\mathbf{b}_{1,2,3}$ есть основные векторы *обратной решетки*. Непосредственная проверка показывает, что их можно взять в виде

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{v}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{v}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{v}, \quad (7.8)$$

где v – объем элементарной ячейки. Поскольку уравнение (7.5) определяет кристаллическую плоскость, вектор нормали к ней $\mathbf{n} \propto \mathbf{b}_l$. Но, с другой стороны, вектор нормали к кристаллической плоскости характеризуется индексами Миллера. Поэтому те значения переданных волновых векторов (или углов рассеяния) при которых наблюдаются резкие максимумы в угловой зависимости сечения рассеяния, напрямую дают индексы Миллера кристаллических плоскостей, от которых происходит отражение.

Покажем, что уравнение

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = \mathbf{b}_l \quad (7.9)$$

эквивалентно условию *Вульфа – Брэгга*

$$2d \sin \theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{n}}} = n\lambda, \quad (7.10)$$

означающего, что отражение от двух соседних кристаллических плоскостей происходит в фазе. Здесь $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}_i|$ есть длина волны падающего излучения, $\theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{n}}}$ – угол между направлением падающей волны и кристаллической плоскостью, d – расстояние между кристаллическими плоскостями, n – целое число. Действительно, условия $\mathbf{b}_l \mathbf{R}_n = 2\pi(K+1)$ и $\mathbf{b}_l \mathbf{R}_{n'} = 2\pi K$ задают две соседние кристаллические плоскости, перпендикулярные \mathbf{b}_l , и, следовательно, параллельные друг другу. Поэтому расстояние между ними равно $d = 2\pi/|\mathbf{b}_l|$. С другой стороны, возводя уравнение (7.9) в квадрат, получим

$$4\mathbf{k}_i^2 \sin^2 \theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_f}} / 2 = \mathbf{b}_l^2,$$

где $\theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_f}}$ есть угол рассеяния. Поскольку $\theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_f}} = 2\theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{n}}}$, то $2|\mathbf{k}_i| \sin \theta_{\widehat{\mathbf{k}_i \mathbf{n}}} = |\mathbf{b}_l|$. Выражая здесь волновой вектор через длину волны, а расстояние длину вектора обратной решетки через расстояние между плоскостями, приходим к (7.10).

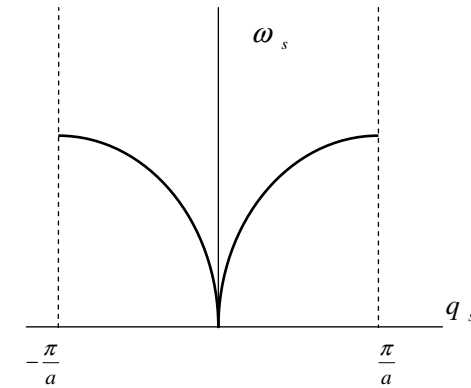


Рис. 7.1.

Спектр частот колебаний в одномерной цепочке с одним атомом в элементарной ячейке.

3. Колебания атомов в кристаллах. Классическое описание.

В предыдущем параграфе считалось, что атомы в кристаллической решетке занимают фиксированные положения. Учтем колебания атомов вокруг положения равновесия в линейном приближении, когда возвращающая сила линейно зависит от смещения. Хотя атом в кристалле может колебаться в трех независимых направлениях, в качестве модели рассмотрим задачу в одном пространственном измерении. Для начала положим, что в элементарной ячейке есть один атом массы m . Расстояние между атомами в идеальной решетке a . Обозначим через $u_n(t)$ смещение от положения равновесия атома n . Конечность одномерного кристалла учтем с помощью периодических граничных условий $u_{n+N}(t) = u_n(t)$, где $Na = L$ – длина кристалла. Уравнение движения атома имеет вид

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \kappa(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0, \quad (7.11)$$

где κ – постоянная упругости. Ищем его решение в виде бегущих плоских волн $u_n(t) = \alpha e^{-i\omega t + iqan}$, где q пока еще свободный параметр. Подстановка угаданного решения в уравнение движения дает зависимость

3. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ. КЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ. 113

частоты от q :

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|,$$

$\omega_0^2 = \kappa/m$. Из граничного условия получаем, что $e^{iqaN} = 1$, то есть q квантуется:

$$q_s = \frac{2\pi s}{aN}. \quad (7.12)$$

Отсюда видно, что значения q_s и $q_s + \frac{2\pi l}{a}$, где $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, отвечают одному и тому же смещению атома. Поскольку q определено с точностью до вектора обратной решетки $2\pi/a$, то в полной аналогии с задачей об электроне в периодическом поле величину $\hbar q$ можно называть квазиимпульсом. Независимые значения номера колебания s лежат в интервале $1 \leq s \leq N$, однако, как и в случае электрона, возьмем их внутри первой зоны Бриллюэна $-N/2 \leq s \leq N/2$, эквивалентно, $-\pi/a \leq q_s \leq \pi/a$. Зависимость

$$\omega_s = 2\omega_0 \left| \sin \frac{q_s a}{2} \right| \quad (7.13)$$

представлена на рис. 7.1. Хотя на рисунке изображена сплошная линия, следует помнить, что спектр на самом деле дискретный.

При малых квазиимпульсах справедливо разложение $\omega_s = \omega_0 a q_s$. Смысл параметра $\omega_0 a$ можно выяснить в пределе непрерывной среды, когда $N \rightarrow \infty$, $a \rightarrow 0$, но $Na = L = \text{fixed}$. В этом пределе $u_n(t)$, $u_{n\pm 1}(t)$ следует понимать соответственно как $u(t, x)$, $u(t, x \pm a)$, где $x = na$ есть координата вдоль одномерного кристалла. Тогда

$$2u_n - u_{n-1} - u_{n+1} = 2u(x) - u(x-a) - u(x+a) \approx -a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

и уравнение движения (7.11) примет вид волнового уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \omega_0^2 a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0,$$

в котором $\omega_0 a = c_0$ играет роль скорости звука. В пределе непрерывной среды колебания атомов в решетке можно рассматривать как распространение звука. Это приближение становится несправедливым при волновых числах вблизи границ зона Бриллюэна, поскольку длина звуковой волны становится порядка межатомного расстояния.

Пусть в элементарной ячейке нашего одномерного кристалла имеется два атома с массами m и M . Обозначим их смещения от положения

114 Глава 7. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА И ЕЕ КОЛЕБАНИЯ

равновесия соответственно через u_{2n} и u_{2n+1} . Считаем, что в решетке по-прежнему N атомов (для этого N должно быть четным), так что постоянная решетки теперь равна $2a$. Уравнения движения теперь надо писать отдельно для двух сортов атомов:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} + \kappa(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) &= 0 \\ M \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} + \kappa(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.14)$$

Ищем решение в виде

$$u_l = e^{-i\omega t + i q a l} \begin{cases} \alpha, & l = 2n \\ \beta, & l = 2n + 1 \end{cases}.$$

Здесь α и β есть соответственно амплитуды колебаний четного и нечетного атомов. Подстановка в уравнения движения дает систему линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\kappa}{m} - \omega^2 \right) \alpha - \frac{2\kappa}{m} \beta \cos qa &= 0, \\ -\frac{2\kappa}{M} \alpha \cos qa + \left(\frac{2\kappa}{M} - \omega^2 \right) \beta &= 0. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Из условия ее разрешимости следует зависимость частоты от квазиимпульса:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\kappa}{m} + \frac{\kappa}{M} \pm \sqrt{\left(\frac{\kappa}{m} + \frac{\kappa}{M} \right)^2 - \frac{4\kappa^2}{mM} \sin^2 qa}. \quad (7.16)$$

Конечность цепочки учтем с помощью периодических граничных условий. Возможные значения квазиимпульса q_s снова квантованы в соответствии с (7.12), только независимые колебания N атомов будут для значений s в интервале $1 \leq s \leq N/2$. После приведения к первой зоне Бриллюэна получим, что независимые значения квазиимпульса лежат в интервале $-\pi/2a \leq q \leq \pi/2a$. Спектр частот колебаний одномерной кристаллической решетки с двумя атомами в элементарной ячейке распадается на две ветви. Высоочастотная ветвь $\omega_+(q)$ называется *оптической ветвью*, низкочастотная $\omega_-(q)$ — *акустической ветвью*. Из уравнений (7.15) получаем, что для акустических колебаний атомы m и M колеблются в фазе, а для оптических — в противофазе. Вид спектра показан на рис. 7.2, где снова следует помнить, что значения q на

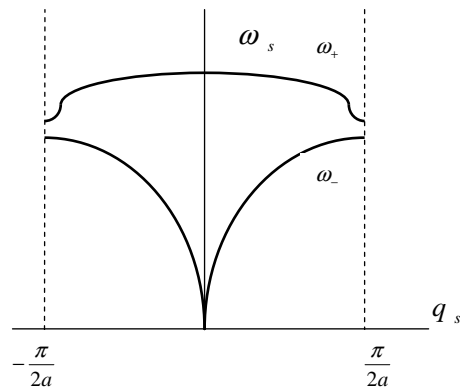


Рис. 7.2.

Спектр частот колебаний в одномерной цепочке с двумя атомами в элементарной ячейке

самом деле дискретны. На границах зоны две ветви отделены щелью $\Delta\omega^2 = 2\kappa(1/m - 1/M)$.

В случае трех пространственных измерений для кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке имеется три независимых колебания для данного квазиимпульса \mathbf{q} : два поперечных и одно продольное. Если в элементарной ячейке содержится ν атомов, то из 3ν колебаний 3 колебания относятся к акустическим модам, а $3\nu - 3$ — к оптическим.

4. Квантование колебаний линейной цепочки. Фононы

Рассмотрим колебания одномерной кристаллической решетки с одним атомом в элементарной ячейке. Общее решение уравнения (7.11) представляет собой линейную комбинацию отдельных мод s :

$$u_n(t) = \sum_{s=1}^N (\alpha_s e^{-i\omega_s t + iq_s a n} + \alpha_s^* e^{i\omega_s t - iq_s a n}). \quad (7.17)$$

Второе слагаемое добавлено для того, чтобы смещение атома было явно вещественной величиной. Сопряженный импульс $p_n(t) = m\dot{u}_n(t)$ имеет

вид

$$p_n(t) = -im \sum_{s=1}^N \omega_s (\alpha_s e^{-i\omega_s t + iq_s a n} - \alpha_s^* e^{i\omega_s t - iq_s a n}).$$

Проведем квантование колебаний линейной цепочки, сопоставив паре (u_n, p_n) операторы (\hat{u}_n, \hat{p}_n) , удовлетворяющие каноническим коммутационным соотношениям

$$[\hat{u}_n, \hat{p}_{n'}] = i\hbar\delta_{n,n'}.$$

Для этого амплитудам гармоник α_s, α_s^* следует сопоставить операторы $\hat{a}_s, \hat{a}_s^\dagger$ по правилу

$$(\alpha_s, \alpha_s^*) \rightarrow (\hat{a}_s, \hat{a}_s^\dagger) \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_s N}}.$$

Множитель $\sqrt{\hbar/2mN\omega_s}$ выбран для того, чтобы выполнялись коммутационные соотношения

$$[\hat{a}_s, \hat{a}_{s'}^\dagger] = \delta_{s,s'}, [\hat{a}_s, \hat{a}_{s'}] = [\hat{a}_s^\dagger, \hat{a}_{s'}^\dagger] = 0. \quad (7.18)$$

При $s = s'$ эти выражения в точности совпадают с коммутационными соотношениями операторов рождения и уничтожения гармонического осциллятора. Разница в том, что теперь колебательных мод много. Окончательно операторы \hat{u}_n и \hat{p}_n принимают вид

$$\begin{aligned} \hat{u}_n(t) &= \sum_{s=1}^N \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_s N}} (\hat{a}_s e^{-i\omega_s t + iq_s a n} + \hat{a}_s^\dagger e^{i\omega_s t - iq_s a n}), \\ \hat{p}_n(t) &= -i \sum_{s=1}^N \sqrt{\frac{\hbar\omega_s}{2mN}} (\hat{a}_s e^{-i\omega_s t + iq_s a n} - \hat{a}_s^\dagger e^{i\omega_s t - iq_s a n}). \end{aligned} \quad (7.19)$$

Оператор Гамильтона для линейной цепочки записывается как

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N [\hat{p}_n^2 + (m\omega_0)^2 (\hat{u}_{n+1} - \hat{u}_n)^2].$$

Выразим гамильтониан через операторы рождения и уничтожения. Для этого учтем соотношение

$$\sum_{n=1}^N e^{iq_s a n} = N\delta_{s,0}, \quad (7.20)$$

4. КВАНТОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ. ФОНОНЫ 117

где q_s дается выражением (7.12).^{7.1} Рассмотрим вначале оператор потенциальной энергии. В него входит комбинация

$$\hat{u}_{n+1} - \hat{u}_n = \sum_{s=1}^N \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_s N}} [\hat{a}_s e^{-i\omega_s t + iq_s a n} (e^{iq_s a} - 1) + \hat{a}_s^\dagger e^{i\omega_s t - iq_s a n} (e^{-iq_s a} - 1)].$$

При вычислении возникают слагаемые четырех типов, содержащие соответственно произведения операторов $\hat{a}_s \hat{a}_{s'}$, $\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_{s'}^\dagger$, $\hat{a}_s \hat{a}_{s'}^\dagger$ и $\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_{s'}$. Первые два умножаются на $e^{\pm i(q_s + q_{s'}) a n}$ и после суммирования по n исчезают ввиду (7.20). Слагаемые третьего и четвертого типов умножаются на $e^{\pm i(q_s - q_{s'}) a n}$ и после суммирования по n выдают множитель $N\delta_{s,s'}$. В результате получим:

$$\begin{aligned} \hat{U} &= m\omega_0^2 \sum_{s,s'=1}^N \frac{\hbar}{2mN\sqrt{\omega_s\omega_{s'}}} N\delta_{s,s'} \left[\hat{a}_s \hat{a}_{s'}^\dagger e^{-i(\omega_s - \omega_{s'})t} |e^{iq_s a} - 1|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_{s'} e^{i(\omega_s - \omega_{s'})t} \times |e^{-iq_s a} - 1|^2 \right] = \\ &= \sum_{s=1}^N \frac{2\omega_0^2}{\omega_s} \sin^2 \frac{q_s a}{2} \left(\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s + \frac{1}{2} \right) = \sum_{s=1}^N \frac{\hbar\omega_s}{2} \left(\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Указанным способом можно рассмотреть оператор кинетической энергии колеблющейся цепочки и показать (см. задачу к этой главе), что, будучи выраженным через операторы рождения и уничтожения, он имеет в точности такой же вид как и оператор потенциальной энергии. Тем самым квантовый гамильтониан цепочки

$$\hat{H} = \sum_{s=1}^N \hbar\omega_s \left(\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s + \frac{1}{2} \right) \quad (7.22)$$

представлен в виде суммы независимых слагаемых – нормальных мод. Квантованная нормальная мода колебаний решетки называется *фононом*. С точки зрения подсчета поляризационных состояний у фонона в

^{7.1} Действительно, по формуле для суммы геометрической прогрессии

$$\sum_{n=1}^N e^{iq_s a n} = (e^{iq_s a} - e^{iq_s a(N+1)}) / (1 - e^{iq_s a}) = 0$$

при $s \neq 0$. При $s = 0$ получаем $\sum_{n=1}^N 1 = N$.

118 Глава 7. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА И ЕЕ КОЛЕБАНИЯ

твердом теле их три, как и у частицы спина $s = 1$. Кроме того, ничто не препятствует рождению колебаний любой интенсивности, т.е. представляющих собой набор сколь угодно большого числа фононов. Поэтому фонон относится к бозонам. Добавим его к списку квазичастиц в конденсированных средах, в котором уже есть фермионная квазичастица с квантовыми числами электрона и соответствующая дырка.

Полезно отметить, что изложенный метод квантования колебаний цепочки атомов переносится на квантование полей в *квантовой теории поля* – разделе теоретической физики, который посвящен количественному описанию взаимодействий элементарных частиц.

В случае трех пространственных измерений и одного атома в элементарной ячейке оператор вектора смещения атома из положения равновесия записывается в виде

$$\hat{u}_n(t) = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_{\lambda\mathbf{q}} N}} (\hat{a}_{\lambda\mathbf{q}} e^{-i\omega_{\lambda\mathbf{q}} t + i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} e_{\lambda\mathbf{q}} + \hat{a}_{\lambda\mathbf{q}}^\dagger e^{i\omega_{\lambda\mathbf{q}} t - i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} e_{\lambda\mathbf{q}}^*). \quad (7.23)$$

Здесь \mathbf{R}_n есть координаты атомов в положении равновесия (7.1), \mathbf{q} пробегает независимые значения в пределах первой зоны Бриллюэна, $\lambda = 1, 2, 3$ нумерует поляризационные состояния (два поперечных и одно продольное). Для практических вычислений обычно используется приближенное выражение для спектра частот, когда сложная формула типа (7.13) заменяется на приближенную линейную зависимость вида

$$\omega_{\lambda\mathbf{q}} \approx c_\lambda |\mathbf{q}|, \quad (7.24)$$

где через c_λ обозначена скорость звука для колебаний с поляризацией λ . Суммирование по квантовым состояниям \mathbf{q}_s заменяется на интегрирование по фазовому объему $\sum_{\mathbf{q}_s} \rightarrow V \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3}$. Векторы поляризации $e_{\lambda\mathbf{q}}$ выбираются ортонормированными. Для кристаллов с ν атомами в элементарной ячейке сумма по λ включает как сумму по поляризациям, так и по акустическим и оптическим модам. Отличие от предыдущего случая состоит в том, что условие ортогональности векторов поляризации имеет более сложный вид, зависящий от масс атомов в элементарной ячейке, а линейный закон дисперсии справедлив только для трех акустических мод.

При квантовом рассмотрении колебаний решетки действовать нужно следующим образом. Вначале по правилам квантовой механики сопо-

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЙ 119

ставляем интересующей нас величине квантовый оператор. Затем проводим усреднение этого оператора по состоянию с заданным числом фононов в данной моде. Далее выполняем статистическое усреднение, заменив среднее число фононов при температуре T на функцию распределения Бозе – Эйнштейна с нулевым химическим потенциалом. Наконец, проводим суммирование по всем возможным модам колебаний. Примером такого вычисления является вычисление среднего квадрата смещения атома от положения равновесия $\langle \hat{\mathbf{u}}^2 \rangle$ в одной из задач к этой главе. Среднее значение этой величины используется в формулировке критерия плавления, который гласит, что кристалл начинает плавиться при выполнении условия $\sqrt{\langle \hat{\mathbf{u}}^2 \rangle} = \xi a$, где a – межатомное расстояние. Из опыта известно, что $\xi \sim 0.2$.

5. Экспериментальное изучение спектра возбуждений

Рассмотрим идею экспериментального изучения спектра возбуждений в конденсированных средах на примере рассеяния нейтронов в кристалле. Будем работать в приближении классической картины колебания атомов вблизи их равновесных положений \mathbf{R}_n . Сами отклонения атомов задаются векторами

$$\mathbf{u}_n(t) = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} (\alpha_{\lambda\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\lambda\mathbf{k}}t + i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} + \alpha_{\lambda\mathbf{k}}^* e^{i\omega_{\lambda\mathbf{k}}t - i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}), \quad (7.25)$$

которые являются трехмерными аналогами (7.17). Напомним, что $\sum_{\mathbf{k}} = V \int d^3k / (2\pi)^3$, где интегрирование идет по \mathbf{k} внутри первой зоны Бриллюэна. С учетом колебаний атомов эффективная потенциальная энергия взаимодействия нейтрона с кристаллом начинает зависеть от времени:

$$U(\mathbf{r}, t) = \sum_n U_0[\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{u}_n(t)].$$

Для нахождения дифференциального сечения рассеяния нейтрона кристаллом надо использовать теорию возмущений, зависящих от времени. Согласно этой теории вероятность того, что нейтрон, имеющий при $t \rightarrow -\infty$ энергию ϵ_i и импульс \mathbf{p}_i , рассеется на кристалле и перейдет при $t \rightarrow +\infty$ в состояние с энергией ϵ_f и импульсом \mathbf{p}_f , выражается как

120 Глава 7. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА И ЕЕ КОЛЕБАНИЯ

$w_{fi} = |a_{fi}|^2$, где

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{r}/\hbar} \sum_n U_0[\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{u}_n(t)] \times \\ \times e^{i\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}} = -\frac{i}{\hbar} F_0(\mathbf{q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n(t)]}.$$

Здесь форм-фактор рассеяния нейтрона на отдельном атоме $F_0(\mathbf{q})$ дается формулой (7.6), а переданный волновой вектор равен

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f}{\hbar}.$$

При достаточно низких температурах смещение атома из положения равновесия $|\mathbf{u}_n|$ можно считать малым. Точный критерий этого будет установлен в следующем параграфе. Поэтому $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n(t)} \approx 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n(t)$. Подставив это разложение в формулу для a_{fi} получим:

$$a_{fi} \approx -\frac{i}{\hbar} F_0(\mathbf{q}) \left[S(\mathbf{q}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} + i \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \times \right. \\ \left. \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n(t) \right] \equiv a_{fi}^{(1)} + a_{fi}^{(2)}, \quad (7.26)$$

где $a_{fi}^{(1)}$ и $a_{fi}^{(2)}$ соответствуют двум слагаемым в выражении (7.26). Величина $S(\mathbf{q})$ есть структурный фактор идеальной решетки (7.7). Первый член $a_{fi}^{(1)}$ в квадратных скобках пропорционален $\delta(\epsilon_f - \epsilon_i)$ и описывает уже рассмотренный случай упругого рассеяния. Для интерпретации второго члена $a_{fi}^{(2)}$ в квадратных скобках предположим, что \mathbf{u}_n отвечает одной моде колебаний с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией λ . Тогда рассматриваемый вклад, с учетом выражения (7.25), пропорционален

$$a_{fi}^{(2)} \propto \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega_{\mathbf{k},\lambda}) \sum_n e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} \mathbf{q} \cdot \alpha_{\mathbf{k},\lambda} + \\ + \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega_{\mathbf{k},\lambda}) \sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} \mathbf{q} \cdot \alpha_{\mathbf{k},\lambda}^*.$$

В этом выражении слагаемое с $\alpha_{\mathbf{k},\lambda}$ отлично от нуля для процессов с

$$\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\omega_{\mathbf{k},\lambda}, \\ \mathbf{p}_f = \mathbf{p}_i + \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{b}),$$

в которых нейтрон поглощает квазичастицу (фонон) с энергией $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Соответственно слагаемое с $\alpha_{\mathbf{k},\lambda}^*$ отлично от нуля для процессов с

$$\begin{aligned}\epsilon_f &= \epsilon_i - \hbar\omega_{\mathbf{k},\lambda}, \\ \mathbf{p}_f &= \mathbf{p}_i - \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{b}),\end{aligned}$$

в которых нейтрон испускает квазичастицу (фонон) с энергией $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Вектор \mathbf{b} есть произвольный вектор обратной решетки. Сохранение полной энергии следует прямо из вида аргументов δ -функций. Что касается импульсов, то здесь сохранение импульса выполняется только с точностью до добавления произвольного вектора обратной решетки \mathbf{b} . Это следует из того, что суммы по n максимальны при условии $e^{i(\mathbf{q}\pm\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n} = 1$, когда $\mathbf{q} \pm \mathbf{k} = \mathbf{b}$.

Из рассмотренного примера можно сделать общий вывод, который подтверждается точным рассмотрением. При неупругом рассеянии частицы (нейтрона, фотона или электрона) в конденсированных средах (кристаллическом твердом теле, квантовой жидкости вроде сверхтекучего гелия и т.д.) при температурах вблизи абсолютного нуля изменение ее энергии равно энергии испущенной или поглощенной квазичастицы. Изменение импульса равно импульсу испущенной или поглощенной квазичастицы, с оговоркой, что в кристаллах изменение импульса связано с импульсом квазичастицы с точностью до прибавления вектора обратной решетки. Ограничение областью низких температур связано с тем, что в этом случае существенны состояния конденсированного тела с небольшой энергией. Эти состояния описываются как газ невзаимодействующих квазичастиц с определенным законом дисперсии.

6. Теплоемкость кристаллической решетки

Найдем вклад колебаний кристаллической решетки в теплоемкость твердого тела. В классическом пределе справедлива теорема о равномерном распределении. Если кристалл содержит N атомов, то число колебательных степеней свободы равно $3N - 6$, где 6 суть число 3 поступательных степени свободы движения центра масс кристалл плюс 3 степени свободы вращения кристалла как целого. Так как $N \gg 1$, то число колебательных степеней свободы равно примерно $3N$. Тогда теплоемкость решетки в классическом пределе равна $C_V \approx 3N$. Это выражение, называемое законом *Дюлонга и Пти*, находится в резком противоречии с

теоремой Нернста (третьим началом термодинамики), согласно которому $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Квантовая теория позволила найти правильные выражения для теплоемкости твердого тела. Исторически первой квантовой моделью теплоемкости кристалла была *модель Эйнштейна*, согласно которой все атомы в кристалле колеблются с одной частотой ω . Тогда можно применить выражение (4.24) для теплоемкости гармонического осциллятора и получить

$$C_V^{\text{Einstein}} = 3N \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right) - 1\right]^2}.$$

Множитель 3 учитывает три возможных направления колебаний атома в кристалле. Это выражение удовлетворяет теореме Нернста, поскольку $C_V \propto \exp(-\hbar\omega/T)$ при $T \rightarrow 0$. Все же и оно противоречит эксперименту в том, что стремление теплоемкости к нулю при $T \rightarrow 0$ степенное, а не экспоненциальное. Вместе с тем вклад в теплоемкость оптических колебаний можно аппроксимировать моделью Эйнштейна, в которой роль ω играет частота в максимуме оптической ветви.

Мы знаем, что атомы обладают квазинепрерывным спектром частот колебаний, причем акустические колебания начинаются с нулевой частоты. Модель теплоемкости кристаллической решетки, учитывающая акустическую ветвь, называется *моделью Дебая*. Суть модели состоит в том, что спектр частот колебаний, то есть число мод, приходящихся на единичный интервал частот ω , имеет вид

$$\nu(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3} \right) \omega^2 \theta(\omega_D - \omega). \quad (7.27)$$

Обоснование (7.27) состоит в том, что полное число акустических колебаний $3N$ можно представить в виде

$$\begin{aligned}3N &= \sum_{\lambda\mathbf{q}} 1 = \int d\omega \nu(\omega) = V \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3q_{\lambda}}{(2\pi)^3} = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda=1}^3 \int_0^{\omega_D/c_{\lambda}} dq_{\lambda} q_{\lambda}^2 = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 c_s^3},\end{aligned} \quad (7.28)$$

где введена общая для всех поляризационных ветвей (7.24) максимальная частота ω_D ,

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} c_s \quad (7.29)$$

называемая *частотой Дебая*. Средняя по поляризациям скорость звука c_s определена согласно соотношению

$$\frac{3}{c_s^3} = \left(\frac{2}{c_\perp^3} + \frac{1}{c_\parallel^3}\right).$$

Качественно происхождение максимальной частоты объясняется тем, что не имеет смысла рассматривать колебания с длиной волны, меньшей чем расстояние между атомами в кристаллической решетке: $\lambda \gg \lambda_{\min} \sim 1/q_{\max} \sim a$. Отсюда получаем оценку:

$$\omega_{\max} \sim \omega_D \sim c_s q_{\max} \sim c_s/a.$$

Поскольку постоянная решетки a по порядку величины равна $(V/N)^{1/3}$, видно, что качественная оценка ω_D согласуется с формальным определением (7.29). Приведем несколько значений частоты Дебая в температурных единицах:

$$\frac{\hbar\omega_D}{k_B} = 90 \text{ (Pb)}, 210 \text{ (Ag)}, 400 \text{ (Al)}, 280 \text{ (NaCl)}, 2000 \text{ (C, алмаз)}.$$

Квантовый оператор Гамильтона в случае трехмерного кристалла получается обобщением выражения (7.22) для одномерной кристаллической решетки:

$$\hat{H} = V \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \hbar\omega_{q\lambda} \left(\hat{a}_{q\lambda}^\dagger \hat{a}_{q\lambda} + \frac{1}{2} \right).$$

Средняя энергия колебаний решетки получается, если сначала усреднить этот оператор по состоянию с определенным числом фононов $N_{q\lambda}$, а затем провести тепловое усреднение, заменив $N_{q\lambda}$ бозевской функцией распределения с нулевым химическим потенциалом (фононы рождаются и уничтожаются совершенно свободно). В результате средняя

энергия колебаний решетки в модели Дебая запишется в виде

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{V d^3q}{(2\pi)^3} \hbar\omega_{q\lambda} \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_{q\lambda}/T} - 1} + \frac{1}{2} \right) = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 \times \\ &\times \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} + \frac{1}{2} \right) = \frac{3VT^4}{2\pi^2 (\hbar c_s)^3} \int_0^{\hbar\omega_D/T} dx x^3 \times \\ &\times \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.30)$$

В случае произвольной величины отношения $\hbar\omega_D/T$ указанный интеграл вычисляется численно. Аналитический вид может быть получен в двух предельных случаях высоких ($T \gg \hbar\omega_D$) и низких ($T \ll \hbar\omega_D$). Для высоких температур основной вклад в интеграл дают $x \ll 1$. Поэтому экспоненту можно разложить в ряд и получить

$$\langle E \rangle \approx \frac{3VT^4}{2\pi^2 (\hbar c_s)^3} \cdot \frac{(\hbar\omega_D)^3}{3T^3} = 3NT.$$

Отсюда теплоемкость в пределе высоких температур имеет вид закона Дюлонга и Пти

$$C_V = 3N.$$

При низких температурах верхний предел в интеграле можно устремить к бесконечности и воспользоваться результатом, полученным в теории фотонного газа:

$$\langle E \rangle \approx \frac{\pi^2 VT^4}{10(\hbar c_s)^3}.$$

Соответствующая асимптотика теплоемкости принимает вид степенной зависимости:

$$C_V = \frac{2\pi^2 VT^3}{5(\hbar c_s)^3} \quad (7.31)$$

В отличие от оптической ветви, для которой теплоемкости при низких температурах ведет себя экспоненциально, теплоемкость акустической ветви пропорциональна T^3 . Напомним, что электронная теплоемкость при низких температурах ведет себя как T . Поэтому при $T \rightarrow 0$ фононный вклад в теплоемкость убывает быстрее электронного.

7. Тепловое расширение кристаллов в модели Дебая

Найдем свободную энергию колебаний решетки. Статсумма колебательных степеней свободы решетки равна

$$Z_{\text{ph}} = \prod_{q,\lambda} \left(1 - e^{-\hbar\omega_{q,\lambda}/T}\right)^{-1},$$

свободная энергия фононов в модели Дебая есть

$$F_{\text{ph}}(V, T) = -T \ln Z_{\text{ph}} = T \sum_{q,\lambda} \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega_{q,\lambda}/T}\right) = \frac{3TV}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \times \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/T}\right).$$

При низких температурах ($T \ll \hbar\omega_D$) фононный вклад в свободную энергию

$$F_{\text{ph}}(V, T) \approx -\frac{\pi^2 VT^4}{30(\hbar c_s)^3}$$

является малой поправкой к свободной энергии атомов в кристалле $F_0(V, T)$,

$$F(V, T) = F_0(V, T) - \frac{\pi^2 VT^4}{30(\hbar c_s)^3}. \quad (7.32)$$

Малая фононная добавка к потенциалу Гиббса, выраженная через переменные T и PT имеет такой же вид как и в случае свободной энергии, поэтому можно записать

$$\Phi(T, P) = \Phi_0(T, P) - \frac{\pi^2 V(P) T^4}{30(\hbar c_s)^3}. \quad (7.33)$$

Из формулы $V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$ находим объем:

$$V = V_0 - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3} \frac{\partial V_0(P)}{\partial P} \frac{1}{c_s^3},$$

откуда и вычисляется температурная зависимость коэффициента теплового расширения при низких температурах:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 V_0(P)} \frac{dV_0(P)}{dP} \frac{1}{c_s^3} \propto T^3.$$

Коэффициент пропорциональности в этой формуле не может быть вычислен. При высоких температурах ($T \gg \hbar\omega_D$) свободная энергия фононов есть

$$F_{\text{ph}}(V, T) \approx \frac{3TV}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \ln \frac{\hbar\omega}{T} = 3NT \langle \ln \frac{\hbar\omega}{T} \rangle,$$

где угловые скобки означают усреднение по фононному спектру. Заменяв приближенно $\langle \ln \frac{\hbar\omega}{T} \rangle \rightarrow \ln \frac{\hbar\langle\omega\rangle}{T}$, можно убедиться, что коэффициент теплового расширения при высоких температурах от температуры не зависит:

$$\alpha = \frac{3N}{V_0(P)} \frac{d \ln \langle\omega\rangle}{dP}.$$

Простая физическая картина теплового расширения кристаллов при высоких температурах может быть получена на основе оценок по порядку величины. Рассмотрим модель одномерного кристалла. Потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$ двух атомов при достаточно малых расстояниях r между атомами имеет характер отталкивания, а с ростом r появляется притяжение. Наконец, при $r \rightarrow \infty$ энергия взаимодействия стремится к нулю снизу. Поэтому потенциальная энергия имеет минимум при некотором $r = a$. Кристаллическая структура возникает за счет того, что минимум энергии достигается при регулярном расположении атомов в одномерной решетке с периодом a . Пусть $\xi = r - a$ обозначает смещение атома от положения равновесия. Разложим потенциальную энергию взаимодействия вблизи минимума в ряд по ξ :

$$U(r) = U_0 + \frac{1}{2}U''(a)\xi^2 + \frac{1}{6}U'''(a)\xi^3 + \dots, \quad (7.34)$$

где учтена первая ангармоническая поправка. При этом для того чтобы обеспечить тенденцию к отталкиванию атомов на малых расстояниях $\xi < 0$ необходимо предположить, что $U'''(a) < 0$. В гармоническом приближении частота колебаний не зависит от их амплитуды, $\langle \xi \rangle = 0$, этому тепловое расширение в этом приближении не возникает. С учетом ангармонической поправки картина меняется. Поскольку среднее значение силы

$$f = -\frac{dU}{d\xi} = -U''(a)\xi + \frac{1}{3}|U'''(a)|\xi^2,$$

должно обращаться в нуль (атомы в кристалле не могут самопроизвольно ускоряться), то из этого уравнения следует, что среднее смещение

атома будет равно

$$\langle \xi \rangle = \frac{|U'''(a)|}{U''(a)} \langle \xi^2 \rangle \neq 0.$$

Из теоремы о равномерном распределении следует, что $\langle \xi^2 \rangle = T/m\omega^2$. Производная n -го порядка от потенциальной энергии оценивается как $U^{(n)} \sim U_0/a^n$, $m\omega^2 = U''(a)$, $U_0 \sim 1 \text{ Ry} \sim 10 \text{ эВ}$. Собирая эти оценки получим относительное удлинение одномерного кристалла:

$$\frac{\Delta a}{a} \sim \frac{\langle \xi \rangle}{a} \sim \frac{k_B T}{U_0} = \alpha_l T.$$

Отсюда находим коэффициент линейного расширения:

$$\alpha_l \sim \frac{k_B}{U_0} \sim 10^{-5} \text{ град}^{-1}.$$

Для сравнения: $\alpha_{l(\text{Ni})} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{l(\text{Cu})} = 5 \times 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

8. Задачи

1. Базисные векторы двумерной решетки графена равны $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3)$. См. рис. 5.5. Найти базисные векторы обратной решетки.
2. Вычислить объем элементарной ячейки и найти основные векторы обратной решетки для простой кубической, гранецентрированной кубической и объемноцентрированной кубической решеток.
3. Рассчитать геометрический структурный фактор $S(\mathbf{q})$ для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических структур. Зная, что при дифракции рентгеновских лучей с длиной волны 1.542 ангстрема наблюдались брэгговские углы 12.3° , 14.1° , 20.2° , 24.0° , 25.1° , 29.3° , 32.2° и 33.1° , определить соответствующие индексы Миллера, установить тип кубической решетки и найти ее решеточную постоянную a .
4. $N = 3.53 \times 10^{16}$ одновалентных атомов расположены в квадратной решетке размерами $L_x \times L_y = 1 \times 1 \text{ см}^2$. Постоянная решетки равна $a = 10^{-8} \text{ см}$. Качественно изобразить область занятых электронных состояний в первой и второй зонах Бриллюэна.

5. Объяснить, почему спектр колебаний решетки с двумя атомами в элементарной ячейке на рис. 7.2 при $M \rightarrow m$, на первый взгляд, не совпадает со спектром колебаний решетки с одним атомом в элементарной ячейке рис. 7.1.
6. Показать, что из коммутационных соотношений (7.18) и выражений (7.19) следуют каноническое коммутационное соотношение $[\hat{u}_n, \hat{p}_n] = i\hbar$.
7. Показать, что в терминах операторов $\hat{a}_s, \hat{a}_s^\dagger$ оператор кинетической энергии колеблющейся цепочки атомов имеет такой же вид, как найденный в тексте оператор потенциальной энергии.
8. Вычислить средний квадрат смещения атома в кристалле от положения равновесия $\langle \hat{u}^2 \rangle$ в модели Дебая. Рассмотреть также случаи двух и одного пространственного измерения.
9. Используя критерий плавления, оценить (а) максимальную высоту гор на Земле (б) массу и размер типичного астероида.
10. Найти спектр фононов в решетке графена рис. 5.5.
11. Нейтрон рассеивается в сверхтекучем гелии, находящимся при температуре, близкой к абсолютному нулю. Найти минимальную скорость нейтрона, при которой он, испытав неупругое рассеяние, породит фонон с законом дисперсии $\omega = c_s |\mathbf{k}|$.
12. Для одномерного молекулярного кристалла с межатомным потенциалом взаимодействия

$$U(x) = U_0 \left[\left(\frac{a}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{x} \right)^6 \right]$$

найти коэффициент линейного теплового расширения в классическом приближении.

13. N_s атомов парамагнитной примеси, обладающих основным термом ${}^2S_{1/2}$, помещены в кристаллическую решетку. Число атомов в решетке N_a , $N_s/N_a = 10^{-2}$. Начальная температура системы $T_i = 3 \text{ К}$, внешнее магнитное поле $H_i = 10 \text{ кГс}$. Вся система теплоизолирована. Затем магнитное поле адиабатически выключается. Учтивая колебания кристаллической решетки, найти температуру системы в конце этого процесса, считая, что остаточное магнитное поле (за счет слабых межатомных взаимодействий), действующее на атомы парамагнитной примеси, равно $H_f = 10 \text{ Гс}$. Учет колебаний кристаллической решетки провести в модели Дебая в предположении, что элементарная ячейка содержит один атом. Температура Дебая $\Theta_D = 100 \text{ К}$. При вычислениях считать, что $\mu H/k_B T \ll 1$.

Глава 8

Флуктуации и броуновское движение

Статистическая физика позволяет вычислять не только средние значения физических величин макроскопической системы, но и отклонения от средних, называемые *флуктуациями*. В главе 3 при рассмотрении ансамблей мы уже встречались с примером вычисления флуктуаций. В этой главе будет представлен общий подход к термодинамическим флуктуациям. Будут рассмотрены не только стационарные (т.е. не зависящие от времени) флуктуации, но и флуктуации, зависящие от времени.

1. Термодинамические флуктуации

Для того чтобы получить формулу распределения вероятности флуктуаций рассмотрим классический предел, когда динамика характеризуется гамильтонианом. Пусть выделенная термодинамическая система описывается гамильтонианом H и обладает энергией E . Соответствующие величины для окружения (термостата) обозначим через H^{th} , E^{th} . Система и термостат вместе образуют замкнутую систему с гамильтонианом $H + H^{\text{th}}$ и энергией $E_{\text{tot}} = E + E^{\text{th}}$ ^{8.1}. Для замкнутой системы справедливо микроканоническое распределение:

$$dw \propto \delta(H + H^{\text{th}} - E_{\text{tot}}) d\Gamma d\Gamma^{\text{th}}, \quad (8.1)$$

см. (2.22). Подставим в правую часть (8.1) произведение единиц $1 = \int \delta(H - E) dE$, $1 = \int \delta(H^{\text{th}} - E^{\text{th}}) dE^{\text{th}}$ и проведем интегрирование по $d\Gamma$ и $d\Gamma^{\text{th}}$. Учитывая, что $\Gamma(E) = \int \delta(H - E) d\Gamma$, $\Gamma^{\text{th}}(E^{\text{th}}) = \int \delta(H^{\text{th}} - E^{\text{th}}) d\Gamma^{\text{th}}$,

^{8.1}Обычно предполагается что динамическим взаимодействием выделенной системы и окружения можно пренебречь и считать полную энергию система+термостат E_{tot} аддитивной величиной.

для функции распределения по энергии получим:

$$\frac{dw}{dE} \propto \int dE^{\text{th}} \delta(E + E^{\text{th}} - E_{\text{tot}}) \Gamma(E) \Gamma^{\text{th}}(E^{\text{th}}) = \int \frac{dE^{\text{th}}}{\Delta E \Delta E^{\text{th}}} \delta(E + E^{\text{th}} - E_{\text{tot}}) \Delta \Gamma_0(E) \Delta \Gamma_0^{\text{th}}(E^{\text{th}}). \quad (8.2)$$

При выводе было учтено, что числа состояний системы и термостата в интервалах энергий ΔE и ΔE^{th} равны соответственно $\Delta \Gamma_0(E) = \Gamma(E) \Delta E$ и $\Delta \Gamma_0^{\text{th}}(E^{\text{th}}) = \Gamma^{\text{th}}(E^{\text{th}}) \Delta E^{\text{th}}$. Принимая в расчет определение энтропии (2.19) и интегрируя по энергии термостата, получим распределение вероятностей по энергии:

$$\frac{dw}{dE} \propto e^{S(E,V) + S^{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V)}, \quad (8.3)$$

где V_{tot} есть фиксированный объем система+термостат. Таким образом, в случае флуктуаций энергии справедливо выражение для плотности вероятности флуктуации

$$dw \propto e^{S_{\text{tot}}} dE,$$

где

$$S_{\text{tot}} = S(E, V) + S^{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V)$$

есть полная энтропия система + термостат. А. Эйнштейн предположил, что аналогичная формула справедлива для вероятности термодинамических флуктуаций любой физической величины x :

$$dw(x) \propto e^{S_{\text{tot}}(x)} dx. \quad (8.4)$$

Получим из (8.3) общую формулу для вычисления флуктуаций пары термодинамических величин, считая, что $N = \text{const}$. Поскольку энергия и объем выделенной системы много меньше соответствующих величин для термостата, показатель экспоненты в (8.3) можно разложить в ряд Тэйлора и получить для плотности вероятности выражение

$$\rho \propto e^{S^{\text{th}} + S(E,V) - \frac{E + P_0 V}{T_0}},$$

где P_0, T_0 относятся к термостату. Множитель $e^{S^{\text{th}}}$ включаем в новый нормировочный множитель, а в нетривиальной части, относящейся к системе, полагаем $E = \bar{E} + \Delta E$, $V = \bar{V} + \Delta V$ и раскладываем полученное выражение в ряд Тэйлора по флуктуациям ΔE , ΔV вплоть до

членов второго порядка. Поскольку равновесные температура и давление системы совпадают с температурой и давлением термостата, линейные члены сокращаются. Член нулевого порядка $S(\bar{E}, \bar{V})$ можно отбросить, переопределив нормировочный множитель. Получим для показателя экспоненты выражение

$$\begin{aligned} \text{показатель} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Delta E^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \Delta E \Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Delta E + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Delta V \right] \Delta E + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Delta V + \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Delta E \right] \Delta V \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \Delta E + \Delta \left(\frac{P}{T} \right) \Delta V \right]. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\Delta E = T \Delta S - P \Delta V$, находим окончательное выражение для плотности вероятности термодинамических флуктуаций:

$$\rho \propto e^{\frac{1}{2T}(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)}. \quad (8.5)$$

Рассмотрим один пример и выберем в качестве независимых переменных пару V, T . Расписывая ΔP и ΔS через выбранные переменные, получим из (8.5):

$$\rho(\Delta V, \Delta T) \propto e^{\frac{1}{2T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2 \right]}. \quad (8.6)$$

Плотность вероятностей (8.6) представляет собой частный случай распределения Гаусса. Для такого распределения можно установить ряд более общих полезных соотношений. Пусть имеется две случайные величины x_1 и x_2 , причем $\langle x_{1,2} \rangle = 0$. Пусть они распределены с плотностью вероятности

$$\rho(x_1, x_2) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2} (x_1, x_2) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \right\}. \quad (8.7)$$

Тогда средние значения произведений $\langle x_i x_j \rangle$, $i, j = 1, 2$, вычисляются по формуле

$$\langle x_i x_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x_i x_j \rho(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = (A^{-1})_{ij}, \quad (8.8)$$

где A – матрица симметричной квадратичной формы в показателе экспоненты (8.7). Действительно, элементы матрицы A квадратичной формы можно рассматривать как параметры и написать:

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= -2 \frac{\partial \ln z}{\partial a_{11}}, \\ \langle x_2^2 \rangle &= -2 \frac{\partial \ln z}{\partial a_{22}}, \\ \langle x_1 x_2 \rangle &= -\frac{\partial \ln z}{\partial a_{12}}, \end{aligned}$$

где

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 e^{-\frac{1}{2}(a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + 2a_{12}x_1x_2)} = \frac{2\pi}{\sqrt{a_{11}a_{22} - a_{12}^2}} = \frac{2\pi}{\sqrt{\det A}}.$$

Вычисление производных по параметрам сразу приводит к (8.8). Формула $\langle x_i x_j \rangle = (A^{-1})_{ij}$ справедлива и в случае гауссова распределения любого числа случайных величин. Из (8.6) и (8.8) получаем, что

$$\begin{aligned} \langle \Delta T \rangle^2 &= \frac{T^2}{C_V}, \\ \langle \Delta V \rangle^2 &= -\frac{T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}, \\ \langle \Delta T \Delta V \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Можно взять другие пары независимых переменных (P, T) , (P, S) и т.д. и получить выражения для флуктуаций, аналогичные выписанному выше.

Есть еще одна полезная эквивалентная формула для вероятности флуктуаций, которую можно применять при рассмотрении флуктуаций механических величин. Допустим, в интересующей нас подсистеме произошла флуктуация. Это значит, что полная энтропия подсистемы + термостат при энергии E_{tot} на ΔS_{tot} меньше, чем равновесное при этой энергии значение энтропии S_{tot} . При переходе в равновесие выделенной подсистемы вся система произведет некоторую работу. Работа будет максимальной при $S_{\text{tot}} = \text{const}$. Соответственно, для создания флуктуации требуется минимальная работа R_{min} , см. рис. 8.1. Из этого рисунка видно, что $\Delta S_{\text{tot}} = -R_{\text{min}}/T$. В силу того что плотность вероятности определена с точностью до нормировочного множителя, в

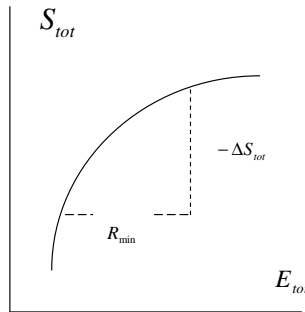


Рис. 8.1.

К выводу вероятности флуктуаций в терминах минимальной работы

формуле (8.4) вместо S_{tot} можно написать ΔS_{tot} . Эквивалентная формула для вероятности флуктуаций принимает после этого вид

$$dw(x) \propto e^{-R_{\text{min}}/T} dx. \quad (8.9)$$

В этом виде формула применима к оценке *предела чувствительности приборов*. Например, при измерении веса тела с помощью пружинных весов (груз на пружине с известной жесткостью κ в поле тяжести) измеряется удлинение x нагруженной пружины: $P = mg = \kappa x$. Если система находится в термостате с температурой T , то удлинение испытывает тепловые флуктуации. В данном случае $R_{\text{min}} = \kappa x^2/2$, откуда по формуле (8.9) находим среднеквадратичную погрешность измерения веса $\sqrt{\Delta P^2} = \sqrt{\kappa T}$. При заданных параметрах прибора следует понижать температуру для уменьшения погрешности.

2. Броуновское движение и уравнение Ланжевена

Если с помощью пипетки внедрить в стакан с водой каплю чернил, то можно наблюдать, что сначала под действием сил тяжести и вязкого трения наблюдается довольно сложная и интересная гидродинамическая картина того, как капля разбивается на несколько нитевидных структур, под действием силы тяжести опускающихся к дну стакана.

Через несколько минут филаменты начинают размываться, и в конце концов вода окажется равномерно окрашенной. Равномерное окрашивание происходит за счет процесса диффузии, когда частичка постороннего вещества (чернил) хаотично движется среди молекул жидкости. Хаотичное движение частицы постороннего вещества в какой-либо среде называется *броуновским движением*. Рассмотрим процесс диффузии (броуновского движения) тремя различными методами.

На рис. 8.2 схематично представлена модель броуновского движения, когда сторонняя частица без столкновений проходит расстояние λ (длина свободного пробега), после чего в дискретные моменты времени совершенно случайно меняет направление движения. Такой метод называется *моделью случайных блужданий*. Рассмотрим одномерный случай и обозначим через x_n значение координаты частицы в момент времени $t_n = \tau n$. Результирующее перемещение $x_N - x_1$ (в двумерном случае изображенное жирной стрелкой на рис. 8.2) представляется алгебраической (векторной) суммой $x_N - x_1 = (x_2 - x_1) + (x_3 - x_2) + \dots + (x_N - x_{N-1})$. Возведем это соотношение в квадрат и усредним по ансамблю. Из-за того, что изменение направления движения в разные моменты времени совершенно хаотично, перекрестные члены при усреднении выпадают: $\langle (x_n - x_{n-1})(x_l - x_{l-1}) \rangle = 0$, если $n \neq l$. Для квадратов отдельных вкладов можно написать $\langle (x_n - x_{n-1})^2 \rangle = \lambda^2$. Средний квадрат смещения за N шагов равен

$$\langle (x_{N+1} - x_1)^2 \rangle = N\lambda^2 = \lambda^2 \frac{t}{\tau} \equiv 2Dt.$$

Здесь $t = N\tau$ есть время наблюдения, а через D обозначен коэффициент *диффузии*

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau}. \quad (8.10)$$

Если x_1 взять за начало координат, а через $x(t)$ обозначить координату броуновской частицы в момент времени t , то полученный результат можно представить в виде $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. В трехмерном случае движения по трем направлениям независимы, поэтому

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (8.11)$$

Другой подход к задаче диффузии состоит в получении и решении дифференциального уравнения. Пусть $w(x, t)\Delta x$ есть вероятность того, что, стартовав в момент времени $t = 0$ из точки $x = 0$, броуновская

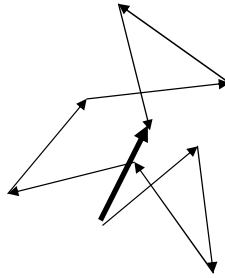


Рис. 8.2.

Модельное представление броуновского движения частицы в двух измерениях

частица окажется в окрестности Δx точки x в момент времени t . Снова предположим, что частица совершенно случайно меняет (или не меняет) направление движения в дискретные моменты времени $n\tau$, проходя за время τ расстояние λ . Она может оказаться в Δx -окрестности точки x в момент времени t двумя способами: если в момент времени $t - \tau$ она была в окрестности точки $x - \lambda$ и двинулась направо, либо была в окрестности точки $x + \lambda$ и двинулась налево. Поскольку вероятности сохранения знака скорости и его изменения одинаковы и равны $1/2$, можно записать соотношение

$$w(x, t)\Delta x = \frac{1}{2}w(x - \lambda, t - \tau)\Delta x + \frac{1}{2}w(x + \lambda, t - \tau)\Delta x.$$

Если частица наблюдается на больших расстояниях по истечении большого времени, т.е. $\lambda \ll x$, $\tau \ll t$, можно провести разложение в ряд Тэйлора вплоть до первого порядка по времени и второго порядка по координате и получить *уравнение диффузии*:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (8.12)$$

с коэффициентом диффузии (8.10). За время $t = 0$ частица не успеет уйти из точки x , поэтому начальное условие для решения уравнения (8.12) имеет вид $w(x, 0) = \delta(x)$.

Решим уравнение диффузии с помощью перехода в Фурье-представление по координате:

$$w(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} w_k(t) e^{ikx}.$$

Подставив это представление в (8.12), получим обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\dot{w}_k(t) = -Dk^2 w_k(t).$$

Начальным условием для Фурье-амплитуды является соотношение $w_k(0) = 1$, поэтому решение примет вид

$$w_k(t) = e^{-Dk^2 t}.$$

Переход в координатное пространство дает выражение

$$w(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (8.13)$$

Непосредственное интегрирование показывает, что

$$\langle x^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 w(x, t) = 2Dt,$$

в согласии с картиной случайных блужданий. В случае трех пространственных измерений надо взять произведение плотностей вероятности (8.13) по трем независимым декартовым координатам:

$$w(\mathbf{r}, t) = e^{-r^2/4Dt} / (4\pi Dt)^{3/2}.$$

Это решение уравнения диффузии описывает эволюцию точечного источника. Если при $t = 0$ задано начальное распределение вероятности $\rho(\mathbf{r}, 0)$, то в произвольный момент времени оно эволюционирует в распределение

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' w(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \rho(\mathbf{r}', 0).$$

Третий подход к задаче о хаотическом влиянии окружения на стороннюю частицу рассматривался Ланжевенем, предложившим имитировать действие окружения (среды) некоторой случайной силой $\mathbf{f}_r(t)$, $\langle \mathbf{f}_r(t) \rangle = 0$. Пусть сторонняя частица движется в вязкой среде, испытывая силу трения $-\gamma \mathbf{v}$. Допустим, что трение велико, и можно пренебречь сторонними потенциальными силами (электрической, силой тяжести и т.д.). Снова рассмотрим одномерный случай. Тогда уравнение движения с учетом случайной силы, имитирующей внешнее окружения, принимает вид

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma v + f_r(t), \quad (8.14)$$

2. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ И УРАВНЕНИЕ ЛАНЖЕВЕНА 137

$p = mv$. В силу случайного характера воздействия окружения на стороннюю частицу *корреляционная функция* $\langle f_r(t_1)f_r(t_2) \rangle = 0$, если $t_1 \neq t_2$. Чему равно $\langle f_r^2(t) \rangle$? Из уравнения движения (8.14) следует, что

$$p(t + \Delta t) = p(t) \left(1 - \frac{\gamma}{m} \Delta t\right) + f_r(t) \Delta t.$$

Возведем это соотношение в квадрат и усредним по ансамблю с учетом соотношения $\langle p(t)f_r(t) \rangle = 0$:

$$\langle p^2(t + \Delta t) \rangle = \langle p^2(t) \rangle \left(1 - 2\frac{\gamma}{m} \Delta t\right) + \langle f_r^2(t) \rangle \Delta t^2.$$

Поскольку сторонняя частица находится в тепловом равновесии со средой, то $\langle p^2(t + \Delta t) \rangle = \langle p^2(t) \rangle = mT$, где T обозначает температуру. Отсюда получим, что $\langle f_r^2(t) \rangle = 2\gamma T/\Delta t \rightarrow \infty$. Вместе с соотношением $\langle f_r(t_1)f_r(t_2) \rangle = 0$, справедливым, когда величина $|t_1 - t_2|$ превышает время свободного пробега τ , это означает, что корреляционная функция случайной силы может быть записана в виде

$$\langle f_r(t_1)f_r(t_2) \rangle = 2\gamma T \delta(t_1 - t_2). \quad (8.15)$$

Уравнение движения, в котором влияние среды на частицу учитывается с помощью случайной силы с такой корреляционной функцией, называется *уравнением Ланжевена*.

Общее решение уравнения (8.14) с начальным условием $v(0) = v_0$ имеет вид:

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' f_r(t') e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}.$$

При $t \gg m/\gamma$ броуновская частица испытывает много столкновений с частицами окружения и потеряет информацию о начальной скорости. Тогда корреляционная функция скорости может быть рассчитана с учетом только вклада от случайной силы. Пусть $t_1 > t_2$. Тогда получим

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \frac{1}{m^2} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' \langle f_r(t')f_r(t'') \rangle e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-t'-t_2+t'')} = \\ &= \frac{2\gamma T}{m^2} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' \delta(t' - t'') e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-t'-t_2+t'')} = \\ &= \frac{2\gamma T}{m^2} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1+t_2)} \int_0^{\min(t_1, t_2)} dt' e^{\frac{2\gamma}{m}t'} = \frac{T}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-t_2)} \end{aligned}$$

Случай $t_1 < t_2$ рассматривается аналогично, так что выражение, справедливое при любом соотношении времен наблюдения, принимает вид

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{T}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}|t_1-t_2|}. \quad (8.16)$$

Скорости броуновской частицы в разные моменты времени становятся совершенно некоррелированными, когда промежуток времени превышает m/γ . С помощью (8.16) получим важное соотношение между коэффициентом диффузии D и коэффициентом трения γ . Для этого вычислим $\langle x^2(t) \rangle$ при $t \gg m/\gamma$:

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle &= \left\langle \int_0^t dt_1 v(t_1) \int_0^t dt_2 v(t_2) \right\rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \\ &= \frac{T}{m} \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 e^{-\frac{\gamma}{m}|t_1-t_2|} = 2\frac{T}{m} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-t_1)} = \\ &= 2\frac{T}{\gamma} \left[t - \frac{m}{\gamma} \left(e^{-\gamma t/m} - 1 \right) \right]. \end{aligned}$$

При $t \gg m/\gamma$ находим: $\langle x^2(t) \rangle = 2Tt/\gamma$, откуда следует соотношение Эйнштейна

$$D = \frac{T}{\gamma} \quad (8.17)$$

между коэффициентом диффузии D и коэффициентом трения γ .

3. Корреляция флуктуаций во времени

Броуновское движение является примером *стохастического марковского процесса*, когда, оказавшись в каком-либо состоянии, система теряет информацию о том, как она туда попала. С более общей точки зрения, пусть $x(t)$ есть случайная переменная, зависящая от времени. Рассмотрим стационарный случайный процесс $x(t)$, который выглядит одинаково независимо от того, начиная с какого момента времени он наблюдается. Это означает, что корреляционная функция величины $x(t)$,

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle \equiv K_x(t_2 - t_1),$$

зависит только от разности моментов времени. Усреднение здесь понимается как усреднение по ансамблю. Рассмотрим Фурье-разложение

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} x_\omega e^{-i\omega t}.$$

Тогда для корреляционной функции получим:

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \int \frac{d\omega d\omega'}{(2\pi)^2} \langle x_\omega x_{\omega'} \rangle e^{-i\omega t_1 - i\omega' t_2}.$$

Требование стационарности случайного процесса $x(t)$ означает, что необходимо потребовать выполнения соотношения

$$\langle x_\omega x_{\omega'} \rangle = 2\pi(x^2)_\omega \delta(\omega + \omega'). \quad (8.18)$$

Входящая сюда величина $(x^2)_\omega$ называется *спектральной плотностью* флуктуирующей величины x и представляет собой Фурье-компоненту корреляционной функции (а не Фурье-компоненту x^2):

$$\begin{aligned} (x^2)_\omega &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle x(t)x(0) \rangle, \\ \langle x^2(t) \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (x^2)_\omega. \end{aligned} \quad (8.19)$$

Получим полезное выражение для коэффициента диффузии через спектральную плотность скорости. Рассмотрим для простоты случай одного пространственного измерения. Корреляционная функция смещения броуновской частицы записывается как повторный интеграл от корреляционной функции скорости:

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \int_0^{t_1} dt'_1 \int_0^{t_2} dt'_2 \langle v(t'_1)x(t'_2) \rangle.$$

Отсюда средний квадрат смещения броуновской частицы выражаем через спектральную плотность скорости:

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle &= \int_0^t dt'_1 \int_0^t dt'_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (v^2)_\omega e^{-i\omega(t'_1-t'_2)} = \\ &= 4 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (v^2)_\omega \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2}. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Коэффициент диффузии D определяется условием, что при $t \rightarrow \infty$ средний квадрат смещения имеет вид $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. Если использовать одно из представлений δ -функции

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2} = \frac{\pi t}{2} \delta(\omega),$$

то из (8.20) получим искомое выражение:

$$D = \frac{1}{2} (v^2)_{\omega=0}. \quad (8.21)$$

Обобщение (8.21) на случай трех пространственных измерений выглядит так:

$$D_{ij} = \frac{1}{2} (v_i v_j)_{\omega=0}. \quad (8.22)$$

4. Флуктуации в электрических цепях

Если электрическая цепь помещена в термостат, электроны и кристаллическая решетка проводников испытывают беспорядочные тепловые флуктуации. За счет этого генерируется случайный ток, среднее значение которого равно нулю, но среднеквадратичная величина отлична от нуля. В духе ланжевеновского подхода представим себе, что флуктуации тока возникают за счет случайной э.д.с. $\mathcal{E}(t)$, $\langle \mathcal{E}(t) \rangle = 0$. Как и в случае броуновского движения, предположим, что $\langle \mathcal{E}(t_1)\mathcal{E}(t_2) \rangle = A\delta(t_1 - t_2)$ и найдем коэффициент A для RL -цепи. С учетом случайной э.д.с. уравнение RL -цепи

$$L\dot{I}/c + RI = \mathcal{E}(t)$$

имеет вид уравнения (8.14), если в нем произвести замены $v \rightarrow I$, $m \rightarrow L/c$, $\gamma \rightarrow R$, $f_r \rightarrow \mathcal{E}$. Тогда из (8.15) следует, что $A = 2RT$,

$$\langle \mathcal{E}(t_1)\mathcal{E}(t_2) \rangle = 2RT\delta(t_1 - t_2). \quad (8.23)$$

Спектральная плотность случайной э.д.с. находится из (8.19) и (8.23):

$$(\mathcal{E}^2)_\omega = 2RT. \quad (8.24)$$

Она не зависит от частоты. Эквивалентный шум, приводящий к э.д.с. со спектральной плотностью (8.24) называется *белым шумом*, а сама эта формула называется *формулой Найквиста*. Выражение (8.24) выполняется в классическом пределе. Обобщение на квантовый случай можно получить, решив задачу 10.

Можно убедиться в том, что соотношение (8.23) выполняется и для RC -цепи, см. задачу. Более того, оно справедливо для любой цепи. Это

является следствием *флуктуационно-диссипационной теоремы*, которая дает связь между спектральной плотностью флуктуаций с диссипативной характеристикой среды. Проиллюстрируем эту теорему на примере. Фурье-компоненты тока и э.д.с. связаны через импеданс $Z(\omega)$: $Z(\omega)I_\omega = \mathcal{E}_\omega$. Тепло, выделяющееся на сопротивлении R , равно

$$Q = \langle I^2(t) \rangle R = R \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (I^2)_\omega = R \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{(\mathcal{E}^2)_\omega}{|Z(\omega)|^2}.$$

Если имеется цепь с параллельно соединенными импедансами Z_1 и Z_2 , то при тепловом равновесии количество тепла, генерируемого на Z_1 случайными токами, возникающими на Z_2 , должно быть равно количеству тепла, генерируемого на Z_2 случайными токами на Z_1 :

$$R_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{(\mathcal{E}_2^2)_\omega}{|Z_1(\omega) + Z_2(\omega)|^2} = R_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{(\mathcal{E}_1^2)_\omega}{|Z_1(\omega) + Z_2(\omega)|^2},$$

откуда следует, что

$$\frac{(\mathcal{E}_1^2)_\omega}{R_1} = \frac{(\mathcal{E}_2^2)_\omega}{R_2},$$

т.е. отношение $(\mathcal{E}^2)_\omega/R = f(\omega, T)$ должно быть универсальной функцией, зависящей только от ω и T . Эту функцию можно найти в явном виде, рассмотрев любую удобную цепь, см. задачу. Если есть Фурье-компоненты обобщенной координаты x_ω и обобщенной силы f_ω , то в линейном приближении они связаны посредством *обобщенной восприимчивости* $\alpha(\omega)$:

$$x_\omega = \alpha(\omega)f_\omega.$$

Для электрической цепи $f_\omega \equiv \mathcal{E}_\omega$, $x_\omega = Q_\omega$, где Q_ω обозначает Фурье-компоненту заряда. Она связана с Фурье-компонентой тока: $I_\omega = -i\omega Q_\omega$. Поэтому связь обобщенной восприимчивости и импеданса имеет вид $Z(\omega)\omega\alpha(\omega) = i$. Поскольку $\text{Re}Z(\omega) = R$, то

$$\text{Re}Z(\omega) = \frac{\text{Im}\alpha}{\omega|\alpha|^2}$$

Отсюда и из (8.24) следует утверждение флуктуационно-диссипационной теоремы для обобщенной восприимчивости:

$$(x^2)_\omega = \frac{2T}{\omega} \text{Im}\alpha(\omega). \quad (8.25)$$

Оно выполняется в классическом режиме. Вид (8.25) в квантовом случае можно узнать, решив задачу 10.

5. Задачи

1. Показать, что из формулы (8.3) получается то же самое выражение для дисперсии энергии, что и в каноническом ансамбле, см. (3.4).
2. Доказать справедливость формулы (8.8).
3. Вычислить $\langle \Delta S \Delta T \rangle$ и $\langle \Delta P \Delta V \rangle$, считая независимыми переменными пару V, T .
4. Вычислить $\langle \Delta E^2 \rangle$ в переменных V, T и $\langle \Delta H^2 \rangle$ в переменных P, S .
5. Представим, что нанотехнолог изготовил молекулярное устройство, которое способно работать при температуре T , причем постоянство температуры должно поддерживаться на уровне 10^{-6} . Сколько частиц классического одноатомного газа ему следует взять для изготовления термостата, поддерживающего стабильность температуры на таком уровне? Сколько гармонических осцилляторов с частотой $\omega = 10^2$ Гц потребовалось бы для этой цели?
6. Имеется аппарат стационарной телефонной связи (с телефонным шнуром). Им пользуются примерно один раз в 10 минут. Оценить, через какое время телефонный шнур окажется десятикратно скрученным.
7. Вычислить спектральную плотность скорости броуновской частицы $(v^2)_\omega$ в случае одного пространственного измерения. Используя (8.21) показать, что из выражения для $(v^2)_\omega$ получается соотношение Эйнштейна (8.17).
8. Заряженная частица движется в газе, испытывая действие однородного магнитного поля, направленного вдоль оси z . Сила трения со стороны газа пропорциональна скорости: $\mathbf{f} = -\gamma\mathbf{v}$. Температура газа T . Вычислить спектральные плотности величин $(v_{x,y,z}^2)_\omega$, $(v_x v_y)_\omega$, $(v_{x,y} v_z)_\omega$ и найти коэффициенты диффузии $D_{x,y,z}$ вдоль трех декартовых координат.
9. Показать, что выражение (8.23) справедливо для RC -цепи. Вычислить корреляционные функции $\langle Q(t_1)Q(t_2) \rangle$, $\langle Q(t_1)I(t_2) \rangle$ и $\langle I(t_1)I(t_2) \rangle$ в RC -цепи.
10. Рассмотреть RLC -цепь в пределе $R \rightarrow 0$. Показать, что в квантовом режиме справедливо выражение

$$f(\omega, T) \equiv \frac{(\mathcal{E}^2)_\omega}{R} = \hbar\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Получить отсюда вид правой части соотношения (8.25) в квантовом случае.

11. Вычислить корреляционные функции $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$ и $\langle v(t_1)v(t_2) \rangle$ для гармонического осциллятора с частотой ω , который испытывает действие силы трения $f = -\gamma v$. Вычислить коэффициент диффузии.
12. Гальванометр представляет собой рамку с током $I = \dot{Q}$ в магнитном поле. Сила тока измеряется по углу поворота рамки ϕ . Прибор можно моделировать как электромеханическую систему с функцией Лагранжа

$$L = \frac{1}{2} (K_Q \dot{Q}^2 + K_\phi \dot{\phi}^2 - C\phi^2) + g\dot{Q}\phi,$$

где K_Q , K_ϕ , C и g есть некоторые константы. Вычислить спектральные функции $(Q^2)_\omega$ и $(\phi^2)_\omega$. Оценить чувствительность $\sqrt{\langle I^2 \rangle}$, если постоянная времени гальванометра равна τ . Температура системы T .

Неидеальные системы

1. Статсумма слабо неидеального газа

Все реальные системы частиц в природе являются взаимодействующими. Приближение идеального газа справедливо лишь в случаях, когда можно этим взаимодействием можно пренебречь. Покажем, как производится приближенный учет взаимодействия на примере классического газа. Проблема учета взаимодействия в квантовом случае до сих пор является предметом интенсивных исследований. Она не будет рассматриваться в этом курсе.

В основе метода учета взаимодействия при рассмотрении статистических и термодинамических свойств классического газа лежит выражение для статсуммы $Z_{cl}(V, T)$ (3.18). Задача состоит в том, чтобы вычислить конфигурационный интеграл Q_N (3.18). Основное приближение состоит в том, что мы считаем газ достаточно разреженным. Критерием этого является соотношение $na^3 \ll 1$, где n есть плотность числа частиц, a – характерный радиус взаимодействия между частицами. Учет взаимодействия для потенциалов с большим радиусом действия, например, кулоновского взаимодействия в плазме, требует другого подхода и в данном курсе также не будет рассматриваться. Для потенциала с конечным радиусом действия следует учесть только двойные столкновения и пренебречь трех- и более кратными столкновениями. Полная потенциальная энергия представляется в виде суммы парных вкладов

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

Обозначим для краткости $U_{ij} \equiv U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Вид потенциальной энергии взаимодействия U_{ij} неизвестен. Из анализа многочисленных экспериментов в атомной физике был сделан вывод, что на малых расстояниях должно быть мощное отталкивание между частицами, на промежуточных – притяжение, спадающее при увеличении расстояния между ча-

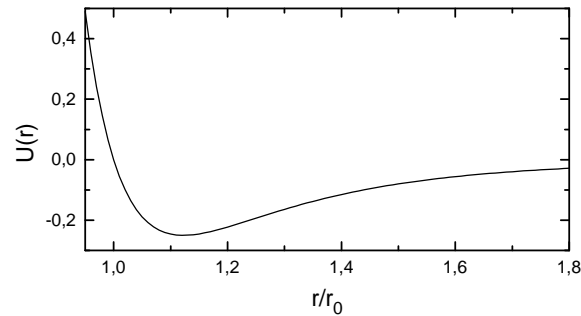


Рис. 9.1.

Типичный вид потенциал межатомного взаимодействия

стицами. Обычно используют модельный потенциал Ленарда – Джонса

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

см. рис. 9.1. Свободные параметры U_0 и r_0 определяются для каждого вещества отдельно. Определим новую функцию

$$v_{ij} = \exp(-U_{ij}/T) - 1.$$

По построению она близка к -1 в области сильного отталкивания и стремится к нулю там, где потенциал стремится к нулю, см. рис. 9.2. Выразим конфигурационный интеграл через v_{ij} :

$$\begin{aligned} Q_N(T, V) &= \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i e^{-\sum_{i<j} U_{ij}/T} = \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \prod_{i<j} e^{-U_{ij}/T} = \\ &= \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \prod_{i<j} (1 + v_{ij}). \end{aligned}$$

Пока это тождественное переписывание. А вот теперь сделаем очень серьезное приближение: в произведении в написанной выше формулы оставим только линейный по v_{ij} вклад $\prod_{i<j} (1 + v_{ij}) \approx 1 + \sum_{i<j} v_{ij}$. Тогда получим, что

$$Q_N \approx V^N + \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 v_{12},$$

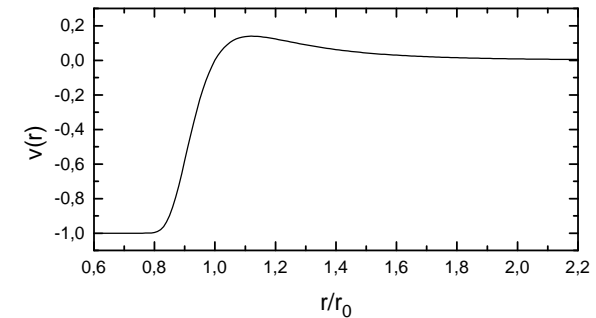


Рис. 9.2.

Функция $v(r) = \exp[-\frac{U(r)}{T}] - 1$ для потенциала, показанного на рис. 9.1. Кривая проведена при $T = 1.92U_0$. Это температура соответствует $T = 1000$ К1000, если использовать параметр U_0 , полученный для аргона

где мы учли, что интеграл от суммы $\sum_{i<j}$ сводится к интегралу от v_{12} , а саму пару переменных интегрирования $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ можно выбрать числом способов, равным $C_N^{N-2} = N(N-1)/2$. Интегрирование по оставшимся $N-2$ переменным $\mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$, от которых подынтегральное выражение не зависит, дает множитель V^{N-2} . Предполагая, что потенциал зависит лишь от относительного расстояния и сферически симметричен, можно перейти от $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ к вектору относительного расстояния $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и вектору центра масс $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$. После этого

$$\int d^3 r_2 d^3 r_1 v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d^3 R d^3 r v(r) = V \int d^3 r v(r),$$

и статсумма разреженного газа примет вид:

$$Z_{cl} = \underbrace{\frac{1}{N!} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}}_{Z_{ideal}} V^N \left(1 - \frac{N^2}{V} B_2(T) \right),$$

где

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int d^3 r \left(1 - e^{-U(r)/T} \right) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(1 - e^{-U(r)/T} \right) \quad (9.1)$$

называется вторым вириальным коэффициентом. Отсюда находим сво-

бодную энергию $F = F_{\text{ideal}} + N^2 T B_2(T)/V$ и давление

$$P = T \left[\frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]. \quad (9.2)$$

Многоточие обозначает отброшенные вклады за счет членов $v_{ij}v_{kl}$ и т.д. Уравнение состояния в виде (9.2) отвечает *вириальному разложению*. Из его вида должно быть ясно, что это разложение есть разложение по степеням плотности.

2. Уравнение состояния ван-дер-Ваальса

Будем считать, что потенциальная энергия $U(r)$ взаимодействия двух частиц резко возрастает на расстояниях, меньших $2r_0$. На больших расстояниях она убывает достаточно быстро, так что интеграл $\int_{2r_0}^{\infty} r^2 U(r) dr$ конечен. Тогда при вычислении второго вириального коэффициента (9.1) можно приближенно считать, что при $r < 2r_0$ $U = +\infty$, а при $r > 2r_0$ справедливо неравенство $U(r) \ll T$, так что экспоненту в (9.1) можно разложить в ряд, ограничившись первым приближением. При этих допущениях второй вириальный коэффициент можно записать как

$$B_2(T) = 2\pi \left(\int_0^{2r_0} + \int_{2r_0}^{\infty} \right) dr r^2 \left(1 - e^{-U(r)/T} \right) \approx \frac{16\pi r_0^3}{3} + \frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} r^2 U(r) dr.$$

Если ввести обозначения $a = -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 U(r) dr$, $b = 16\pi r_0^3/3$, то уравнение состояния (9.2) примет вид:

$$P + \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{N}{V}b + \dots \right) \approx \frac{NT}{V(1 - \frac{N}{V}b)} = \frac{NT}{V - bN}.$$

Приближенное равенство означает, что выше была сделана интерполяция, заменившая более высокие порядки вириального разложения на геометрическую прогрессию. В результате интерполяции получилось *уравнение состояния ван-дер-Ваальса*:

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - bN) = NT. \quad (9.3)$$

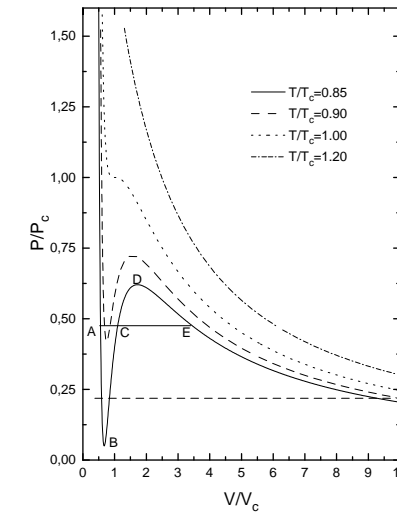


Рис. 9.3.
Изотермы газа ван-дер-Ваальса

Видно, что Nb описывает эффект исключенного объема. Вклад, пропорциональный a , описывает увеличение давления, вызванное притяжением ($U < 0$ при $r > 2r_0$). На рис. 9.3 показаны изотермы газа с уравнением состояния ван-дер-Ваальса. Параметры P_c , V_c и T_c , введенные для того чтобы сделать безразмерными давление, объем и температуру, отвечают критической точке (см. задачу). В критической точке $T = T_c$ минимум B и максимум D изотермы сливаются, т.е. $(\partial^2 P / \partial V^2) = 0$. Видно, что при $T < T_c$ есть участок $BCDE$ изотермы, для которого давление растет с увеличением объема, что невозможно для нормальных термодинамических систем. Общепринятая интерпретация состоит в том, что при $T < T_c$ происходит расслоение вещества на жидкую фазу, которой отвечают большие давления и малые объемы, и газообразную, которой отвечают малые давления и большие объемы. Из условия теплового равновесия следует, что температуры двух фаз совпадают. Предположим, что поверхность раздела жидкой и газообразной фаз плоская. Тогда из условия механического равновесия следует, что совпадают давления фаз. Поэтому волнообразный участок $ABCDE$ изотермы надо заменить на отрезок прямой ACE , отвечающий равновесному давлению в фазах.

3. Фазовые переходы первого рода

При наличии двух фаз, кроме указанных выше условий равенства температур и давлений, возникает еще одно условие. Пусть термодинамическая система находится при фиксированных P и T . Тогда в равновесии имеет минимум потенциал Гиббса $\Phi \equiv \Phi(P, T | N_1, N_2)$, где $N_{1,2}$ обозначает число частиц в фазах 1 и 2. Частицы могут переходить из фазы в фазу, поэтому новым условием равновесия, при $N_1 + N_2 = \text{const}$ будет равенство химических потенциалов $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ у двух фаз. На плоскости (P, T) это условие определяет кривую сосуществования фаз $P = P_s(T)$. Получим ее уравнение. Вдоль этой линии выполнено условие $\mu_1(P + dP, T + dT) = \mu_2(P + dP, T + dT)$, откуда следует, что

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}. \quad (9.4)$$

Здесь учтено, что $v = (\partial\mu/\partial P)_T$ и $s = -(\partial\mu/\partial T)_P$ суть удельные (т.е. приходящиеся на одну частицу или единицу массы) объем и энтропия, а $q = T(s_1 - s_2)$ есть удельная теплота перехода. Уравнение (9.4) называется уравнением *Клапейрона-Клаузиуса*. Переход между фазами (фазовый переход), сопровождающийся выделением или поглощением тепла, называется фазовым переходом первого рода.

Если есть три фазы, находящиеся в равновесии, то условие их равновесия $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$ выделяет точку на (P, T) -плоскости, которая называется *тройной точкой*.

4. Задачи

1. Выразить коэффициент Джоуля-Томпсона (см. задачу 6 в главе 1) через второй вириальный коэффициент.
2. Выразить критические параметры P_c , V_c и T_c через параметры уравнения состояния ван-дер-Ваальса. Получить приведенное уравнение состояния, введя безразмерные переменные $P' = P/P_c$, $V' = V/V_c$, $T' = T/T_c$.
3. Получить явный вид зависимости $P_s(T)$ для перехода газ-жидкость. Считать, что q не зависит от температуры, а газ является идеальным.
4. Найти теплоемкость насыщенного пара.

5. Получить и исследовать условия равновесия сферической капли жидкости в пересыщенном паре в зависимости от разности $\delta P = P - P_s > 0$ между внешним давлением P и давлением P_s насыщенного пара.

Глава 10

Магнетизм вещества

Магнитные явления условно можно подразделить на слабые (диамагнетизм и парамагнетизм) и сильные (ферромагнетизм и другие формы магнитного упорядочения). Диамагнетики обладают тем свойством, что выталкивают внешнее магнитное поле. Образец диамагнетика (например, висмута) слегка отталкивается от постоянного магнита. Парамагнетик (например, кусочек алюминия), наоборот, слегка притягивается к нему. Явление сильного ферромагнетизма состоит в том, что в образце (например, железе) при понижении температуры спонтанно возникает упорядоченное выстраивание магнитных моментов в макроскопически большом масштабе, что и находит применение при изготовлении постоянных магнитов. Есть и другие виды магнитного упорядочения.

1. Магнетизм – квантовое явление

Классическая статистическая физика не объясняет явления магнетизма. Действительно, при вычислении классической статистической суммы N одинаковых заряженных частиц, находящихся во внешнем магнитном поле,

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \prod_{a=1}^N \frac{d^3 p_a d^3 r_a}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[-\frac{1}{2mT} \sum_{a=1}^N \left(\mathbf{p}_a - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_a) \right)^2 \right], \quad (10.1)$$

можно проинтегрировать по импульсам, введя новую переменную $\mathbf{p}'_a = \mathbf{p}_a - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_a)$, и убедиться, что зависимость от магнитного поля в Z_N при этом выпадает. Следовательно, магнитный момент классического газа в статистическом равновесии обращается в нуль (теорема Бора – Ван-Левен).

В рамках квантовой механики необходимо начать с выяснения вопроса о том, является ли данный элемент парамагнитным или диамагнитным. Как было показано в первой части курса, квантовый гамиль-

тониан, отвечающий за магнитные свойства атома, имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{magn}} = -\mu_0 \mathbf{B}_0 (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \frac{e^2 B_0^2}{12mc^2} \sum_a \langle \mathbf{r}_a^2 \rangle, \quad (10.2)$$

где суммирование ведется по всем электронам в атоме. Через \mathbf{B}_0 обозначена напряженность внешнего однородного магнитного поля. При линейном эффекте Зеемана каждый терм $^{2S+1}L_J$ с полным моментом J , орбитальным моментом L и полным спином S расщепляется на магнитные подуровни:

$$\Delta E_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 B_0 \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] m_J \equiv -\mu_0 B_0 g m_J \quad (10.3)$$

в соответствии с проекцией полного момента $m_J = -J, -(J-1), \dots, (J-1), J$ на направление магнитного поля, а квадратичной по полю добавкой можно пренебречь. У благородных газов $L = S = J = 0$, поэтому линейный эффект Зеемана отсутствует. Магнитные свойства возникают благодаря квадратичному по полю слагаемому в (10.2). Магнитный момент единицы объема (1.26)

$$M = -\frac{\partial \Delta E_{\text{magn}}}{V \partial B_0} = -n \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{a=1}^Z \langle \mathbf{r}_a^2 \rangle B_0 \equiv \chi_{\text{dia}} B_0,$$

где $n = N/V$, имеет диамагнитную природу (диамагнетизм Ланджевена), поскольку к понижению энергии приводит выталкивание магнитного поля из объема, заполненного благородным газом. Количественно это выражается в том, что магнитная восприимчивость отрицательна: $\chi_{\text{dia}} < 0$. В газовой фазе $n \sim 10^{19}$. Полагая $Z \sim 10$, $\langle \mathbf{r}_a^2 \rangle^{1/2} \sim a_B$, находим, что $\chi_{\text{dia}} \sim 10^{-9}$, т.е. диамагнитный эффект действительно мал и не зависит от температуры. Основной терм углерода 3P_0 имеет $J = 0$, поэтому линейного эффекта Зеемана нет. Однако отсюда не следует, что атом углерода обладает диамагнитными свойствами. Поскольку $L = S \neq 0$, поправка второго порядка теории возмущений от линейного члена в (10.2) к основному терму,

$$\frac{\Delta E_{\text{magn}}^{(2)}}{V} = n \mu_0^2 B_0^2 \sum_k \frac{|\langle k | L_z + 2S_z | ^3P_0 \rangle|^2}{E_{^3P_0} - E_k},$$

отрицательна. А поскольку основной вклад в сумму по промежуточным состояниям k дают подуровни тонкой структуры, расстояние между

которыми много меньше характерных энергий атомов, указанный вклад оказывается много больше, чем диамагнитный. Поэтому атомы с $J = 0$, $L = S \neq 0$ парамагнитны (парамагнетизм Ван-Флека), $\chi_{\text{para}} > 0$. Парамагнетизм Ван-Флека не зависит от температуры.

2. Спиновый парамагнетизм

Рассмотрим магнитные свойства газа N невзаимодействующих атомов с $J \neq 0$. С учетом (10.3) магнитная часть статсуммы одного атома равна

$$z_{\text{magn}} = \sum_{m_J=-J}^J e^{-\mu_0 B_0 g m_J / T} = \frac{\text{sh } \frac{\mu_0 B_0 g (2J+1)}{2T}}{\text{sh } \frac{\mu_0 B_0}{2T}}.$$

Магнитный момент единицы объема (1.26) равен

$$M = nT(\partial \ln z_{\text{magn}} / \partial B_0)_T,$$

откуда находим

$$M = n\mu_0 g J B_J \left(\frac{\mu_0 B_0 g J}{T} \right), \quad (10.4)$$

где

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x}{2J} \rightarrow \begin{cases} 1, & x \gg 1, \\ \frac{J+1}{3J} x, & x \ll 1 \end{cases} \quad (10.5)$$

называется функцией Бриллюэна. При высоких температурах разложение точной формулы дает

$$M = n \frac{(\mu_0 g)^2 J(J+1)}{3T} B_0,$$

так что спиновая парамагнитная восприимчивость единицы объема обратно пропорциональна температуре (закон Кюри):

$$\chi_{\text{para}} = n \frac{(\mu_0 g)^2 J(J+1)}{3T} = \frac{A}{T}. \quad (10.6)$$

При $T \sim 10^2$, $n \sim 10^{19}$ оценка дает $\chi_{\text{para}} \sim 10^{-7}$. Магнитная проницаемость

$$\mu = 1 + 4\pi\chi$$

близка к единице, так что парамагнитные эффекты малы. Буквально формула (10.4) выведена для свободных атомов. Однако известна ситуация, когда (10.4) применима для атомов в конденсированной среде, где наличие сильно анизотропного кристаллического поля не позволяет классифицировать квантовые состояния так, как это делалось для свободных атомов. Речь идет о $(+++)$ ионах редкоземельных элементов, у которых электронная структура отвечает заполнению $4f$ -оболочки при заполненной $5s^2 4d^6$ -оболочке, экранирующей внутренние $4f$ -электроны от влияния кристаллического поля. Из (10.6) видно, что константа в законе Кюри зависит от комбинации $\nu_{\text{theor}} = g\sqrt{J(J+1)}$, которая может быть вычислена для указанных ионов. Экспериментальное измерение χ_{para} для трехзарядных ионов редкоземельных элементов позволило найти ν_{exptl} и провести сравнение с расчетом. Оказалось, что удовлетворительное согласие есть почти во всех случаях за исключением Sm^{3+} ($\nu_{\text{theor}} = 0.84$, $\nu_{\text{exptl}} = 1.85$) и Eu^{3+} ($\nu_{\text{theor}} = 0$, $\nu_{\text{exptl}} = 3.4$). Это расхождение объясняется тем, что ν_{theor} было вычислено для основных термов, тогда как указанные ионы обладают возбужденными уровнями, лежащими лишь слегка выше основных. Учет низколежащих возбужденных уровней позволил объяснить расхождение.

3. Парамагнетизм вырожденного электронного газа

Найдем спиновую парамагнитную восприимчивость вырожденного электронного газа. Рассмотрим предельный случай нулевой температуры $T = 0$. Функция распределения представляет собой фермиевскую ступеньку, поэтому магнитный момент n электронов в единице объема равен $M = \mu_0(N_+ - N_-)/V$, где

$$N_{\pm} = V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \theta \left(\epsilon_F - \frac{p^2}{2m_e^*} \pm \mu_0 B \right) = \frac{1}{2} N \left(1 \pm \frac{\mu_0 B}{\epsilon_F} \right)^{3/2}$$

есть число электронов с проекцией спина на направление магнитного поля (ось z) $s_z = \pm 1/2$. Здесь m_e^* означает эффективную массу электрона, учитывающую его взаимодействие с решеткой. Для слабых полей $\mu_0 B \ll \epsilon_F$ корень можно разложить и получить парамагнитную

восприимчивость вырожденного электронного газа:

$$\chi_{\text{para}} = n \frac{3\mu_0^2}{2\epsilon_F}. \quad (10.7)$$

Заметим, что χ_{para} в (10.7) пропорционально комбинации масс m_e^*/m_e^2 . Для невырожденного электронного газа, т.е. при $T \gg \hbar^2 n^{2/3}/m_e$, находим из (10.6), с учетом равенств $g = 2$, $J = 1/2$, что $\chi_{\text{para}} = n\mu_0^2/T \propto 1/m_e^2$.

4. Диамагнетизм невырожденного электронного газа

Задача о вычислении диамагнитной восприимчивости вырожденного электронного газа большой плотности была решена Ландау [5]. Ее решение выходит за рамки курса. Поэтому ограничимся рассмотрением диамагнетизма невырожденного электронного газа малой плотности т.е. такого, что $T \gg \hbar^2 n^{2/3}/m_e$. Магнитное поле направлено вдоль оси z , магнитные свойства $\epsilon_n = \hbar\omega_B(n + 1/2)$, $\omega_B = eB/m_e^*c$, кратность вырождения $g = eBL_xL_y/2\pi\hbar c$. Часть статсуммы одного электрона, отвечающая уровням Ландау, равна

$$z_{\text{dia}} = \frac{eBL_xL_y}{2\pi\hbar c} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_B(n+1/2)/T} = \frac{eBL_xL_y}{4\pi\hbar c \text{sh}\hbar\omega_B/2T}.$$

Вычисление магнитного момента единицы объема по формуле (1.26) дает

$$M = nT \left(\frac{1}{B} - \frac{e\hbar}{2m_e^*T} \text{cth} \frac{e\hbar B}{2m_e^*T} \right).$$

Для слабых полей можно использовать разложение $\text{ctg} x \approx 1/x + x/3$ и рассчитать диамагнитную восприимчивость:

$$\chi_{\text{dia}} = -n \frac{\mu_0^2}{3T} \quad (10.8)$$

где $\mu_0^2 = (e\hbar/2m_e^*c)^2 = \mu_0^2(m_e/m_e^*)^2$. Таким образом, отношение диамагнитной и парамагнитной восприимчивостей равно

$$\frac{\chi_{\text{dia}}}{\chi_{\text{para}}} = -\frac{1}{3} \left(\frac{m_e}{m_e^*} \right)^2. \quad (10.9)$$

Замечательно, что такое же соотношение имеет место и в случае вырожденного электронного газа. Это соображение позволяет объяснить тот факт, что висмут (основной терм $^4S_{3/2}$), в свободном состоянии имеющий парамагнитные свойства (фактор Ланде $g = 2$), в кристаллическом состоянии является диамагнетиком. Действительно, эффективная масса электрона в кристалле висмута мала, поэтому в силу (10.9) полная восприимчивость $\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$ отрицательна, что и указывает на диамагнитные свойства твердотельного висмута. Разумеется, приведенные соображения не являются доказательством, поскольку вопрос о том, какие магнитные свойства будут проявляться у заданного элемента таблицы Менделеева в кристаллическом состоянии, очень не простой. Общего ответа на него не существует. Еще одной иллюстрацией этого утверждения является задача 1 к этой главе.

5. Квантовый целочисленный эффект Холла

Квантование уровней Ландау и их вырождение позволяют дать качественную интерпретацию *квантового целочисленного эффекта Холла*. Если имеется ток с плотностью $j_x = env$ вдоль оси x и перпендикулярное току магнитное поле B вдоль оси z , то в направлении y возникает электрическое поле \mathcal{E}_y . Из условия баланса силы $e\mathcal{E}_e$ и силы Лоренца $f_L = evB/c$ можно получить, что

$$\mathcal{E}_y = j_x \frac{B}{enc}. \quad (10.10)$$

Величина $R_H = B/enc$ называется холловским сопротивлением. Немецкий физик Фон Клитцинг с сотрудниками изучали этот эффект в полупроводниках для двумерного электронного газа, локализованного в плоскости (x, y) . Двумерие возникло благодаря тому, что за счет дополнительного запирающего однородного электрического поля вдоль z продольное движение квантовалось (вспомним задачу о квантовании уровней в однородном поле тяжести из первой части курса). Если понизить температуру образца до $T \approx 4\text{К}$, то первое возбужденное состояние движения вдоль z не возбуждается, и электронный газ оказывается двумерным. С ростом напряженности магнитного поля B холловское сопротивление вначале растет линейно. Но в случае, когда число электронов в плоскости с площадью $L_x \times L_y$ становится кратным числу

вырождения g уровня Ландау, т.е. при $N = nL_xL_y = kg$, эквивалентно, при

$$n = k \frac{eB}{2\pi\hbar c},$$

холловское сопротивление R_H перестает зависеть от B . В эксперименте такая ситуация реализуется не при одном значении напряженности магнитного поля, а в некотором интервале этой величины. Физической причиной этого является наличие примесей в реальном образце. На графике зависимости $R_H(B)$ появляется плато при

$$R_H = 2\pi \frac{\hbar}{ke^2},$$

$k = 1, 2, \dots$. При этом для напряженностей магнитного поля в области плато измеренная обычная продольная проводимость σ_{xx} обращается в нуль. Это происходит в силу принципа Паули, поскольку при выполнении условий квантового эффекта Холла уровни Ландау заполнены полностью, и продольный ток течь не может.

Таким образом, фундаментальная физика твердого тела предоставила квантовый стандарт сопротивления

$$R_0 = \frac{2\pi\hbar}{e^2} = 25869.05\Omega.$$

Это соотношение можно записать в терминах постоянной тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c$ как $R_0 = 2\pi/\alpha c$ и использовать квантовый эффект Холла для нового альтернативного измерения этой постоянной.

В графене, который является двумерным моноатомным слоем атомов углерода, расположенных в виде сотовой структуры, ввиду специфического электронно-дырочного спектра уровни Ландау даются выражением

$$E_n = \pm v_F \left(\frac{2eB\hbar}{c} n \right)^{1/2},$$

где $v_F \approx c/300$ – скорость Ферми. Из этой формулы следует, что в магнитном поле с напряженностью порядка нескольких десятков тесла расстояние между уровнями Ландау сравнимо с 300 К в температурных единицах. Поэтому квантовый эффект Холла в графене наблюдается при комнатной температуре! Кроме того, имеется уровень с энергией равной нулю. Это приводит к квантованию холловского сопротивления с полуцелыми, а не целыми k .

6. Физическая картина ферромагнетизма

Явление ферромагнетизма объясняется появлением макроскопически большой спонтанной (т.е. появляющейся при отсутствии внешнего магнитного поля) намагниченности при температурах, меньших чем температура Кюри T_c . Для железа $T_c \sim 10^3$ К. Казалось бы, естественно отнести намагниченность к выстраиванию спинов электронов кристалла за счет спин-спинового взаимодействия магнитного типа $U \sim -\mu_0^2/r^3$. При температурах, превышающих указанную энергию магнитного упорядочения, за счет хаотичного теплового переворота спинов намагниченность должна исчезнуть, откуда получаем оценку температуры Кюри: $T_c \sim \mu_0^2/a_B^3 \sim 1$ К. Это число находится в полном противоречии с эмпирическими фактами. Получается, что для объяснения ферромагнетизма требуется спин-спиновое взаимодействие с силой, на три порядка превышающей магнитную силу. Лишь электростатическое кулоновское взаимодействие на несколько порядков превышает магнитное, но оно не зависит от спинов. Как быть?

На помощь снова приходит квантовая механика. Как было показано в первой части курса, принцип Паули требует антисимметричной полной волновой функции двух тождественных электронов, благодаря чему возникает эффективное обменное спин-спиновое взаимодействие

$$U = -J(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2).$$

Его масштаб $J = \xi \times R_y$ определяется энергией кулоновского взаимодействия, умноженный на безразмерное число ξ , экспоненциально зависящее от расстояния между электронами (интеграл перекрытия волновых функций). Тогда температура Кюри оценивается как $T_c \sim \xi \times 10^5$ К. При разумном выборе $\xi \sim 10^{-2}$ получается правильный порядок величины. Идею применить обменное взаимодействие для объяснения ферромагнетизма предложил один из создателей квантовой механики В. Гейзенберг вскоре после создания этой теории. Предложенный им спин-спиновый гамильтониан (гамильтониан Гейзенберга) с учетом внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 можно записать в виде

$$\hat{H}_{\text{magn}} = -J \sum_{i < j} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) - 2\mu_0 \mathbf{B}_0 \sum_{i=1} \mathbf{s}_i, \quad (10.11)$$

где суммирование идет по узлам, в которых находятся электроны, отвечающие за ферромагнетизм. Ввиду экспоненциального падения ξ с

расстоянием можно учитывать только взаимодействие ближайших соседей. Гамильтониан (10.11) является сугубо модельным, поскольку прямое обменное взаимодействие локализованных электронов мало ввиду их экранировки внешними электронами оболочки. На самом деле обменное взаимодействие локализованных электронов в ферромагнетике является косвенным. Требуется третий электрон проводимости, испытывающий достаточно сильное прямое обменное взаимодействие с каждым из локализованных электронов, благодаря чему и возникает достаточно сильное взаимодействие между ними.

Дадим грубую качественную оценку того, к каким макроскопических проявлениям приводит сугубо квантовый эффект обменного взаимодействия в ферромагнетике. Для этого в сумме по электронам в (10.11) выделим вклад отдельного спина и оценим величину эффективного магнитного поля, которое на него действует. Тогда энергию спинов можно оценить как

$$U_{\text{magn}} \sim -2\mu_0 \sum_i \left(B_0 + \frac{Jz}{2\mu_0} \langle s_j \rangle \right),$$

где суммирование по j в (10.11) приближенно оценено посредством замены $s_j \rightarrow \langle s_j \rangle$ и умножением на число ближайших соседей z . Такое приближение называется *приближением среднего поля*. В рамках этого приближения можно заменить $\langle s_j \rangle \rightarrow M/\mu_0 n$, где M – магнитный момент единицы объема образца, n – число ферромагнитных электронов в единице объема. Эффективное магнитное поле, действующее на каждый спин, представляется в виде

$$B_{\text{eff}} = B_0 + \frac{Jz}{2\mu_0^2 n} M \equiv B_0 + \lambda M. \quad (10.12)$$

Добавка $B' = \lambda M$ и постоянная

$$\lambda = \frac{Jz}{2\mu_0^2 n} \quad (10.13)$$

называются соответственно молекулярным полем Кюри – Вейса и постоянной Кюри – Вейса. Такое представление эффективного магнитного поля было введено ими задолго до создания квантовой механики и введения концепции обменного взаимодействия. При $n \sim 10^{22}$ оценка дает $\lambda \sim 10^8 \xi \sim 10^6$, т.е. кооперативное действие соседних спинов является очень сильным. Действительно, в соответствии с понятиями

физики магнетиков эффективное магнитное поле можно представить как $B_{\text{eff}} = B_0 + 4\pi\chi_{\text{eff}}M$, с эффективной магнитной восприимчивостью $\chi_{\text{eff}} \sim \lambda/4\pi \sim 10^5$, откуда эффективная магнитная проницаемость оценивается как $\mu_{\text{eff}} = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}} \sim 10^5$.

7. Теория Кюри – Вейса

Естественно предположить, что при исчезающе малом внешнем магнитном поле при температурах ниже точки Кюри вектор намагниченности будет направлен вдоль направления внешнего поля. Выберем это направление в качестве базового и учтем тепловые флуктуации направления спина электрона с помощью выражения (10.4), в котором следует положить $J = 1/2$, $g = 2$, $B_0 \rightarrow B_0 + \lambda M$. Поскольку $B_{1/2}(x) = \text{th}x$, получим уравнение самосогласованного поля для определения магнитного момента единицы объема:

$$M = n\mu_0 \text{th} \frac{\mu_0(B_0 + \lambda M)}{T}. \quad (10.14)$$

Спонтанная намагниченность $M_0(T)$ дается решением уравнения (10.14) при $B_0 = 0$. В терминах новой переменной $x = \mu_0\lambda M_0(T)/T$ уравнение принимает вид $\text{th}x = xT/T_c$, где

$$T_c = n\mu_0^2\lambda. \quad (10.15)$$

Графический анализ показывает, что при $T > T_c$ единственным решением является $M_0(T) = 0$. Спонтанная намагниченность не возникает. При $T < T_c$ возникает нетривиальное решение $M_0(T) \neq 0$. Поэтому T_c в (10.15) можно интерпретировать как температуру (точку) Кюри. При температурах чуть ниже точки Кюри прямая и гиперболический тангенс пересекаются вблизи начала координат $M_0(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_c - 0$. Поэтому в уравнении (10.14) можно использовать разложение $\text{th}x \approx x - x^3/3$ при $x \rightarrow 0$ и найти спонтанную намагниченность при $T < T_c$:

$$M_0(T) = n\mu_0 \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}. \quad (10.16)$$

Для вычисления зависимость магнитной восприимчивости от T вблизи точки Кюри используем уравнение (10.14) при малых полях. При

$T > T_c$ намагниченность M также мала, поэтому можно ограничиться первым порядком в разложении гиперболического тангенса: $M \approx n\mu_0^2(B_0 + \lambda M)/T$, откуда получается

$$\chi = \frac{n\mu_0^2}{T - T_c}. \quad (10.17)$$

При $T < T_c$ даже при $B_0 = 0$ возникает спонтанная намагниченность, поэтому для вычисления восприимчивости полагаем $M = M_0(T) + \Delta M$, где от B_0 зависит только поправка ΔM . В разложении гиперболического арктангенса необходимо учесть следующий член разложения. Получаем:

$$M_0 + \Delta M \approx \frac{n\mu_0^2}{T} \left[B_0 + \lambda M_0 + \lambda \Delta M - \frac{1}{3} \left(\frac{\mu_0}{T} \right)^2 (\lambda^3 M_0^3 + 3\lambda^2 M_0^2 \Delta M) \right].$$

Если подставить сюда (10.16), то члены нулевого порядка по ΔM сокращаются, а для членов первого порядка справедливо выражение $\Delta M = \chi B_0$. Таким образом, для магнитной восприимчивости $\chi = (\partial M / \partial B_0)_T$ при $T < T_c$ получается выражение

$$\chi = \frac{n\mu_0^2}{2(T_c - T)}.$$

Подчеркнем, что оба выражения для χ справедливы при $|T - T_c|/T_c \ll 1$.

В реальных ферромагнетиках картина магнитного упорядочения выглядит сложнее, поскольку пространственная область, в которой магнитные моменты выстроены в одном направлении, меньше размеров образца. Такая область называется магнитным доменом. Размер, форма и число доменов определяются тонкими особенностями конкуренции между энергией анизотропии и энергией доменных стенок.

Антиферромагнетизм отвечает такому упорядочению спинов, когда они поочередно меняют направление: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots$. Оно может возникнуть при отрицательном обменном интеграле $J < 0$. Тогда из (10.13) следует, что $\lambda < 0$. Рассматривая две подрешетки со спинами вверх и вниз, можно показать, что зависимость от T магнитной восприимчивости при высоких температурах дается формулой

$$\chi \propto \frac{1}{T + T_N},$$

где T_N называется *температурой Нееля*, по имени человека, открывшего явление ферромагнетизма.

Имеются и другие типы магнитного упорядочения. При *геликоидальном упорядочении* вектор спонтанной намагниченности вращается как образующая некоторого конуса при движении вдоль определенного выделенного направления в кристалле. Вообще, теоретическое и экспериментальное изучение магнитных свойств различных веществ является бурно развивающейся отраслью современного материаловедения.

8. Задачи

1. В ионах группы железа V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} происходит последовательное заполнение d -оболочки. Пользуясь правилами Хунда, определить основные термы всех десяти ионов и рассчитать для них фактор Ланде g и величину $\nu = g\sqrt{J(J+1)}$, входящую в температурную зависимость парамагнитной восприимчивости (10.6).

Глава 11

Фазовые переходы второго рода

Явление спонтанной намагниченности (ферромагнетизма), которое обсуждалось в предыдущей главе, относится к общему классу фазовых переходов *второго рода*. Обсудим эти переходы вначале в рамках теории Кюри – Вейса, а затем обсудим идею общей теории фазовых переходов второго рода, созданной Ландау.

1. Скачок теплоемкости при переходе в ферромагнитное состояние

Найдем зависимость от температуры ферромагнитной части теплоемкости при $|T - T_c|/T_c \ll 1$. Для этого необходимо найти добавку к энергии за счет намагниченности образца в рамках теории Кюри – Вейса:

$$\Delta E_{\text{magn}} = -M(B_0 + \frac{\lambda}{2}M).$$

Заметим, что в это выражение входит как бы половинное поле Кюри – Вейса, что отразилось в коэффициенте $\lambda/2$ вместо λ в (10.12). Коэффициент $1/2$ учитывает, что поле Кюри – Вейса B' является не внешним, а представляет кооперативное действие макроскопического магнитного момента. Поэтому при учете энергии взаимодействия выделенного атомарного магнитного момента с кооперативным (совместным) действием всех оставшихся надо исключить двойной счет. При $B_0 = 0$ получаем вклад от спонтанной намагниченности в виде $E_{\text{magn}} = -\frac{\lambda}{2}M_0^2(T)$. Магнитную часть теплоемкости находим как $\Delta C = dE_{\text{magn}}/dT$. Спонтанная намагниченность имеет разный вид в зависимости от того, выше или ниже точки Кюри находится образец:

$$M_0^2(T) = \begin{cases} 3n^2\mu_0^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right), & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases}.$$

Отсюда видно, что в отсутствии внешнего магнитного поля энергия

$E_{\text{magn}}(T)$ непрерывна в точке $T = T_c$, тогда как магнитная часть теплоемкости будет иметь особенность в виде скачка:

$$\Delta C = -\frac{\lambda}{2} \frac{dM_0^2(T)}{dT} = -\frac{\lambda}{2} \begin{cases} -\frac{3n^2\mu_0^2}{T_c}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (11.1)$$

Выражая T_c с помощью (10.15), величину скачка теплоемкости можно переписать в виде

$$[\Delta C] \equiv \Delta C(T_c + 0) - \Delta C(T_c - 0) = -3n/2.$$

Как оказалось, скачок теплоемкости, характеризующий по классификации Эренфеста фазового перехода второго рода, является общим свойством таких переходов. Это было показано Л.Д. Ландау в его теории фазовых переходов второго рода. Обсудим основные положения этой теории.

2. Фазовые переходы второго рода и теория Ландау

Основное утверждение теории Ландау состоит в том, что фазовый переход второго рода представляет собой внезапное изменение симметрии системы. Для иллюстрации этого утверждения снова обратимся к рассмотренному случаю ферромагнетика. При температурах выше точки Кюри спонтанная намагниченность отсутствует, поэтому выделенного направления в системе нет. Состояние системы не меняется при поворотах системы координат вокруг произвольного направления в пространстве. Можно сказать, что группой симметрии задачи является вся группа трехмерных вращений. При температуре ниже температуры Кюри возникает спонтанная намагниченность, характеризуемая выделенным направлением в пространстве. Теперь физическая система инвариантна лишь по отношению к гораздо более узкой группе вращений вокруг выделенного направления намагниченности. Симметрия системы уменьшилась.

Для того чтобы количественно отличить обе ситуации Ландау ввел понятия параметра порядка. Его ненулевое значение характеризует фазу с более низкой симметрией. Равенство параметра порядка нулю отвечает симметричной фазе. Для ферромагнетика параметром порядка

является магнитный момент единицы объема $M_0(T)$. В общем случае обозначим параметр порядка буквой η и будем предполагать, что система находится при заданном давлении и температуре. В этом случае равновесное состояние должно отвечать минимуму термодинамического потенциала Гиббса, в котором кроме P и T в качестве независимой переменной надо указать еще и параметр порядка η : $\Phi \equiv \Phi(T, P, \eta)$. Второе основное предположение касается вида зависимости Φ от η . Ландау привел аргументы в пользу того, что в окрестности температуры T_0 , в которой происходит изменение симметрии системы, термодинамический потенциал можно записать в виде ряда по степеням параметра порядка:

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0(T, P) + \frac{A(T, P)}{2}\eta^2 + \frac{B(T, P)}{4}\eta^4. \quad (11.2)$$

Здесь предполагается, что имеется инвариантность относительно преобразования $\eta \rightarrow -\eta$, поэтому нечетные степени η отсутствуют. Учет эффектов внешнего поля h производится посредством добавления члена $-\eta h$ в выражение (11.2). Следующее предположение состоит в конкретизации температурной зависимости коэффициентов разложения A и B :

$$\begin{aligned} A(T, P) &= a(P)(T - T_0), \\ B(T, P) &= b(P), \end{aligned} \quad (11.3)$$

где $a > 0$, $b > 0$. Равновесное значение параметра порядка находится из условия минимума термодинамического потенциала при фиксированных P и T :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{P, T} = a(P)(T - T_0)\eta + b(P)\eta^3 = 0. \quad (11.4)$$

Решения этого уравнения имеют вид:

$$\eta_0^2(T) = \begin{cases} -\frac{a(P)}{b(P)}(T - T_0), & T < T_0 \\ 0, & T > T_0. \end{cases} \quad (11.5)$$

Энтропия равна

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{P, \eta} - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{P, T} \left(\frac{\partial \eta^2}{\partial T}\right)_P = S_0(P, T) - \frac{a(P)}{2}\eta_0^2(T).$$

Слагаемое с $\partial \Phi / \partial \eta^2$ выпадает в силу условия (11.4), S_0 обозначает энтропию в симметричной фазе выше температуры T_0 . Из (11.5) следует, что теплоемкость при постоянном давлении $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ испытывает скачок в точке T_0 :

$$[C_P]_{T_0} = -\frac{a^2(P)}{2b(P)}T_0. \quad (11.6)$$

Дальнейшее развитие теории и эксперимента показало, что теория фазовых переходов второго рода Ландау не описывает деталей экспериментальных данных, хотя качественные выводы ухвачены этой теорией правильно. В частности, зависимость параметра порядка от температуры $\eta_0(T) \propto (T_0 - T)^{1/2}$ для ряда веществ не совпадает с найденной в опытах. Теплоемкость в точке фазового перехода имеет степенную особенность $C_P \sim |T - T_0|^{-\alpha}$, а не скачок. Это относится и к параметру порядка η_0 , восприимчивости χ другим термодинамическим величинам:

$$\begin{aligned} \eta_0 &\sim |T - T_0|^\beta, \\ \chi &\sim |T - T_0|^{-\gamma} \end{aligned}$$

и т.д. В частности, для одноосных магнетиков измерения дают $\alpha \approx 0.1$, $\beta \approx 0.34$, $\gamma = 1.15 \pm 0.02$, тогда как в теории Ландау $\beta = 0.5$, $\gamma = 1$. Эти детали были объяснены в рамках так называемой гипотезы подобия в фазовых переходах, в которой постулируется степенное поведение термодинамических переменных в точке фазового перехода. Различные степенные показатели, называемые критическими показателями, в рамках гипотезы подобия оказались связанными между собой. В дальнейшем был разработан основанный на теории поля математический аппарат, называемый ϵ -разложением, в рамках которого эти показатели были вычислены: $\alpha = 0.077$, $\beta = 0.34$, $\gamma = 1.244$. Совпадение с опытом оказалось очень хорошим.

3. Неоднородное упорядочение в теории Ландау

В рамках теории фазовых переходов второго рода можно учесть возможность неоднородного упорядочения, когда параметр порядка $\eta \equiv \eta(T, P, \mathbf{r})$ может зависеть от пространственных координат (неоднородное упорядочение). Для этого добавку Φ_1 к термодинамическому потенциалу Гиббса, обусловленную параметром порядка, следует считать

интегралом по объему от плотности потенциала Гиббса ϕ_1 :

$$\Phi_1 = \int d^3r \phi_1[\eta(T, P, \mathbf{r})]. \quad (11.7)$$

Добавка ϕ_1 должна включать члены с пространственными производными от параметра порядка. Простейший нетривиальный выбор состоит в том, что ограничиваются одним слагаемым вида $g(\nabla\eta)^2/2$. Тогда полный потенциал Гиббса в случае пространственной неоднородности параметра порядка, с учетом (11.3), можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Phi[T, P, \eta] = & \Phi_0(T, P) + \\ & + \int d^3r \left[\frac{g}{2}(\nabla\eta)^2 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\eta^2 + \frac{b}{4}\eta^4 \right]. \end{aligned} \quad (11.8)$$

Квадратные скобки у аргументов Φ говорят, что эта величина есть *функционал* от функции координат $\eta(\mathbf{r})$. Равновесную конфигурацию $\eta(\mathbf{r})$ найдем из условия экстремума (минимума) функционала Φ . Экстремум функционала находится из условия, что $\delta\Phi \equiv \Phi[\eta + \delta\eta] - \Phi[\eta] = 0$ при любой бесконечно малой вариации $\delta\eta \equiv \delta\eta(\mathbf{r})$ функции $\eta(\mathbf{r})$, которая зануляется на удаленной поверхности. Из этого определения получаем:

$$\begin{aligned} \delta\Phi = & \int d^3r \left[\frac{g}{2}(\nabla\eta + \nabla\delta\eta)^2 + \frac{1}{2}a(T - T_0)(\eta + \delta\eta)^2 + \frac{b}{4}(\eta + \delta\eta)^4 - \right. \\ & \left. - \frac{g}{2}(\nabla\eta)^2 - \frac{1}{2}a(T - T_0)\eta^2 - \frac{b}{4}\eta^4 \right] = \int d^3r [g(\nabla\eta)(\nabla\delta\eta) + \\ & + a(T - T_0)\eta\delta\eta + b\eta^3\delta\eta] = \int d^3r \delta\eta [-\nabla^2\eta + a(T - T_0)\eta + \\ & + b\eta^3] = 0. \end{aligned} \quad (11.9)$$

При получении последнего равенства в (11.9) было использовано тождество

$$\int d^3r (\nabla\eta)(\nabla\delta\eta) = \int d^3r [\nabla(\delta\eta\nabla\eta) - \delta\eta\nabla^2\eta]$$

и теорема Гаусса. Интеграл по удаленной поверхности по определению был отброшен. Из (11.9) следует уравнение для определения равновесной неоднородной конфигурации параметра порядка:

$$g\nabla^2\eta + a(T - T_0) + b\eta^3 = 0. \quad (11.10)$$

Пусть $T > T_0$. Тогда среднее значение параметра порядка $\eta_0 = 0$. Тем не менее, при достаточной близости T к T_0 возможны флуктуации этого параметра, возникающие в том или ином месте образца. В принципе, можно рассчитать величину η_1 и характерный пространственный размер этих флуктуаций, используя выражение для вероятности флуктуаций $w \propto e^{-R_{\min}/T}$ (8.9) и учитывая, что в данном случае $R_{\min} = \Phi - \Phi_0$ дается интегралом в правой части формулы (11.8). Решение этой задачи можно найти в книге [5]. Однако пространственный масштаб флуктуаций можно найти из решения уравнения (11.10).

В однородном и изотропном случае естественно допустить сферическую симметрию флуктуации как функцию координат. Поскольку при $T > T_0$ $\eta_0 = 0$, можно пренебречь слагаемым с η^3 . Уравнение (11.10) примет при этом вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d\eta}{dr} = \frac{\eta}{r_c^2(T)},$$

где

$$r_c(T) = \sqrt{\frac{g}{a(T - T_0)}}. \quad (11.11)$$

Если ввести новую функцию χ согласно $\eta = \chi/r$, то уравнением для χ станет

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{\chi}{r_c^2(T)}.$$

Его решение имеет вид $\chi \propto e^{-r/r_c(T)}$, а сама флуктуация, имеющая величину η_1 , затухает на расстояниях порядка $r_c(T)$ (11.11):

$$\eta(r) = \frac{\eta_1}{r} e^{-r/r_c(T)}.$$

Величина r_c называется *корреляционным радиусом*.

4. Задачи.

1. Бинарный сплав представляет собой две взаимопроникающие решетки A и B , в узлах которых могут находиться по N атомов сортов a и b соответственно. Полностью упорядоченное состояние отвечает случаю, когда атомы каждого сорта сидят в узлах своей решетки. Обозначим через N_a^A , N_a^B , N_b^A , N_b^B соответственно

число атомов сорта a , сидящих на узлах своей решетки A , число атомов сорта a , сидящих на узлах чужой решетки B и т.д. Определим параметр порядка $0 \leq \eta \leq 1$ соотношениями $N_a^A = N(1 + \eta)$, $N_a^B = N(1 - \eta)$, $N_b^B = N(1 + \eta)$, $N_b^A = N(1 - \eta)$. Учитывается только взаимодействие ближайших соседей, число которых равно z . Энергии взаимодействия соседних атомов ab , aa и bb обозначим соответственно через ϵ_{ab} , ϵ_{aa} и ϵ_{bb} . Найти энергию системы E в приближении среднего поля. Найти свободную энергию системы $F = E - TS$ и, представив ее в виде разложения в теории Ландау, определить коэффициенты разложения по степеням η с учетом членов вплоть до η^4 . Найти температуру фазового перехода и скачок теплоемкости при этой температуре.

- Определим энергию поверхностного натяжения плоской доменной стенки ориентированной в плоскости (y, z) как разность между потенциалами Гиббса с неоднородным и однородным распределением параметра порядка, отнесенную к единице площади. Вычислить энергию поверхностного натяжения плоской доменной стенки в рамках теории Ландау с учетом пространственной неоднородности. *Указание.* Решить уравнение (11.10) в одномерном случае, когда $\eta = \eta(T, x)$.

Глава 12

Кинетические явления

Равновесные функции распределения частицы в фазовом пространстве, рассмотренные нами до сих пор, зависят только от энергии. Поэтому средние значения потока электрического заряда (тока), потока энергии и других векторных величин обращаются в нуль. Токи в системе могут возникать только за счет отклонения от равновесия. Наша задача теперь состоит в том, чтобы научиться находить неравновесные одночастичные функции распределения. Уравнения, которым должна удовлетворять неравновесная функция распределения, называются *кинетическими уравнениями*.

1. Уравнение Больцмана

Согласно теореме Лиувилля для замкнутой системы из N частиц ее функция распределения $w_N(p, q)$ в фазовом пространстве сохраняется. Одночастичная функция распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ получается из $w_N(p, q)$ интегрированием по всем переменным кроме пары (\mathbf{p}, \mathbf{r}) . В принципе, взяв за основу уравнение (2.15), в рамках некоторых приближений можно получить уравнение для одночастичной функции распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Эта программа была реализована в работах Н.Н. Боголюбова и получила название *динамического вывода кинетического уравнения*.

Здесь кинетическое уравнение будет получено с помощью правдоподобных соображений. Напомним, что физический смысл функции распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ состоит в том, что величина $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)d^3rd^3p$ задает долю частиц, чьи импульсы и координаты находятся в элементе объема d^3rd^3p около точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) фазового пространства, а сама f есть плотность частиц в этом пространстве. Допустим вначале, что столкновениями можно пренебречь. Тогда одну молекулу можно рассматривать как замкнутую систему и использовать аналог уравнения Лиувилля (2.15), в котором вместо многочастичной функции распределения w_N стоит

одночастичная $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0. \quad (12.1)$$

Самосогласованная система уравнений, состоящая из (12.1), системы уравнений Максвелла для электромагнитного поля в плазме и уравнений движения электронов и ионов, была предложена А.А.Власовым. Самосогласованная система называется потому, что возмущение неравновесной функции распределения заряженных частиц вызывает возмущение электромагнитных полей, которые, в свою очередь, вызывают возмущение функции распределения. Пренебрежение столкновениями возможно, если длина свободного пробега частиц много больше длины волны электромагнитного поля в плазме. Исследуя решения этой системы, Л.Д.Ландау обнаружил замечательное явление бесстолкновительного затухания, названное в его честь *затуханием Ландау*. Оно обусловлено не столкновениями, а возможностью обмена энергией между электронами и электромагнитной волной в случае, когда фазовая скорость волны совпадает со скоростью электронов. Противоречия здесь нет, поскольку в среде фазовая скорость электромагнитных волн может быть меньше скорости света в вакууме.

При учете столкновений в уравнении (12.1) следует дописать правую часть, называемую интегралом столкновений:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = I[f]. \quad (12.2)$$

В таком виде уравнение называется кинетическим уравнением Больцмана. $I[f]$ в общем случае есть функционал от неравновесной функции распределения. Нахождение его конкретного вида составляет важный раздел кинетики. Здесь мы получим несколько выражений для $I[f]$, предполагая, что столкновения достаточно редки, а радиус действия сил, обуславливающих столкновение, мал. Вспомним, что функция распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ пропорциональна числу частиц в заданном элементе фазового пространства вокруг точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) . Поэтому изменение f возникает за счет прихода и ухода частиц в этот элемент за счет столкновений. Уход возникает благодаря переходу $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$, вероятность которого в единицу времени обозначим как $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$. Согласно *принципу детального равновесия*, являющегося следствием инвариантности относительно обращения времени, вероятности прямого и обратного перехода равны. Интеграл столкновений равен разности вкладов

прихода и ухода. Он записывается по-разному в зависимости от статистики, которой подчиняются частицы. Если используется статистика Максвелла – Больцмана, интеграл столкновений имеет вид

$$I[f] = \int d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1 W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) [f(\mathbf{p}')f(\mathbf{p}'_1) - f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)]. \quad (12.3)$$

В правой части (12.3) подразумевается один и тот же радиус-вектор во всех функциях распределения, а сама вероятность столкновения от него вообще не зависит. Это правдоподобное предположение, связанное с короткодействующим характером сил между частицами. Происхождение произведений функций распределения в правой части становится понятным, если учесть, что для того, чтобы столкновение произошло, соответствующее начальное состояние должно быть занято. Вероятность этого как раз есть f .

При использовании квантовой статистики последнего требования недостаточно. Для фермионов принцип Паули требует, чтобы конечное состояние было свободным. Вероятность этого равна $1 - f$. Для бозонов, наоборот, если в конечном состоянии есть число частиц, пропорциональное f , то вероятность перехода в него увеличивается в $1 + f$ раз. С учетом этих соображений интеграл столкновений в квантовой статистике записывается как

$$I[f] = \int d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1 W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \{f(\mathbf{p}')f(\mathbf{p}'_1)[1 \mp f(\mathbf{p})] \times \\ \times [1 \mp f(\mathbf{p}_1)] - f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)[1 \mp f(\mathbf{p}')] [1 \mp f(\mathbf{p}'_1)]\}. \quad (12.4)$$

Верхний (нижний) знак соответствует статистике Ферми – Дирака (Бозе – Эйнштейна).

Любопытно, что равновесные функции распределения f_0 могут быть получены как решения уравнения Больцмана. В равновесии частная производная по времени от функции распределения равна нулю, а сама f_0 есть функция полной энергии частицы: $f_0(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = F[\mathbf{p}^2/2m + U(\mathbf{r})]$. Тогда

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = F' \frac{\mathbf{p}}{m} \left(\nabla U + \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right) = 0$$

в силу уравнений движения. То есть левая часть уравнения Больцмана обращается в нуль. Значит, должен обращаться в нуль интеграл столкновений. Вводя новую функцию $F(\epsilon) = f_0(\epsilon)/[1 \mp f_0(\epsilon)]$, условие обращения в нуль интеграла столкновений можно переписать в виде:

$$F(\epsilon)F(\epsilon_0 - \epsilon) = F(\epsilon')F(\epsilon_0 - \epsilon'), \quad (12.5)$$

где для краткости обозначено $\epsilon \equiv \epsilon(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r})$, $\epsilon_1 \equiv \epsilon(\mathbf{p}_1) + U(\mathbf{r})$, $\epsilon' \equiv \epsilon(\mathbf{p}') + U(\mathbf{r})$, $\epsilon'_1 \equiv \epsilon(\mathbf{p}'_1) + U(\mathbf{r})$. Потенциальная энергия здесь одна и та же, поскольку рассеяние двух частиц происходит за счет короткодействующего потенциала, а внешнее поле $U(\mathbf{r})$ на таких расстояниях практически не меняется. Учтен закон сохранения энергии в процессе столкновения: $\epsilon + \epsilon_1 = \epsilon' + \epsilon'_1 = \epsilon_0$. Если продифференцировать (12.5) по ϵ , получим уравнение $F'(\epsilon)F(\epsilon_0 - \epsilon) - F(\epsilon)F'(\epsilon_0 - \epsilon) = 0$. Отсюда следует, что F должна удовлетворять дифференциальному уравнению $F'/F = \text{const}$. Его решением является $F(\epsilon) = e^{a\epsilon+b}$. Тем самым равновесная функция распределения $f_0(\epsilon)$, полученная из условия равенства нулю интеграла столкновения, равна

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{e^{a\epsilon+b} \pm 1} = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] \pm 1}. \quad (12.6)$$

В последнем равенстве в этом соотношении учтено, что произвольные константы $a = 1/T$ и $b = -\mu/T$ могут быть найдены после получения уравнения состояния равновесного газа с функцией распределения $f_0(\epsilon)$.

Покажем, что вероятность перехода $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$ в интеграле столкновений выражается через дифференциальное сечение рассеяния двух частиц. Для этого вспомним правило для вероятности перехода в единицу времени, выведенное в первой части курса, согласно которому эта величина должна включать δ -функции, выражающие сохранение энергии и импульса при столкновении:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \widetilde{W}(\epsilon_0, \theta) \delta[\epsilon(\mathbf{p}) + \epsilon(\mathbf{p}_1) - \epsilon(\mathbf{p}') - \epsilon(\mathbf{p}'_1)] \times \\ \times \delta^{(3)}(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1).$$

Для сферически симметричного потенциала взаимодействия функция \widetilde{W} зависит от полной энергии в системе центра масс ϵ_0 и угла рассеяния θ . Дифференциальное сечение $d\sigma$ равно вероятности перехода в единицу времени, деленной на поток падающих частиц $|\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_{p_1}|$:

$$d\sigma = \frac{1}{|\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_{p_1}|} W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) d^3 p' d^3 p'_1.$$

Подставляя этот результат в больцмановский интеграл столкновений (12.3), получим

$$I[f] = \int |\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_{p_1}| [f(\mathbf{p}')f(\mathbf{p}'_1) - f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}_1)] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{p'}} \right) d^3 p_1 d\Omega_{p'}.$$

В этом равенстве подразумевается, что выполнен закон сохранения импульса, $\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1$, а индекс p' у дифференциала телесного угла указывает на направление вектора \mathbf{p}' . Точно такая же подстановка дифференциального сечения вместо вероятности справедлива и для квантового интеграла столкновений (12.4).

2. Рассеяние на примесях

Интегралы столкновений (12.3) или (12.4) нелинейно зависят от функции распределения. Тем не менее, уравнение Больцмана может быть линеаризовано в случае рассеяния интересующих нас частиц (условно – электронах) на примесях. Пусть атомы постороннего вещества распределены в кристалле равномерно с плотностью n_i . Мы ищем функцию распределения. Тогда приход и уход в элемент фазового пространства связан с изменением направления импульса электронов при их рассеянии на примеси. Будем предполагать, что потенциал, описывающий рассеяние электрона на примеси обладает сферической симметрией. Тогда дифференциальное сечение рассеяния не зависит от азимутального угла ϕ . Величина импульса и энергия не меняются. Интеграл столкновений при рассеянии на примесях имеет вид:

$$I[f] = n_i \int W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \{f(\mathbf{p}') [1 \mp f(\mathbf{p})] - f(\mathbf{p}) [1 \mp f(\mathbf{p}')]\} d^3 p' = \\ = n_i \int |\mathbf{v}| [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{p'}} \right) d\Omega_{p'}, \quad (12.7)$$

где снова вероятность перехода в единицу времени выражена через дифференциальное сечение рассеяния на примеси. Заметим, что указание на квантовую природу рассеиваемой частицы выпало из ответа. В отличие от (12.3) или (12.4), интеграл столкновений для рассеяния на примесях линеен по функции распределения. Но даже в таком виде уравнение осталось интегро-дифференциальным. Сделаем еще одно упрощение и будем в дальнейшем считать, что отличие f от равновесной функции распределения f_0 мало:

$$f(\mathbf{p}) = f_0(\epsilon) + g(\epsilon)(\mathbf{a}\mathbf{p}). \quad (12.8)$$

Решение будет найдено, если мы найдем вектор \mathbf{a} и функцию g . Выберем оси координат так, что $\mathbf{p} = p(0, 0, 1)$, $\mathbf{p}' = p(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$.

Тогда $f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p}) = g(\epsilon)p(a_x \sin \theta \cos \phi + a_y \sin \theta \sin \phi + a_z \cos \theta - a_z)$. Подставим это выражение в (12.7) и учтем, что дифференциальное сечение рассеяния не зависит от ϕ . Тогда интеграл столкновений для рассеяния на примесях примет вид:

$$I[f] = -n_i |\mathbf{v}| \left[\int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (1 - \cos \theta) \right] (\mathbf{ap}) g(\epsilon) \equiv -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (12.9)$$

где

$$\frac{1}{\tau} = n_i |\mathbf{v}| \left[\int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (1 - \cos \theta) \right] \equiv n_i |\mathbf{v}| \sigma_{\text{trans}} \quad (12.10)$$

имеет смысл обратного времени релаксации к равновесной функции распределения, а

$$\sigma_{\text{trans}} = \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (1 - \cos \theta)$$

называется *транспортным сечением*. Уравнение Больцмана вида

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (12.11)$$

называется уравнением Больцмана в *приближении времени релаксации*. Чтобы замкнуть систему, для классических частиц надо учесть второй закон Ньютона $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$. В квантовом случае электронного газа в кристалле следует найти аналог этого закона.

Как мы знаем, волновая функция электрона в периодическом поле кристаллической решетки представляет собой блоховскую волну:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}).$$

По существу, она представляет собой плоскую волну, характеризуемую квазиимпульсом \mathbf{p} , модулированную функцией $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, периодичной с периодом решетки. Здесь V – объем кристалла. Ниже при описании кинетических явлений нам хотелось бы придерживаться квазиклассической концепции фазового пространства с хорошо определенными квазиимпульсом и координатой. Поскольку блоховская волновая функция дает состояние с совершенно неопределенной координатой, возьмем волновой пакет, составленный из волн со слегка различающимися квазиим-

пульсами:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &\propto \int_{|\mathbf{p}-\mathbf{p}_0| < \Delta p} d^3 p e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}-\epsilon(\mathbf{p})t}{\hbar}} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \approx e^{i\frac{\mathbf{p}_0\mathbf{r}-\epsilon(\mathbf{p}_0)t}{\hbar}} u_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \times \\ &\times \int_{|\mathbf{p}'| < \Delta p} d^3 p' e^{i\frac{\mathbf{p}'\mathbf{r}-\epsilon(\mathbf{p}')t}{\hbar}}. \end{aligned}$$

Вычисление последнего интеграла в этой формуле приводит к выражению

$$2^3 \times \frac{\sin \left[\frac{\Delta p_x}{\hbar} \left(x - t \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} \right) \right]}{x - t \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x}} \cdot \frac{\sin \left[\frac{\Delta p_y}{\hbar} \left(y - t \frac{\partial \epsilon}{\partial p_y} \right) \right]}{y - t \frac{\partial \epsilon}{\partial p_y}} \cdot \frac{\sin \left[\frac{\Delta p_z}{\hbar} \left(z - t \frac{\partial \epsilon}{\partial p_z} \right) \right]}{z - t \frac{\partial \epsilon}{\partial p_z}}.$$

Распределение вероятности в пространстве $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ имеет резкий пик, центр которого движется по закону

$$\mathbf{r} = t \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}}.$$

Поэтому электрон можно представить как локализованное образование, групповая скорость которого равна

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}}, \quad (12.12)$$

где $\epsilon \equiv \epsilon(\mathbf{p})$ суть закон дисперсии электрона в кристалле. Под действием приложенного электрического поля \mathbf{E} изменение энергии волнового пакета должно равняться работе электрического поля над зарядом:

$$\Delta \epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \Delta \mathbf{p} = e \mathbf{E} \mathbf{v} \Delta t.$$

С учетом (12.12) получаем уравнение движения волнового пакета электрона:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e \mathbf{E}. \quad (12.13)$$

Хотя по форме оно имеет вид второго закона Ньютона, описываемая им физическая картина другая из-за того, что \mathbf{p} есть не импульс, а квазиимпульс, определенный лишь с точностью до вектора обратной решетки. Анализ схематической дисперсионной зависимости $\epsilon \equiv \epsilon(\mathbf{p})$ на рис. 12.1 показывает, что скорость электрона растет со временем

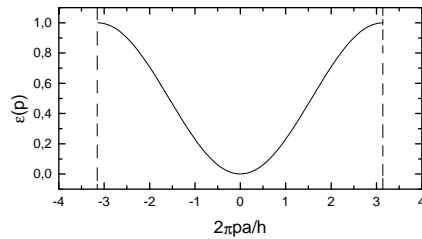


Рис. 12.1.

Дисперсионная кривая электрона в кристалле. $h = 2\pi\hbar$. Пунктиром показаны границы первой зоны Бриллюэна

лишь для достаточно малых квазиимпульсов. При достижении квазиимпульсом величины, приближающейся к границам первой зоны Бриллюэна, показанным на рисунке вертикальными пунктирными линиями, групповая скорость стремится к нулю. Реально электронный пакет испытывает рассеяние до того, как квазиимпульс достигнет предельного значения. Этот процесс и является причиной возникновения конечной проводимости металлов даже при нулевой температуре.

3. Электропроводность электронного газа

Предположим, что закон дисперсии электрона в металле имеет вид $\epsilon = p^2/2m^*$, где m^* — эффективная масса электрона. Определим коэффициент электропроводности σ как коэффициент пропорциональности между средним током \mathbf{j} и внешним электрическим полем \mathbf{E} :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (12.14)$$

Есчитаем постоянным и однородным. Тогда в уравнении (12.11) $\partial f/\partial t = 0$, $\partial f/\partial \mathbf{r} = 0$. $d\mathbf{p}/dt$ возьмем из уравнения движения волнового пакета (12.13). Уравнение Больцмана примет вид:

$$e\mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (12.15)$$

Очевидно, $|\mathbf{a}| \sim |\mathbf{E}|$ в (12.8), поэтому в приближении малых отклонений

от равновесия получаем:

$$\frac{e}{m^*}(\mathbf{E}\mathbf{p}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = -\frac{g}{\tau}(\mathbf{a}\mathbf{p}).$$

Обозначив $f'_0 = \partial f_0/\partial \epsilon$, запишем решение уравнения (12.15):

$$f = f_0 - em^* f'_0(\mathbf{E}\mathbf{p})/\tau.$$

Заметим, что для слабых полей это решение переписывается как $f(\mathbf{p}) = f_0(\mathbf{p} - e\tau\mathbf{E})$, то есть неравновесная функция распределения равна равновесной со сдвинутым аргументом. Теперь можно найти плотность электрического тока электронов:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= 2 \int e\mathbf{v}f \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = -\frac{2e^2}{m^{*2}} \int (\mathbf{E}\mathbf{p})\mathbf{p}f'_0\tau(\epsilon) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= -\frac{2e^2}{3m^{*2}} \mathbf{E} \int \tau(\epsilon)p^2 f'_0 \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \sigma \mathbf{E} \end{aligned} \quad (12.16)$$

Учтено, что среднее от $p_i p_k$ по углам равно $p^2 \delta_{ik}/3$. Выражение для коэффициента электропроводности σ получим в случае сильно вырожденного электронного газа. Тогда $f_0(\epsilon) = \theta(\epsilon_F - \epsilon)$, $f'_0 = -\delta(\epsilon_F - \epsilon)$. Получим

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{2e^2}{3m^*} \int \epsilon\tau(\epsilon) \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2e^2}{3m^*} \times \frac{m^*}{\pi^2\hbar^3} \int \epsilon\tau(\epsilon)\delta(\epsilon - \epsilon_F) \frac{pdp^2}{2m^*} = \\ &= \frac{e^2 n\tau(\epsilon_F)}{m^*}. \end{aligned} \quad (12.17)$$

Здесь $n = N/V = p_F^3/(3\pi^2\hbar^3)$ есть плотность электронов в металле, выраженная через импульс Ферми p_F .

Величина

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

называется *удельным сопротивлением*. Если провод имеет сечение S и длину l , то в случае равномерного распределения тока по сечению проводника можно записать силу тока I как $I = jS_0$, а напряженность электрического поля выразить через разность потенциалов U по формуле $\mathcal{E} = U/l$. Тогда из определения $j = \sigma\mathcal{E}$ получим закон Ома в обычном виде $U = IR$, где

$$R = \frac{l}{\sigma S_0} = \frac{\rho l}{S_0}.$$

Рассмотренный механизм возникновения конечной проводимости при нулевой температуре за счет рассеяния на примесях приводит к возникновению *остаточного сопротивления*. Это не единственный механизм. Другие вклады в конечную проводимость в металле возникают за счет рассеяния электронов друг на друге и за счет рассеяния электронов на колебаниях решетки – фононах.

4. Термоэлектрические эффекты

Найдем так называемые *кинетические коэффициенты* в более общей постановке, когда кроме электрического поля \mathbf{E} имеется градиент температуры $\nabla T \neq 0$. Будем предполагать, что при наличии градиента температуры распределение электронов по энергии локально подстраивается под фермиевское распределение с температурой $T(\mathbf{r})$. Время релаксации τ в уравнении Больцмана (12.11) есть заданная функция энергии $\tau \equiv \tau(\epsilon)$. Для не слишком сильных полей решение уравнения (12.11) ищем в виде $f = f_0 + (\mathbf{a}v)f'_0$, где вектор \mathbf{a} следует найти, $f'_0 = \partial f_0 / \partial \epsilon$, а f_0 есть равновесная функция распределения Ферми:

$$f_0 = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1}.$$

Явной зависимости функции распределения от времени нет, поэтому уравнение Больцмана в данном случае принимает вид

$$(\mathbf{v}\nabla)f_0 + f'_0 e(\mathbf{v}\mathbf{E}) = -\frac{f'_0}{\tau}(\mathbf{a}v).$$

Это уравнение должно выполняться для любых скоростей, поэтому, с учетом равенства

$$\nabla f_0 = -f'_0 \left(\frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla T + \nabla \mu \right),$$

находим решение:

$$\mathbf{a} = \tau \left(\frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla T + \nabla \mu - e\mathbf{E} \right),$$

откуда получаем неравновесную функцию распределения:

$$f = f_0 + \tau f'_0 \left(\mathbf{v}, \frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla T - e\mathbf{E} + \nabla \mu \right). \quad (12.18)$$

Поскольку напряженность электрического поля выражается через потенциал как $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, справедливо равенство $e\mathbf{E} - \nabla\mu = -\nabla(e\varphi + \mu)$, а комбинация $e\varphi + \mu$ называется *электрохимическим потенциалом*.

Коэффициент теплопроводности κ определяется через соотношение между потоком тепла \mathbf{q} , переносимого электронами и градиентом температуры:

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T.$$

В большом каноническом ансамбле обычное выражение для потока тепла в виде

$$\mathbf{q} = 2 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \epsilon \mathbf{v} f$$

не справедливо, поскольку фиксируется не полное число частиц N , а химпотенциал μ . Найдем правильное выражение из соотношения

$$d(E - \mu N) = dE - d(\mu N) = TdS - PdV - Nd\mu.$$

Из этого выражения видно, что количество тепла при фиксированном объеме и химпотенциале $(\delta Q)_{V,\mu} = d(E - \mu N)$, откуда следует, что количество тепла, переносимого одной частицей в большом каноническом ансамбле, равно $\epsilon - \mu$. Тогда полный поток тепла можно записать в виде выражения

$$\mathbf{q} = 2 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} (\epsilon - \mu) \mathbf{v} f. \quad (12.19)$$

Плотность электрического тока электронов по-прежнему дается формулой

$$\mathbf{j} = 2 \int e \mathbf{v} f \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (12.20)$$

Подставляя в эти выражения неравновесную функцию распределения (12.18) и выполнив усреднение по направлению вектора скорости аналогично тому, как было описано выше после формулы (12.16), получим:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= A_{qT} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right) + A_{qE} (e\mathbf{E} - \nabla\mu), \\ \frac{\mathbf{j}}{e} &= A_{jT} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right) + A_{jE} (e\mathbf{E} - \nabla\mu). \end{aligned} \quad (12.21)$$

Числа A_{qT} , A_{qE} , A_{jT} , A_{jE} , называются *кинетическими коэффициентами*. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} A_{qT} &= -\frac{4}{3m^*(2\pi\hbar)^3} \int d^3p f'_0(\epsilon - \mu)^2 \epsilon \tau(\epsilon), \\ A_{jE} &= -\frac{4}{3m^*(2\pi\hbar)^3} \int d^3p f'_0 \epsilon \tau(\epsilon) \equiv \frac{\sigma}{e}, \\ A_{qE} &= A_{jT} = -\frac{4}{3m^*(2\pi\hbar)^3} \int d^3p f'_0(\epsilon - \mu) \epsilon \tau(\epsilon). \end{aligned} \quad (12.22)$$

Стоит отметить, что равенство $A_{qE} = A_{jT}$ в последней строке (12.22), установленное явным вычислением, на самом деле является следствием более общего *принципа симметрии кинетических коэффициентов*, сформулированного и доказанного Л. Онзагером.

Частный случай системы уравнений (12.21) при $\nabla T = 0$, $\mathbf{q} = 0$ уже был разобран в предыдущем разделе, когда был найден коэффициент электропроводности σ . Это отражено во второй строке равенств (12.22). Вычислим коэффициент теплопроводности электронов κ при $\mathbf{E} = 0$. В нулевом электрическом поле поток заряда \mathbf{j} равен нулю, поэтому из второго уравнения (12.21) можно найти градиент электрохимического потенциала:

$$\nabla(e\varphi + \mu) = \frac{A_{jT}}{A_{jE}} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right).$$

Подставив это выражение в первое уравнение (12.21), получаем поток тепла:

$$\mathbf{q} = \frac{A_{qT} A_{jE} - A_{jT}^2}{A_{jE}} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right). \quad (12.23)$$

Для вычисления кинетических коэффициентов (12.22) вначале переходим к интегрированию по энергии с помощью соотношения

$$\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{(2m^*)^3 \epsilon^{1/2}}{4\pi^2 \hbar^3} d\epsilon,$$

справедливого в случае квадратичного закона дисперсии $\epsilon = \mathbf{p}^2/2m^*$ с эффективной массой m^* . Затем интегрируем по частям и перебрасываем производную по ϵ с f'_0 : $\int_0^\infty d\epsilon f'_0(\dots) = -\int_0^\infty d\epsilon f_0 \frac{d}{d\epsilon}(\dots)$. Остающееся интегрирование по ϵ выполняем с помощью формулы (5.18). Покажем

это, вычисляя A_{qT} :

$$\begin{aligned} A_{qT} &= -\frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 m^* \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} (\epsilon - \mu)^2 \tau(\epsilon) \frac{df_0}{d\epsilon} d\epsilon = \frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 m^* \hbar^3} \times \\ &\times \left\{ \int_0^\mu \frac{d}{d\epsilon} \left[\epsilon^{3/2} (\epsilon - \mu)^2 \tau(\epsilon) \right] d\epsilon + \frac{\pi^2 T^2}{6} \times \right. \\ &\times \left. \frac{d^2}{d\epsilon^2} \left[\epsilon^{3/2} (\epsilon - \mu)^2 \tau(\epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=\mu} \right\} = \frac{(2m^* \mu)^{3/2} \pi^2 T^2 \tau(\mu)}{9\pi^2 m^* \hbar^3} \approx \\ &\approx \frac{\pi^2 (2m^* \epsilon_F)^{3/2} \tau(\epsilon_F) T^2}{9\pi^2 m^* \hbar^3} = \frac{\pi^2 T^2 n \tau(\epsilon_F)}{3m^*}. \end{aligned}$$

Приближенное равенство справедливо, поскольку для вырожденного электронного газа в металле $T \ll \mu$, поэтому $\mu \approx \epsilon_F$. См. (5.20). Действуя аналогично можно показать, что коэффициент $A_{jT} \propto T^2$. Поэтому в формуле (12.23) отношение $A_{jT}^2/(A_{qT} A_{jE}) \propto T^2$ пренебрежимо мало, и слагаемое A_{jT}^2 можно отбросить. Окончательное выражение для коэффициента теплопроводности электронов в металле можно записать как

$$\kappa = \frac{\pi^2 \tau(\epsilon_F) T}{3m^*}.$$

Приняв во внимание (12.17) можно найти отношение кинетических коэффициентов:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 T}{3e^2}. \quad (12.24)$$

Видно, что из этого отношения выпали специфические характеристики электронного газа, такие как время свободного пробега электрона с энергией Ферми $\tau(\epsilon_F)$ и его эффективная масса m^* . Осталась лишь зависимость от заряда и температуры. По этой причине отношение (12.24) называется *законом Видемана – Франца*.

С помощью выражений (12.21) и (12.22) можно провести анализ *термоэлектрических эффектов*. Так называются эффекты, связанные со взаимным превращением тепловой энергии в энергию электрического тока. При обсуждении термоэлектрических эффектов градиент химического потенциала $\nabla \mu$ можно убрать путем переопределения электростатического потенциала, т.е. заменяя его на электрохимический потенциал как было указано выше. Поэтому ниже будем предполагать, что $\nabla \mu = 0$. Если ток в цепи равен нулю $\mathbf{j} = 0$, то из второго уравнения

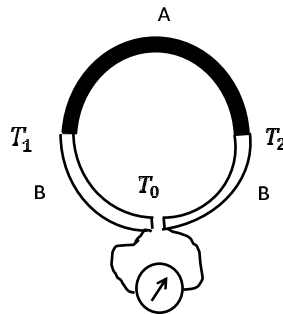


Рис. 12.2.
Эффект Зеебека

(12.21) получим, что

$$\mathbf{E} = \frac{A_{jT}}{eTA_{jE}} \nabla T \equiv Q \nabla T.$$

Величина

$$Q = \frac{A_{jT}}{eTA_{jE}} \quad (12.25)$$

называется *дифференциальной термоэдс*. Получается, что в цепи имеется э. д. с. Для обнаружения эффекта используется схема на рис. 12.2. Она составлена из двух металлов А и В так, что места их соединения находятся при разных температурах T_1 и T_2 . В месте подсоединения вольтметра температура равна T_0 . Поскольку $\oint \mathbf{E} dl = 0$, вольтметр покажет напряжение

$$\begin{aligned} U &= \int_0^1 \mathbf{E}_B dl + \int_1^2 \mathbf{E}_A dl + \int_2^0 \mathbf{E}_B dl = \int_1^2 (\mathbf{E}_A - \mathbf{E}_B) dl = \\ &= \int_1^2 (Q_A - Q_B) \nabla T dl = \int_{T_1}^{T_2} (Q_A - Q_B) dT. \end{aligned}$$

Эффект возникновения э. д. с. при различных температурах называется *эффектом Зеебека*.

С другой стороны, если в цепи градиент температур равен нулю $\nabla T = 0$, то из уравнения (12.21) находим связь между потоком тепла и электрическим током:

$$\mathbf{q} = \frac{A_{qE}}{eA_{jE}} \mathbf{j} \equiv \Pi \mathbf{j}.$$

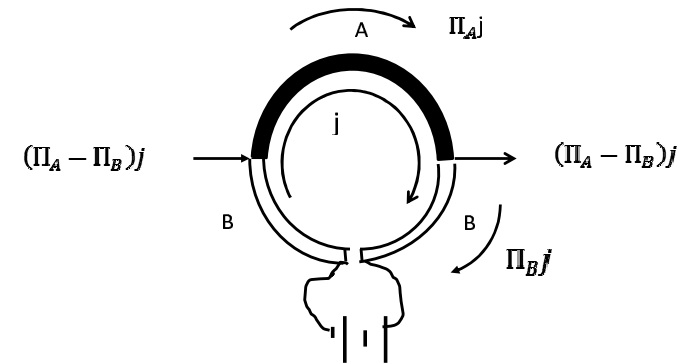


Рис. 12.3.
Эффект Пельтье

Величина

$$\Pi = \frac{A_{qE}}{eA_{jE}} \quad (12.26)$$

называется *коэффициентом Пельтье*. Экспериментальная реализация схематически показана на рис. 12.3. Пусть в цепи за счет батареи течет поток заряда j . Тогда через ветвь А будет течь поток тепла $q_A = \Pi_A j$, а через ветвь В – поток тепла $q_B = \Pi_B j$. В силу непрерывности потока тепла на контактах отсюда следует, что на одном контакте будет поглощаться поток тепла $(\Pi_A - \Pi_B)j$, а на другом – выделяться. Один из контактов будет охлаждаться, а другой – нагреваться. Явление наблюдалось экспериментально и получило название *эффекта Пельтье*. Сравнение выражений (12.25) и (12.26) показывает, что имеет место соотношение $\Pi = QT$, являющееся одним из *соотношений Томпсона*. Как следует из вывода, сами эти соотношения являются следствием более общих соотношений Онзагера, упомянутых выше.

5. Вязкость

Рассмотрим, как вычисляется коэффициент вязкости классического максвелловского газа. Для этого нужно задать стационарный поток молекул с некоторым профилем скорости $\mathbf{u} \equiv \mathbf{u}(\mathbf{r})$. Явный вид профиля будет указан ниже. Полная скорость молекулы газа $\mathbf{v} = \mathbf{u} + \mathbf{v}'$, где

\mathbf{v}' есть хаотическая скорость теплового движения молекулы. В системе отсчета, движущейся со скоростью \mathbf{u} , функция распределения имеет вид функции распределения Максвелла (4.7):

$$f_0 \equiv f_0(\mathbf{v}') = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2/2T}.$$

Пусть имеется плоская стенка, лежащая в плоскости yz , и плоский поток газа вдоль оси x , такой, что по оси y есть градиент скорости $u_x = Ay$. Вдоль оси z ситуация пространственно-однородна. Вязкость возникает из-за трения соседних плоско-параллельных слоев газа относительно друг друга. Равенство скорости нулю при $y = 0$ отвечает тому, что на стенке скорость потока обращается в нуль за счет сил молекулярного притяжения материала стенки и молекул газа. Коэффициент вязкости η определяется соотношением

$$F_x = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y}, \quad (12.27)$$

где F_x есть x -компонента силы трения на единицу площади одного слоя газа относительно другого. Поскольку сила равна изменению импульса за единицу времени, расчет F_x , а следовательно и η сводится к нахождению плотности потока импульса в x -направлении, переносимого хаотически движущимися частицами в y -направлении:

$$F_x = nm \int d^3v' v_x v_y f(\mathbf{v}). \quad (12.28)$$

Неравновесная функция распределения f находится из уравнения Больцмана в τ -приближении (12.11), в котором надо учесть, что явной зависимости от времени нет, $\partial f/\partial t = 0$, а внешние силы отсутствуют: $\dot{\mathbf{p}} = 0$. Получим уравнение

$$\nabla f \cdot \mathbf{v} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

Поскольку предполагается, что регулярная компонента движения потока не искажает локального равновесия, градиент функции распределения в левой части этого уравнения равен градиенту равновесной функции распределения f_0 . Учитывая равенства

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial x_i} &= \frac{\partial f_0}{\partial u_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i}, \\ \frac{\partial f_0}{\partial u_j} &= f_0 \frac{mv'_j}{T}, \end{aligned}$$

для выбранного профиля скорости находим неравновесную функцию распределения:

$$f = f_0 - \tau v_i \frac{\partial f_0}{\partial u_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = f_0 - \frac{\tau m f_0}{T} v'_x v_y \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right).$$

Подставляя это выражение в (12.28), сравнивая результат с (12.27) и предполагая, что время релаксации τ не зависит от энергии, получим выражение для коэффициента вязкости:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{nm^2\tau}{T} \int d^3v' v'_x{}^2 v'_y{}^2 f_0(\mathbf{v}') = \frac{nm^2\tau}{T} \int d\Omega \sin^4\theta \sin^2\phi \cos^2\phi \times \\ &\times \frac{nm^2\tau}{T} \int_0^\infty dv v^6 f_0(v) = \frac{4\pi}{15} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \frac{nm^2\tau}{T} \times \\ &\times \int_0^\infty dv v^6 e^{-mv^2/2T} = n\tau T. \end{aligned} \quad (12.29)$$

При вычислении интеграла по v была применена замена переменных $x = mv^2/2T$ и использовано интегральное представление для Γ -функции $\Gamma(z+1) = \int_0^\infty dx x^z e^{-x}$.

6. Задачи

1. На примере классического одноатомного идеального газа показать, что произвольные константы a и b в (12.6) равны соответственно $1/T$ и $-\mu/T$.
2. Сделав разумные предположения о минимальном и максимальном углах рассеяния, вычислить транспортное сечение рассеяния в кулоновском поле. Найти относительное изменение величины этого сечения при изменении одного из этих углов в два раза.
3. Вычислить коэффициент теплопроводности классического разреженного газа в приближении времени релаксации, предполагая зависимость $\tau(\epsilon) = \tau_0(\epsilon/\epsilon_0)^s$.
4. Вычислить тензор электропроводности электронного газа во внешнем постоянном однородном магнитном поле. Получить из него выражение для постоянной Холла.
5. Вычислить коэффициент дифференциальной термоэдс Q .

Литература

- [1] Ю. Б. Румер, М. С. Рывкин. Основы термодинамики, статистической физики и кинетики, Наука, Москва (1977).
- [2] И. Ф. Гинзбург. Введение в физику твердого тела, из-во "Лань"(2007).
- [3] Г. Л. Коткин. Лекции по статистической физике. РИЦ НГУ (2003).
- [4] К. Хуанг. Статистическая механика, Мир, Москва (1966).
- [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика ч. 1, Наука, Москва (1976).
- [6] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
- [7] М. В. Волкенштейн. Энтропия и информация. Наука, Москва (1986).
- [8] М. А. Леонтович. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Наука, Москва (1983).
- [9] Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. Наука, Москва (1977).