

Министерство образования Российской Федерации

Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова

В.С. Кузнецов

**КВАНТОВАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
И ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

Текст лекций

Ярославль 2000

ББК В317,2я73

К89

УДК 536.758:372.8

В.С. Кузнецов. Квантовая статистическая физика и основы физической кинетики: Текст лекций по дисциплине "Термодинамика, статистическая физика и физическая кинетика" для студентов физического факультета / Яросл. гос. ун-т. Ярославль, 2000. 94 с.

ISBN 5-8397-0079-7

Предназначен для студентов физического факультета, обучающихся по специальности 010400-Физика, 071500-Радиофизика и электроника, по программе бакалавриата 550700-Электроника и микроэлектроника. Включает материал по квантовой статистической физике, теории флуктуаций и основам физической кинетики.

Рецензенты:

кафедра теоретической физики Ярославского государственного педагогического университета им. К.Д. Ушинского;

А.В. Проказников, канд. физ.-мат. наук

ISBN 5-8397-0079-7

©Ярославский
государственный
университет, 2000

©В.С. Кузнецов, 2000

I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

1. Введение

До сих пор мы рассматривали классическую статистическую физику, в которой состояние системы с микроскопической точки зрения описывалось $6N$ каноническими переменными (p, q) , т.е. определялось точкой в $6N$ -мерном фазовом пространстве, а эволюция состояния во времени - уравнениями Гамильтона:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N.$$

Динамические переменные, например энергия H , полный импульс системы \vec{P} , являлись функциями координат q_i и импульсов p_i всех частиц системы.

Квантовая статистическая физика исходит из основных представлений квантовой механики, в которой, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, невозможно одновременно определить и, соответственно, задать координаты и импульсы частицы. В квантовой механике с микроскопической точки зрения состояние системы полностью описывается волновой функцией $\Psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N; t)$, которая зависит от времени t , пространственной \vec{r}_i и спиновой σ_i координат частиц, входящих в систему, или от другой системы одновременно измеримых величин.

Эволюция состояния системы во времени определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_N}{\partial t} = \hat{H} \Psi_N, \quad (1)$$

которое для стационарного состояния преобразуется в уравнение

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n, \quad (2)$$

где \hat{H} - оператор Гамильтона, $\Psi_N = \exp(-iE_n/\hbar)\psi(x)$ - волновая функция, \hbar - постоянная Планка, E_n - собственное значение энергии системы. Волновая функция $\Psi_N(x; t)$ в уравнении (1) и волновая функция $\psi(x)$ в уравнении (2) зависят от координат всех частиц системы:

$$\Psi_N(x; t) = \Psi_N(x_1, x_2, \dots, x_N; t),$$

$$\psi(x) = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

x_i обозначает совокупность пространственной и спиновой координаты частицы, $x_i = \{\vec{r}_i, \sigma_i\}$. Налагая на собственную волновую функцию ψ условие квадратичной интегрируемости и однозначности, получим для пространственно ограниченных систем ряд дискретных собственных значений энергии E_1, E_2, \dots и соответствующих им собственных функций $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$.

Как и в случае одной частицы, волновая функция системы частиц имеет физический смысл амплитуды вероятности, т.е.

$$|\Psi_N(x_1; x_2; \dots; x_N; t)|^2 dx_1, dx_2, \dots dx_N = dw(x_1; x_2; \dots; x_N; t)$$

представляет вероятность обнаружения одной частицы в элементе объема $d\vec{r}_1$ вблизи координаты \vec{r}_1 и с проекцией спина $s_{z,1}$, второй частицы в элементе объема $d\vec{r}_2$ вблизи координаты \vec{r}_2 и с проекцией спина $s_{z,2}$ и т.д.

Условие нормировки волновой функции имеет вид

$$\int \Psi_N^*(x, t) \Psi_N(x, t) dx \equiv \langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (3)$$

где под x подразумевается совокупность координат всех N частиц системы, а под интегрированием по x_i - интегрирование по всем значениям пространственной координаты \vec{r}_i и суммирование по спиновой σ_i .

Если рассматривается система тождественных частиц, например система электронов, система фотонов, система фононов в твердом теле и т.д., то в квантовой механике принимается, что состояния в такой системе, отличающиеся только перестановкой частиц, неразличимы. Действительно, оператор Гамильтона системы при перестановке i -й с одинаковой с нею j -й частицей не изменяется:

$$\hat{P}_{i,j} \hat{H} = \hat{H} \hat{P}_{i,j},$$

где $P_{i,j}$ - оператор перестановки.

Следовательно, волновые функции ψ_n и $P_{i,j}\psi_n$ являются собственными функциями оператора \hat{H} и принадлежат одному и тому же значению E_n . Естественно предположить, что $P_{i,j}\Psi$ пропорциональна Ψ_n . Учитывая условие нормировки волновых функций $P_{i,j}\Psi$ и Ψ_n , получим:

$$P_{i,j}\Psi_N = \pm \Psi_N,$$

т.е. функция Ψ_N либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки координат двух частиц. Частицы, волновые функции которых симметричны, называются бозонами, волновые функции которых

антисимметричны, - фермионами. Паули было показано, что частицы с целым спином (в единицах \hbar) должны быть бозонами (фотоны, фононы, плазмоны), а частицы с полуцелым спином - фермионами (электроны, протоны, нейтрино). Эти результаты находятся в согласии с экспериментальными данными.

Антисимметричность волновой функции фермионов приводит к весьма важному следствию. При равенстве любых двух координат $x_i = x_j$ волновая функция системы обращается в нуль:

$$\Psi_N(\cdots; x_i; \cdots, x_j; \cdots)|_{x_i=x_j} = \Psi_N(\cdots; x_j; \cdots, x_i; \cdots)|_{x_i=x_j} = 0.$$

Это значит, что вероятность обнаружения системы, в которой два тождественных фермиона с одинаковыми проекциями спина находятся в одной точке пространства, равна нулю. В силу непрерывности волновой функции следует считать, что вокруг каждого фермиона имеется область пространства - "дыра Ферми", которая недоступна другим тождественным частицам.

Этот вывод никак не связан с учетом отталкивания между фермионами, так как он не вытекает из решения уравнения Шредингера, а является следствием только тождественности частиц. Иначе говоря, "дыры Ферми" существовали бы и в отсутствие взаимодействия фермионов.

Любая наблюдаемая механическая величина (энергия, импульс, момент импульса и т.д.) в квантовой механике не есть функция микро-состояния системы, а представляется линейным самосопряженным оператором, действующим в пространстве волновых функций. Их спектр определяет возможные наблюдаемые значения физических величин. Поэтому задание состояния системы, т.е. волновой функции $\Psi_N(x; t)$, еще не означает задания точного значения всех динамических переменных. Волновая функция позволяет вычислить лишь среднее значение любой физической величины (динамической переменной), представляемой оператором \hat{L} в состоянии $\Psi_N(x; t)$:

$$\bar{L} = \langle \Psi_N | \hat{L} | \Psi_N \rangle, \quad (4)$$

где скобки означают скалярное произведение функций в гильбертовом пространстве

$$\langle \Psi_N | \hat{L} | \Psi_N \rangle = \int \Psi_N^*(x; t) \hat{L} \Psi_N(x; t) dx_1 dx_2 \cdots dx_N. \quad (5)$$

Формула (4) дает только вероятностные представления о наблюдаемых значениях любых физических величин. Лишь в частном случае,

когда $\psi_N(x)$ есть собственная функция оператора \hat{L} , формула (4) дает точное значение величины L в состоянии $\Psi_N(x; t)$.

Чистые и смешанные ансамбли

В квантовой механике существует понятие о **максимально полном** описании состояния системы. Под этим понимается задание для квантовой системы **всех** величин, которые могут быть одновременно измерены. В этом состоянии им соответствуют коммутирующие между собой операторы, имеющие одни и те же собственные функции. Число таких величин для квантовой системы равно числу ее степеней свободы, которое вдвое меньше, чем для классической системы. Такие состояния в квантовой механике называются **чистыми**. Соответствующий статистический ансамбль, т.е. совокупность большого числа невзаимодействующих микросостояний данной системы, называется чистым ансамблем. Чистое состояние обычно называют просто квантовомеханическим состоянием. Вся квантовая механика, за исключением некоторых вопросов теории измерения, основана на применении чистых ансамблей.

Квантовая статистическая физика использует статистический ансамбль более общего типа, а именно **смешанный ансамбль**, который основан на неполном наборе данных о системе. Отсутствие полной информации о макроскопической системе в статистической физике определяется тем, что мы имеем дело с очень большими системами, содержащими большое число частиц, и с системами, находящимися во взаимодействии с внешней средой. Чаще всего в статистической физике представляет интерес случай, когда квантовая система находится в контакте с термостатом, в ней не фиксировано мгновенное значение энергии, а известна лишь средняя энергия. Полностью изолированной системой можно считать при этом условие нашу систему плюс всю окружающую среду (термостат), и уравнение Шредингера для такой большой системы имеет вид (2).

Гамильтониан \hat{H}_s системы из N частиц из-за взаимодействия с окружающей средой будет зависеть как от координат этих частиц $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, так и от координат частиц внешней среды a_1, a_2, \dots и времени t . Состояние системы определяется из уравнения Шредингера (1), где волновая функция $\Psi_N(x; a; t)$ зависит как от координат частиц системы, так и от координат частиц окружающей среды и времени.

Можно предположить, что в течение некоторого времени τ_{cr} энергия системы существенно не меняется, т.е. практически не зависит от времени ($\hat{H}_s = \hat{H}$), и состояние системы описывается уравнением (2). Если

набор ψ_n является полным набором ортонормированных стационарных волновых функций рассматриваемой системы, то Ψ_N можно представить в виде ряда

$$\Psi_N(x, a, t) = \sum_n C_n(a, t) \psi_n(x), \quad (6)$$

причем $C_n(a, t)$ - функция координат частиц внешней среды и времени.

Пусть \hat{F} есть некоторый оператор, соответствующий наблюдаемой величине для данной системы. Согласно правилам квантовой механики, средний результат большого числа измерений этой наблюдаемой величины в каждый момент времени дается выражением

$$\bar{F} = \frac{\langle \Psi_N | \hat{F} | \Psi_N \rangle}{\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle} = \frac{\sum_{n,m} C_n^* C_m \langle \psi_n | \hat{F} | \psi_m \rangle}{\sum_n C_n^* C_n}. \quad (7)$$

Знаменатель выражения (7), который равен $\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle$, не зависит от времени, поскольку нормировка волновой функции не зависит от времени. В статистической физике мы имеем дело не с одной системой, а с большой совокупностью образов этой системы, образующих статистический ансамбль. Поэтому нам необходимо усреднить полученное выражение (7) по этому ансамблю:

$$\overline{\bar{F}} = \frac{\overline{\langle \Psi_N | \hat{F} | \Psi_N \rangle}}{\overline{\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{C_n^* C_m} \langle \psi_n | \hat{F} | \psi_m \rangle}{\sum_n \overline{C_n^* C_n}}. \quad (8)$$

На практике при измерении некоторой наблюдаемой величины мы измеряем не мгновенное её значение, а лишь среднее по времени измерения. Таким образом, непосредственно измеряемой величиной является величина

$$F_{\text{набл}} = \frac{\langle \widetilde{\Psi | \hat{F} | \Psi} \rangle}{\langle \widetilde{\Psi | \Psi} \rangle} = \frac{\sum_{n,m} \langle \widetilde{C_n | C_m} \rangle \langle \Phi_n | \hat{F} | \Phi_m \rangle}{\sum_n \langle \widetilde{C_n | C_n} \rangle}, \quad (9)$$

где

$$\langle \widetilde{C_n | C_m} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \langle C_n | C_m \rangle dt$$

и интервал усреднения T мал по сравнению с временем разрешения измерительного макроскопического прибора, но велик по сравнению с молекулярными временами (например, временем свободного пробега).

В квантовой статистической физике, как и в классической физике, принимается совпадение средних по времени значений со средними по ансамблям, т.е.

$$\overline{\langle C_n | C_m \rangle} = \langle \widetilde{C_n} | C_m \rangle.$$

Введем в рассмотрение **матрицу плотности**

$$\rho_{m,n} = \frac{\overline{\langle C_m | C_n \rangle}}{\sum_n \langle C_n | C_n \rangle}, \quad (10)$$

тогда наблюдаемое значение величины F определится из выражения

$$F_{\text{набл}} = \sum_{n,m} \rho_{n,m} F_{m,n} = \sum_n (\tilde{\rho} \cdot \tilde{F})_{n,n} = Sp(\hat{\rho} \hat{F}),$$

где $\tilde{A} = \{A_{n,m}\}$, \hat{A} - матрица и оператор величины A .

В представлении базисных функций ψ_n оператор $\hat{\rho}$ определяется своими матричными элементами:

$$\rho_{n,m} = \int \psi_n^*(x) \hat{\rho} \psi_m(x) dx.$$

Легко показать, что наблюдаемое значение любой физической величины не зависит от выбора представления матрицы плотности, т.е. не зависит от выбора базисных функций ψ_n . Очевидно, что

$$Sp(\hat{\rho}) = \sum_n \rho_{n,n} = \frac{\sum_n \overline{\langle C_n | C_n \rangle}}{\sum_l \langle C_l | C_l \rangle} = 1.$$

Уравнение движения для матрицы плотности

Продифференцируем по времени выражение (10) и учтем при этом уравнение Шредингера (1), из которого следует

$$i\hbar \frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_m H_{s,n,m} C_m$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{m,n}}{\partial t} &= \frac{1}{\sum_l \langle C_l | C_l \rangle} [\overline{\langle \dot{C}_m | C_n \rangle} + \overline{\langle C_m | \dot{C}_n \rangle}] = \\ &= \frac{1}{\sum_l \langle C_l | C_l \rangle} \frac{1}{i\hbar} \sum_p [H_{s,m,p} \overline{\langle C_p | C_n \rangle} - \overline{\langle C_m | C_p \rangle} H_{s,p,n}] = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \sum_p [H_{s,m,p} \rho_{p,n} - \rho_{m,p} H_{s,p,n}].$$

Вводя понятие квантовых скобок Пуассона:

$$[\hat{H}, \hat{\rho}]_{m,n} \equiv \frac{1}{i\hbar} \sum_p [H_{s,m,p} \rho_{p,n} - \rho_{m,p} H_{s,p,n}], \quad (11)$$

можем записать

$$\frac{\partial \rho_{m,n}}{\partial t} = [\tilde{H}_s, \tilde{\rho}]_{m,n}, \quad (12)$$

или в операторной форме

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_s, \hat{\rho}]. \quad (13)$$

Уравнения движения для матрицы плотности (12) и (13) можно рассматривать как квантовый аналог теоремы Лиувилля, оно определяет не саму матрицу плотности, а ее эволюцию во времени. В частности, если матрица плотности есть некоторая функция гамильтониана \hat{H} , т.е. $\rho = \rho(H)$, то $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$, следовательно, такое состояние стационарное $\partial \rho / \partial t = 0$. Таким образом, аналогично классической статистической физике в квантовой статистической физике, когда матрица плотности зависит только от интегралов движения, матрица плотности стационарна.

2. Основы квантовой статистической физики равновесных состояний

Матрица плотности для равновесных состояний выбирается на основании постулатов, первые три постулата совпадают с соответствующими постулатами классической статистической физики, статистические ансамбли квантовой статистической физики отличаются от ансамблей классической статфизики, поэтому требуется их доопределение.

Микроканонический ансамбль

Рассмотрим макроскопическую систему, которая, не будучи полностью изолированной, тем не менее столь слабо взаимодействует с внешним миром, что ее энергию можно приближенно считать постоянной. Пусть задано число частиц N в системе и объем V системы, энергия заключена в интервале E и $E + dE$.

Пусть \hat{H} есть гамильтониан системы без учета взаимодействия с окружающей средой. Для такой системы возьмем полную систему ортонормированных собственных волновых функций $\{\Phi_n\}$ оператора \hat{H} , определяющих состояние системы из N частиц в объеме V . Волновую функцию Ψ

системы при учете слабого взаимодействия с окружающей средой можно представить в виде:

$$\Psi = \sum_n C_n \Phi_n.$$

В статистической физике постулируется, что имеет место

1. Постулат равной априорной вероятности

$$\overline{< C_n | C_n >} = \begin{cases} \Gamma^{-1}(E, \Delta E) & \text{при } E < E_n < E + \Delta E; \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (14)$$

2. Постулат случайных фаз

$$\overline{< C_n | C_m >} = 0 \quad \text{при } n \neq m. \quad (15)$$

Этот постулат утверждает, что состояния системы, находящиеся в состоянии статистического равновесия, можно рассматривать как **некогерентные**. Совокупность таких состояний системы называется микроканоническим ансамблем.

Матрица плотности микроканонического ансамбля в энергетическом представлении есть

$$\rho_{n,m} = |C_n|^2 \cdot \delta_{n,m}, \quad (16)$$

где

$$|C_N|^2 \equiv \overline{< C_n | C_n >} = \begin{cases} \Gamma^{-1}(E, \Delta E) & \text{при } E < E_n < E + \Delta E; \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Поскольку шпур матрицы плотности равен единице, то, следовательно, Γ равна числу состояний системы, энергия которых лежит в пределах E и $E + \Delta E$.

$$\Gamma(E, \Delta E) = \sum_{E < E_n < E + \Delta E} 1. \quad (17)$$

При $\Delta E \ll E$ можно записать

$$\Gamma(E, \Delta E) = \Omega(E) \Delta E,$$

где $\Omega(E)$ - плотность квантовых состояний с энергией E . Связь между микроканоническим ансамблем и термодинамикой такая же, как и в классической статистической физике:

$$S(E, V, N) = k \ln \Gamma(E, \Delta E, V, N),$$

где S - энтропия системы, а k - постоянная Больцмана.

Канонический ансамбль

При вводе в рассмотрение канонического ансамбля в классической статистической физике мы практически не обращались непосредственно к классической механике, кроме случая введения функции распределения, поэтому использованный подход применим и в квантовой статистической физике, за исключением того тривиального обстоятельства, что интегрирование по фазовому пространству $d^{3n}p d^{3N}/h^{3N}$ должно быть заменено суммированием по всем состояниям системы. Следовательно, квантовый канонический ансамбль в энергетическом представлении определяется матрицей плотности

$$\rho_{n,m} = \delta_{n,m} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}, \quad (18)$$

где $\beta = 1/kT$. Или в операторной форме

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}.$$

Статистическая сумма Z дается формулой

$$Z_N(V, T) = \sum_n e^{-\beta E_n} \equiv Sp(e^{-\beta \hat{H}}), \quad (19)$$

где шпур должен быть взят по всем состояниям системы из N частиц в объеме V , а не по собственным значениям энергии.

Связь с термодинамикой та же, что и в классической статистической физике

$$F = -kT \ln Z_N(V, T),$$

где F - свободная энергия системы, а k - постоянная Больцмана.

Среднее по каноническому ансамблю от оператора \hat{G} определяется по формуле

$$\overline{G} = \frac{Sp(\hat{G} e^{-\beta \hat{H}})}{Sp(e^{-\beta \hat{H}})}. \quad (20)$$

Большой канонический ансамбль

Для большого канонического ансамбля оператор матрицы плотности ρ действует в пространстве с переменным числом частиц N и имеет вид

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{\beta(\mu\hat{N} - \hat{H})}.$$

Или в матричной форме в энергетическом представлении

$$\rho_{n,m} = \delta_{n,m} \frac{1}{\Xi} e^{\beta(\mu N_n - E_n)},$$

где n - набор квантовых чисел, характеризующих состояние системы, μ - химический потенциал. Число частиц N_n и энергия всей системы E_n в квантовом состоянии n определяется из решения уравнений на собственные значения:

$$\hat{N}\Phi_n = N_n\Phi_n;$$

$$\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n;$$

$\Phi_n(x)$ - собственная функция гамильтониана. Связь с термодинамикой такая же, какая в классической статистической физике. Большой канонический потенциал Ω связан со статистической суммой Ξ соотношением

$$\Omega = -kT \ln(\Xi),$$

причем статистическая сумма Ξ определяется из условия нормировки матрицы плотности

$$\Xi = Sp(e^{\beta(\mu\hat{N} - \hat{H})}).$$

Среднее значение любого оператора \hat{G} по большому каноническому ансамблю определяется формулой

$$\overline{G} = Sp(\hat{G} e^{\beta(\Omega + \mu\hat{N} - \hat{H})}). \quad (21)$$

3. Идеальные квантовые газы

Простейшей квантовой системой является система из N невзаимодействующих квантовых тождественных частиц. Гамильтониан такой системы может быть представлен в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad (22)$$

где \hat{h}_i - оператор полной энергии i -й частицы

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + v(\vec{r}), \quad (23)$$

\hat{p} - оператор вектора импульса частицы, $v(\vec{r})$ - потенциальная энергия взаимодействия частицы с внешними полями.

Гамильтониан системы не зависит от перестановки тождественных частиц местами. Как уже упоминалось ранее, в природе существуют два типа систем тождественных частиц: **системы Бозе** и **системы Ферми**. В дополнение к этим двум системам введем еще одну систему - **систему Больцмана**. Она определяется как система частиц, собственными функциями которой являются все собственные функции оператора \hat{H} , но подсчет всех функций (состояний) производится согласно классической механике. Этот набор волновых функций включает в себя собственные функции Бозе и Ферми и еще дополнительные собственные функции. В природе не существует систем этого типа, но математические выражения для нее получаются простыми, поэтому система Больцмана является полезной моделью.

Рассмотрим сначала термодинамику этих трех систем на основе формализма микроканонического ансамбля. Ради простоты в дальнейшем такие системы невзаимодействующих квантовых тождественных частиц будем называть квантовыми идеальными газами Бозе, Ферми и Больцмана соответственно.

Микроканонический ансамбль

Найдем для каждого из трех случаев число квантовых состояний системы $\Gamma(E)$ со значениями энергии, лежащими между U и $U + \Delta U$.

Всякое собственное значение энергии идеальной системы при отсутствии внешнего поля равно

$$E = \sum_{i=1} \frac{p_i^2}{2m},$$

где \vec{p}_i - собственное значение оператора импульса i -й частицы. Если газ заключен в объем конечного размера V , то проекции импульса квантуются

$$p_{\alpha i} = \frac{h}{L} n_{\alpha i}, \quad \alpha = x, y, z.$$

Здесь \vec{n}_i - вектор, компоненты которого равны любому положительному, отрицательному числу или нулю, а L - кубический корень из объема

системы

$$L = V^{1/3}.$$

В термодинамическом пределе $V \rightarrow \infty$ возможные значения импульса \vec{p} и кинетической энергии E образуют континуум. В этом случае суммирование по \vec{p} может быть заменено интегрированием

$$\sum_{\vec{p}} \cdots \rightarrow \int \int \int \cdots d^3 p. \quad (24)$$

Разделим все квантовые состояния системы по энергиям на группы так, чтобы в каждой группе уровни энергии отличались друг от друга не более чем на Δ . Если только Δ много меньше среднего значения энергии частичек в группе, то можно считать, что все частицы в группе имеют одинаковую энергию. Пронумеруем все эти группы, ради наглядности группу состояний будем называть ящиком, а квантовое состояние - ячейкой. В i -м ящике имеется g_i ячеек, содержится n_i частиц с энергией $\varepsilon_i(p)$. В термодинамическом пределе все g_i и n_i - очень большие числа.

Пусть $W\{n_i\}$ есть число состояний системы, соответствующее конкретному распределению частичек по ящикам, при сохранении энергии U всей системы и числа частиц N

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = U,$$

$$\sum_i N_i = N.$$

Очевидно, что полное число квантовых состояний системы $\Gamma(U, N)$ равно

$$\Gamma(U, N) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\},$$

где суммирование распространяется по всем таким наборам целых чисел $\{n_i\}$.

Чтобы найти $W\{n_i\}$, достаточно найти число способов, которыми n_i частиц могут быть размещены в i -м ящике. поскольку перестановка частиц в одном ящике не влияет на расположение частиц в других ящиках, то

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i.$$

Подсчитаем w_i для этих трех газов.

Газ Бозе

Каждая ячейка может быть занята любым числом частиц. Рассмотрим ящик, содержащий g_i ячеек и n_i частиц.

	*			**		***		* * * *
--	---	--	--	----	--	-----	--	---------

Распределение n_i частиц по g_i ячейкам можно трактовать как всевозможные перемешивания системы из $g_i - 1$ перегородок и n_i частиц при условии, что все перегородки тождественны друг другу и все частицы также тождественны друг другу. Это будет число сочетаний из $g_i - 1 + n_i$ объектов по n_i :

$$w_i = \frac{(g_i - 1 + n_i)!}{n_i!(g_i - 1)!}.$$

Газ Ферми

В газе Ферми действует принцип запрета (принцип Паули), требующий, чтобы в каждой ячейке находилось не более одной частицы. Занятую ячейку можно рассматривать как черную, пустую – как белую. Распределение n_i частиц по g_i ячейкам можно трактовать как всевозможные перемешивания $g_i - n_i$ белых ячеек с n_i черными ячейками при условии, что все белые ячейки тождественны друг другу и все чёрные ячейки также тождественны друг другу.

*		*	*			*		*	
---	--	---	---	--	--	---	--	---	--

Число таких перемешиваний будет равно числу сочетаний из g_i по n_i :

$$w_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}.$$

Газ Больцмана

Пусть имеется i -й ящик с g_i ячейками, в который нужно поместить n_i частиц. Первую частицу можно поместить в g_i ячеек ящика g_i способами. Вторая и все последующие частицы также могут занимать ячейки ящика g_i способами. Следовательно, имеется всего $g_i^{n_i}$ способов, которыми n_i частиц могут занимать g_i ячеек. Если учесть ещё тождественность частиц, то получаем

$$w_i = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Это определение соответствует "правильному больцмановскому подсчёту" состояний и не отражает никакого реального физического свойства системы частиц.

Чтобы найти наиболее вероятное распределение, мы должны найти максимум энтропии:

$$S = k \ln \Gamma(U, N).$$

Для вычисления $\Gamma(U, N)$ необходимо просуммировать $W\{n_i\}$ по всевозможным наборам n_i . В общем случае это задача колоссальной сложности, она выполнима только для газа Больцмана. Разумно предположить, однако, что в хорошем приближении величину $\Gamma(U, N)$ можно считать равной $W\{\bar{n}_i\}$, где $\{\bar{n}_i\}$ - набор чисел заполнения, соответствующий максимуму $W\{n_i\}$, тогда

$$S = k \ln W\{\bar{n}_i\},$$

$$U = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i,$$

$$N = \sum_i \bar{n}_i.$$

Найдем явные выражения для \bar{n}_i . Для этого воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Рассмотрим подробно вывод для газа Бозе, для остальных газов результаты приведем без вывода.

$$\begin{aligned} \Phi &= k \ln \prod_i \frac{(g_i + \bar{n}_i - 1)!}{\bar{n}_i! (g_i - 1)!} - \beta \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i + \alpha \sum_i \bar{n}_i \approx \\ &\approx \sum_i \{k(\bar{n}_i + g_i - 1) \ln(\bar{n}_i + g_i - 1) - k\bar{n}_i \ln \bar{n}_i - k(g_i - 1) \ln(g_i - 1) - \beta \varepsilon_i \bar{n}_i + \alpha \bar{n}_i\}, \end{aligned}$$

где α и β - множители Лагранжа.

Приравнивая нулю производные от величины Φ по n_λ , где $\lambda = 1, 2, 3, \dots$, получим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \bar{n}_\lambda} = k \ln \left(\frac{\bar{n}_\lambda + g_\lambda - 1}{\bar{n}_\lambda} \right) - \beta \varepsilon_\lambda + \alpha = 0.$$

Отсюда получаем выражение для наиболее вероятного числа частиц в i -м ящике

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (25)$$

и

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}, \quad (26)$$

$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}, \quad (27)$$

$$S = k \sum_i g_i \left[\frac{\beta \varepsilon_i - \alpha}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} - \ln(1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}) \right]. \quad (28)$$

Аналогичные расчеты дают для газа Ферми

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}, \quad (29)$$

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}, \quad (30)$$

$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}, \quad (31)$$

$$S = k \sum_i g_i \left[\frac{\beta\varepsilon_i - \alpha}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} + \ln(1 + e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}) \right]. \quad (32)$$

Для газа Больцмана

$$\bar{n}_i = g_i e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}, \quad (33)$$

$$N = \sum_i g_i e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}, \quad (34)$$

$$U = \sum_i \varepsilon_i g_i e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}, \quad (35)$$

$$S = k \sum_i g_i (\beta\varepsilon_i - \alpha) e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}. \quad (36)$$

Связь с термодинамикой

Согласно термодинамике

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN, \quad (37)$$

где U - внутренняя энергия, T - температура, μ - химический потенциал.

Из приведенных выше формул получаем

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right) d\beta,$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right) d\beta,$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right) d\beta.$$

Здесь для газа Бозе

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = k \sum_i g_i (\beta\varepsilon_i - \alpha) \frac{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}}{(e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1)^2},$$

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = \sum_i g_i \varepsilon_i \frac{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}}{(e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1)^2},$$

$$\frac{\partial N}{\partial \alpha} = \sum_i g_i \frac{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i}}{(e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1)^2}.$$

Для газа Ферми

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = k \sum_i g_i (\beta \varepsilon_i - \alpha) \frac{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i}}{(e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)^2},$$

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = \sum_i g_i \varepsilon_i \frac{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i}}{(e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)^2},$$

$$\frac{\partial N}{\partial \alpha} = \sum_i g_i \frac{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i}}{(e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)^2}.$$

Для газа Больцмана

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = k \sum_i g_i (\beta \varepsilon_i - \alpha - 1) e^{\alpha - \beta \varepsilon_i},$$

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = \sum_i g_i \varepsilon_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i},$$

$$\frac{\partial N}{\partial \alpha} = \sum_i g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}.$$

Из сравнения полученных выражений следует

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = k\beta \frac{\partial U}{\partial \alpha} - k\alpha \frac{\partial N}{\partial \alpha}.$$

Аналогично

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = k\beta \frac{\partial U}{\partial \beta} - k\alpha \frac{\partial N}{\partial \beta}.$$

Окончательно

$$dS = k\beta dU - k\alpha dN.$$

Сравнение с основным уравнением термодинамики позволяет заключить, что

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (38)$$

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}. \quad (39)$$

Выражения (38), (39) позволяют найти термодинамические функции.

В качестве примера проведем вычисления для газа Больцмана. Из (33) имеем:

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \sum_{\vec{p}, s_z} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} = (2s + 1) \frac{zV}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-p^2/2mkT} dp = (2s + 1) \frac{zV}{\lambda^3},$$

где введено обозначение $z = \exp(\mu/kT)$, величину z часто называют активностью,

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (40)$$

тепловая длина волны де Бройля, так как по порядку величины она равна длине волны де Бройля частицы, имеющей массу m и энергию kT .

Обозначая V/N через v , получаем:

$$z = \frac{\lambda^3}{(2s + 1)v}. \quad (41)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} U = \sum_i \varepsilon(p) \bar{n}_i &= \sum_{\vec{p}, s_z} \varepsilon(p) e^{(\mu - \varepsilon(p))/kT} = (2s + 1) \frac{zV}{2mh^3} \int_0^\infty 4\pi p^4 e^{-p^2/2mkT} dp = \\ &= \frac{3}{2} NkT. \end{aligned}$$

Энтропия системы

$$S = \frac{1}{T}(U - \mu N) = \frac{3}{2}kN - kN \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right). \quad (42)$$

Это выражение носит название уравнения Сакура - Тетроде. Необходимо отметить, что полученное выражение не удовлетворяет третьему началу термодинамики. Но это не должно вызывать беспокойства, так как газ Больцмана не является реальной физической системой, а представляет собой лишь модель, обладающую предельными свойствами газов Ферми и Бозе при высоких температурах.

Идеальные газы. Большой канонический ансамбль

Поскольку при выводе функции распределения f для квантовых газов делались часто не всегда очевидные предположения, то естественно возникает вопрос, не получим ли мы другие выражения для функции распределения и энтропии при изучении свойств идеальных квантовых газов с других позиций, например, при использовании квантового канонического и большого канонического ансамблей.

Статистическая сумма для идеальных газов имеет вид:

$$Z_N(V, T) = \sum_{\{n_\alpha\}} g\{n_\alpha\} e^{-E\{n_\alpha\}/kT},$$

где

$$E\{n_\alpha\} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha},$$

а числа заполнения удовлетворяют условию

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N.$$

Для газа Ферми $n_{\alpha} = 0, 1$, для газа Бозе и газа Больцмана $n_{\alpha} = 0, 1, 2, 3, \dots$. Степень вырождения (число квантовых состояний) $g\{n_{\alpha}\}$, соответствующее определенному набору частиц $\{n_{\alpha}\}$, есть

$$g\{n_{\alpha}\} = \begin{cases} 1 & (\text{Бозе и Ферми}), \\ \frac{1}{\prod_{\alpha} n_{\alpha}!} & (\text{Больцман}). \end{cases}$$

Приведем вычисления сначала для газа Больцмана

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\substack{n_0, n_1, \dots \\ \sum n_{\alpha} = N}} \frac{e^{-\varepsilon_0 n_0/kT}}{n_0!} \cdot \frac{e^{-\varepsilon_1 n_1/kT}}{n_1!} \cdot \frac{e^{-\varepsilon_2 n_2/kT}}{n_2!} \dots = \\ &= \frac{1}{N!} \left(e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_1/kT} + \dots \right)^N. \end{aligned}$$

Это равенство есть мультиполиномиальная теорема, являющаяся обобщением бинома Ньютона.

В пределе $V \rightarrow \infty$ можно записать

$$\sum_{\vec{p}} e^{-\varepsilon_{\vec{p}}/kT} = (2s+1) \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 e^{\frac{p^2}{2mkT}} dp = (2s+1) V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Следовательно,

$$Z_N(V, T) = (2s + 1) \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^3} \right)^{3N/2},$$

$$F = -kT \ln Z_N(V, T) = -kTN \ln \left[\frac{(2s + 1)V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right],$$

а

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = kN \ln \left[\frac{(2s + 1)V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3kN}{2},$$

представляющее уравнение Сакура-Тетроде, и

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kTN}{V}.$$

Для газа Ферми и Бозе статистическую сумму довольно трудно вычислить. Вместо статистической суммы для канонического ансамбля мы рассмотрим большую статистическую сумму:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(V, T) e^{\frac{\mu N}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_\alpha\} \\ \sum n_\alpha = N}} e^{\sum_\alpha (\mu - \varepsilon_\alpha) n_\alpha / kT} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_\alpha\} \\ \sum n_\alpha = N}} \prod_\alpha (ze^{-\varepsilon_\alpha / kT})^{n_\alpha}. \end{aligned}$$

Следует отметить, что двойное суммирование в этой формуле эквивалентно суммированию по каждому n_α независимо. Чтобы доказать это, надо показать, что каждый член в первом способе суммирования раз и только раз появляется во втором способе суммирования, и наоборот. На этом основании можно записать

$$\Xi = \prod_\alpha \left[\sum_{n_\alpha} (ze^{-\varepsilon_\alpha / kT})^{n_\alpha} \right], \quad (43)$$

где суммирование производится по возможному числу частиц в квантовом состоянии α , при этом n_α пробегает значения $n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots$ для газа Бозе и $n_\alpha = 0, 1$ для газа Ферми.

В результате получается:

$$\Xi = \begin{cases} -\prod_\alpha (1 - ze^{-\varepsilon_\alpha / kT})^{-1} & (\text{Бозе}), \\ \prod_\alpha (1 + ze^{-\varepsilon_\alpha / kT}) & (\text{Ферми}). \end{cases}$$

Уравнение состояния:

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi = \begin{cases} -\sum_{\alpha} \ln(1 - ze^{-\varepsilon_{\alpha}/kT}) & (\text{Бозе}), \\ \sum_{\alpha} \ln(1 + ze^{-\varepsilon_{\alpha}/kT}) & (\text{Ферми}). \end{cases} \quad (44)$$

Число частиц:

$$N = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \begin{cases} \sum_{\alpha} \frac{1}{z^{-1}e^{\varepsilon_{\alpha}/kT} - 1} & (\text{Бозе}), \\ \sum_{\alpha} \frac{1}{z^{-1}e^{\varepsilon_{\alpha}/kT} + 1} & (\text{Ферми}). \end{cases} \quad (45)$$

Следовательно,

$$n_{\alpha} = \begin{cases} \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\alpha}-\mu)/kT} - 1} & (\text{Бозе}), \\ \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\alpha}-\mu)/kT} + 1} & (\text{Ферми}). \end{cases}$$

Эти выражения совпадают с выражениями, полученными в рамках микроканонического ансамбля.

4. Простейшие системы свободных ферми-частиц

Свободный электронный газ в металлах

Явления переноса и теплофизические свойства металлов достаточно хорошо объясняются в рамках модели свободного электронного газа с простым законом дисперсии энергии

$$E(p) = \frac{p^2}{2m}, \quad (46)$$

где m - масса покоя электрона. Электроны движутся в поле однородно распределённого положительного заряда, величина которого выбрана так, чтобы удовлетворялось условие электронейтральности. Указанное "размазывание" заряда ионов решетки в однородный фон ведёт к весьма существенным упрощениям, хотя при этом теряется зонная структура Бриллюэна, столь важная для объяснения многих свойств металлов.

Согласно (44) и (40), состояние электронного газа в металле имеет вид:

$$\frac{pV}{kT} = \sum_{\vec{p}, s_z} \ln(1 + ze^{-p^2/2mkT}), \quad (47)$$

число электронов

$$N = \sum_{\vec{p}, s_z} \frac{1}{z^{-1}e^{p^2/2mkT} + 1}, \quad (48)$$

внутренняя энергия электронного газа

$$U = \sum_{\vec{p}, s_z} \frac{p^2/2m}{z^{-1}e^{p^2/2mkT} + 1},$$

где $z = \exp(\frac{\mu}{kT})$, μ - химический потенциал, $s_z = \pm \frac{1}{2}$ - спиновое квантовое число.

Рассмотрим теперь предельный переход $V \rightarrow \infty$, тогда спектр электронов будет сплошным. Поскольку энергия электрона зависит только от модуля импульса, то мы можем сделать переход от суммирования по вектору импульса \vec{p} к интегрированию по модулю импульса:

$$\sum_{\vec{p}} f(p) \rightarrow \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty f(p) p^2 dp + f(0).$$

В этом случае мы получаем:

$$\frac{pV}{kT} = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \ln(1 + ze^{-\frac{p^2}{2mkT}}) p^2 dp + \ln(1 + z),$$

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{z^{-1}e^{\frac{p^2}{2mkT}} + 1} + \frac{1}{z^{-1} + 1},$$

$$U = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^4/2m}{z^{-1}e^{\frac{p^2}{2mkT}} + 1} dp.$$

Так как последние члены конечны, то при $V \rightarrow \infty$ ими можно пренебречь.

Сделаем замену переменных $p^2/2mkT = x^2$, тогда

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \frac{8}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \ln(1 + ze^{-x^2}) x^2 dx,$$

$$\frac{N}{V} \equiv \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \frac{8}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{z^{-1}e^{x^2} + 1},$$

$$\frac{U}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{z^{-1}e^{x^2} + 1},$$

где $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ - тепловая длина волны де Бройля.

Если учесть, что

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \ln(1 + ze^{-x^2}) x^2 dx = \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \ln(1 + ze^{-x^2}) x^3 \Big|_0^{\infty} + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{z^{-1}e^{x^2} + 1} = \\ &= \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{zx^4 dx}{e^{x^2} + z}, \end{aligned}$$

то видно, что для нерелятивистского электронного газа

$$pV = \frac{2}{3}U.$$

Введем обозначение

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{z^{-1}e^{x^2} + 1} \equiv f_{3/2}(z), \quad (49)$$

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \ln(1 + ze^{-x^2}) x^2 dx \equiv f_{5/2}(z). \quad (50)$$

Между этими функциями имеется связь:

$$f_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z), \quad (51)$$

причем $f_{3/2}(z) > 0$ и $f_{5/2}(z) > 0$ при $z > 0$.

$$\frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = \frac{1}{z} f_{3/2}(z) > 0,$$

$$\frac{d}{dz} f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi} z^2} \int_0^{\infty} \frac{e^{x^2} x^2 dx}{(z^{-1}e^{x^2} + 1)^2} > 0,$$

т.е. $f_{3/2}(z)$, $f_{5/2}(z)$ являются монотонно возрастающими функциями.

Используя эти обозначения, можно записать:

$$\frac{p}{kT} = \frac{2}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (52)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{2}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (53)$$

В общем случае функции $f_{3/2}(z)$ и $f_{5/2}(z)$ не выражаются через элементарные функции, но в двух предельных случаях а) $z \leq 1$ и б) $z \gg 1$ их можно оценить. При $z < 1$ имеем

$$\frac{1}{e^{x^2} + z} = e^{-x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (ze^{-x^2})^n = \frac{1}{z} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} (ze^{-x^2})^n,$$

т.е.

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} z^n \int_0^{\infty} x^4 e^{-nx^2} dx = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}},$$

здесь учтено, что

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^4 e^{-nx^2} dx &= \frac{d^2}{dn^2} \int_0^{\infty} e^{-nx^2} dx = \\ &= \frac{d^2}{dn^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{n}} \right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8n^{5/2}}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$f_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}}.$$

Очевидно,

$$\begin{aligned} f_{5/2}(0) &= 0, & f_{5/2}(1) &\approx 0,86720, \\ f_{3/2}(0) &= 0, & f_{3/2}(1) &\approx 0,765147. \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь поведение функций $f_{5/2}(z)$ и $f_{3/2}(z)$ при больших z .

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{z^{-1}e^{x^2} + 1} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{y^{3/2} dy}{z^{-1}e^y + 1}.$$

Введем замену переменных:

$$y = t + \ln z, \quad t = y - \ln z,$$

тогда

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\ln z}^{\infty} \frac{(t + \ln z)^{3/2} dt}{e^t + 1} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \int_{-\ln z}^{\infty} \frac{(t + \ln z)^{5/2} e^t dt}{(e^t + 1)^2}.$$

Функция

$$\phi(t) = \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} = \frac{1}{(e^t + 1)(e^{-t} + 1)}$$

симметрична относительно начала координат, её график имеет колоколообразную форму, ветви экспоненциально спадают по обе стороны. Наибольшего значения достигает в начале координат, максимальное значение равно 0,25. Половину максимального значения функция принимает в точках t_1 и t_2 , определяемых из уравнения:

$$e^{2t} - 6e^t + 1 = 0,$$

т.е.

$$\begin{aligned} e^t|_{1,2} &= 3 \pm 2\sqrt{2} & e^{t_1} \cdot e^{t_2} &= 1, \\ t_1 + t_2 &= 0, & t_1 &= 1,762148, & t_2 &= -t_1. \end{aligned}$$

На этом основании можно утверждать, что основной вклад в интеграл дадут области вблизи начала координат. Разложим $(t + \ln z)^{5/2}$ в степенной ряд вблизи точки $t = 0$:

$$\begin{aligned} (t + \ln z)^{5/2} &= (\ln z)^{5/2} + \frac{5}{2}(\ln z)^{3/2}t + \frac{15}{8}(\ln z)^{1/2}t^2 + \frac{5}{16}(\ln z)^{-1/2}t^3 - \\ &\quad - \frac{5}{128}(\ln z)^{-3/2}t^4 + \dots \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \int_{-\ln z}^{\infty} \phi(t) \left\{ (\ln z)^{5/2} + \frac{5}{2}(\ln z)^{3/2}t + \frac{15}{8}(\ln z)^{1/2}t^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{5}{16}(\ln z)^{-1/2}t^3 - \frac{5}{128}(\ln z)^{-3/2}t^4 + \dots \right\} dt. \end{aligned}$$

Учтем, что

$$\int_{-\ln z}^{\infty} \phi(t)t^n dt = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t)t^n dt - \int_{-\infty}^{-\ln z} \phi(t)t^n dt.$$

Поскольку $\ln z \gg 1$ и $\phi(t)$ экспоненциально спадает по мере удаления от начала координат, то второй интеграл есть малая величина $0(e^{-\ln z})$, а первый интеграл обозначим через I_n :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(t)t^n dt \equiv I_n.$$

В этом случае

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \{ (\ln z)^{5/2} I_0 + \frac{5}{2} (\ln z)^{3/2} I_1 + \frac{15}{8} (\ln z)^{1/2} I_2 + \\ + \frac{5}{16} (\ln z)^{-1/2} I_3 - \frac{5}{128} (\ln z)^{-3/2} I_4 + \dots \}.$$

Из определения I_n следует, что при нечетных $n = 2m + 1$:

$$I_{2m+1} = 0,$$

при $n = 0$, $I_0 = 1$, а при четных $n = 2m$:

$$I_{2m} = 2 \int_0^\infty \frac{t^{2m} e^t}{(e^t + 1)^2} dt = - \frac{2t^{2m}}{e^t + 1} \Big|_0^\infty + 4m \int_0^\infty \frac{t^{2m-1}}{e^t + 1} dt = \\ = 4m \int_0^\infty \frac{t^{2m-1}}{e^t + 1} dt,$$

но

$$\int_0^\infty \frac{t^{2m-1}}{e^t + 1} dt = (2m-1)! (1 - 2^{1-2m}) \zeta(2m),$$

где $\zeta(2m)$ - дзета-функция Римана (Янке Е., Эмде Ф., Ліш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1977. С.91):

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}.$$

Поэтому

$$f_{5/2}(z) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \{ (\ln z)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{1/2} - \frac{7\pi^4}{384} (\ln z)^{-3/2} + \dots \}, \quad (54)$$

$$f_{3/2}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \{ (\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{1920} (\ln z)^{-5/2} + \dots \}. \quad (55)$$

При температуре $T = 300K$ тепловая длина волны де Бройля для электрона равна $\lambda = 4,303 \cdot 10^{-7}$ см и отношение λ^3/v у металлов порядка тысячи или более, например, у алюминия $1,44 \cdot 10^4$, меди - $6,77 \cdot 10^3$, натрия - $2,00 \cdot 10^4$, поэтому мы имеем дело с большими $z \gg 1$. Согласно (53) и (55) в этом случае

$$\frac{\lambda^3}{v} \approx \frac{8}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \{ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \frac{7\pi^4}{1920} (\ln z)^{-4} + \dots \}. \quad (56)$$

Ограничиваясь первым членом разложения и учитывая определение λ и z ($z = \exp(\mu/kT)$), получаем выражение для μ :

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3}.$$

Эта величина не зависит от температуры и геометрических размеров металлического образца, и носит название уровня или энергии Ферми, часто обозначается через E_f . Энергия Ферми у натрия равна 3,12 эВ, у меди - 7,04 эВ, серебра и золота - 5,51 эВ.

Чтобы найти термодинамические величины U , C_v , p , определим температурную зависимость химического потенциала $\mu = kT \ln z$. Согласно (56)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{E_f} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{1920} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^4 + \dots \right\}^{2/3} = \\ &= \frac{1}{E_f} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \frac{\pi^4}{1440} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^4 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Применяя метод итераций, получим

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{E_f} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_f} \right)^2 + \frac{11\pi^4}{1440} \left(\frac{kT}{E_f} \right)^4 + \dots \right\}.$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \mu &= E_f \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_f} \right)^2 - \frac{\pi^4}{144} \left(\frac{kT}{E_f} \right)^4 + \dots \right\} = \\ &= E_f \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 - \frac{\pi^4}{144} \left(\frac{T}{T_f} \right)^4 + \dots \right\}, \end{aligned}$$

где $T_f = E_f/k$ называется температурой Ферми. Очевидно, при $T < T_f$ будут существенны квантовые эффекты, электронный газ ведёт себя почти как при абсолютном нуле температуры. Такой газ называется вырожденным. Температура Ферми у натрия равна $37 \cdot 10^3 K$, меди - $82 \cdot 10^3 K$, серебра и золота - $64 \cdot 10^3 K$. Эти температуры значительно выше температур опыта и плавления металлов, поэтому можно утверждать, что электронный газ в металлах всегда вырождён, с повышением температуры химический потенциал понижается.

Отсюда теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_{v\text{эл}} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2 N k T}{2 T_f}.$$

Поскольку комнатная температура обычно выше температуры Дебая $T > T_D$ (см. ниже), то теплоёмкость кристаллической решётки, связанная с колебаниями атомов, равна $C_{v\text{реш}} = 3kN$ (закон Дюлонга-Пти), отсюда

$$\frac{C_{v\text{эл}}}{C_{v\text{реш}}} = \frac{\pi^2 T}{6 T_f}.$$

При комнатных температурах отношение T/T_f порядка 10^{-2} , поэтому теплоёмкость электронного газа не превышает нескольких процентов теплоёмкости кристаллической решетки.

При низких температурах ($T \ll T_D$) теплоёмкость решётки, связанная с колебаниями атомов,

$$C_{v\text{реш}} = \frac{12\pi^4 k N}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3,$$

т. е. убывает при понижении температуры быстрее, чем электронная теплоёмкость. При некоторой температуре T_I обе теплоёмкости становятся равными, а при более низких температурах $T < T_I$ теплоёмкость электронного газа становится больше теплоёмкости решетки. Такие предсказываемые теорией особенности теплоёмкости у металлов наблюдаются на опыте.

Свободный электронный газ в магнитном поле.

Эффект де Гааза - ван Альфена

В 1930 году голландские физики де Гааз и ван Альфен обнаружили, что магнитная восприимчивость висмута χ не остается постоянной, а меняется в зависимости от напряженности магнитного поля. Эта зависимость носит характер осцилляций. В этом же году Л.Д. Ландау показал, что этот эффект может быть объяснён, если принять во внимание квантование энергии свободных электронов металла в магнитном поле.

Рассмотрим идеальный электронный газ металлического образца, находящегося в однородном постоянном магнитном поле напряженностью H . Поскольку предполагается, что электроны не взаимодействуют между собой, то гамильтониан для одного электрона может быть записан:

$$\hat{H}(\vec{r}) = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \vec{H} \cdot \vec{\sigma},$$

причем

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A}.$$

Здесь m , e - масса покоя и абсолютная величина заряда электрона, c - скорость света, \vec{A} - вектор-потенциал магнитного поля, $\vec{\sigma}$ - оператор спина электрона, $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Дирака.

Решение уравнения Шредингера:

$$\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = W\psi(\vec{r})$$

даёт

$$W(p_z, n, s) = \mu_B H(2n + 1) + 2\mu_B H s_z + \frac{p_z^2}{2m}, \quad (57)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, $s_z = +1/2, -1/2$ - спиновое квантовое число, $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ - магнетон Бора, $p_z = \hbar l/V^{1/3}$ - продольный квантованный импульс, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, V - объём металла. При $V \rightarrow \infty$ квантованием импульса можно пренебречь.

Благодаря квантованию "поперечной" части кинетической энергии энергия электрона оказывается зависящей от напряженности магнитного поля. В двумерном пространстве p_x, p_y энергетические поверхности представляют собой окружности радиуса

$$R_n = \sqrt{2m\mu_B H(2n + 1)},$$

следовательно, на одно квантовое состояние по n приходится двумерный фазовый "объём": $\Delta S = \pi(R_{n+1}^2 - R_n^2)$ и, соответственно, число квантовых состояний (степень вырождения)

$$\frac{V^{2/3}\Delta S}{h^2} = \frac{4V^{2/3}m\mu_B H}{h^2} = \frac{V^{2/3}eH}{hc}.$$

Из-за наличия неквантованной части $P_z^2/2m$ уровни энергии образуют сплошной энергетический спектр, число состояний с фиксированным n и продольным импульсом, лежащим в интервале $p_z, p_z + dp_z$, равно

$$\rho dp_z = \frac{VeH}{h^2 c} dp_z.$$

Отсюда

$$\Omega = -kT \sum_{s_z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{VeH}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + ze^{-W/kT}) dp_z. \quad (58)$$

Исходя из основного уравнения термодинамики

$$d\Omega = -SdT - VJdH - Nd\mu,$$

J - намагниченность системы, N - число электронов, можем записать:

$$J = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\mu, T}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{H, T}. \quad (59)$$

Поскольку интегралы и суммы, входящие в (58), в общем случае не выражаются через элементарные функции, то мы рассмотрим два предельных случая:

- 1) область высоких температур,
- 2) область низких температур.

Область высоких температур

Под высокими температурами мы будем понимать приближение

$$z = e^{-\mu/kT} \ll 1.$$

В этом случае

$$\begin{aligned} \ln(1 + ze^{-W/kT}) &\approx ze^{-W/kT}, \\ \Omega(z, H, T) &\approx -kT \frac{VeH}{h^2c} z \sum_{s_z} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-W/kT} dp_z = \\ &= -\frac{kTVeH}{h^2c} z \left[e^{\mu_B H/kT} + e^{-\mu_B H/kT} \right] \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\mu_B H(2n+1)/kT} \right] \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_z^2/2mkT} dp_z, \end{aligned}$$

но

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_z^2/2mkT} dp_z &= \sqrt{2\pi mkT}, \\ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\mu_B H(2n+1)/kT} &= \frac{1}{2sh(\mu_B H/kT)}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\Omega \approx -\frac{VeHkT}{h^2c} z \sqrt{2\pi mkT} ctg(\mu_B H/kT).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} N &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{H, T} = -\frac{\Omega}{kT}, \\ J &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\mu, T} = -\frac{\Omega}{VH} + \frac{\Omega}{V} \frac{\mu_B}{kT} / (sh(\mu_B H/kT) ch(\mu_B H/kT)) = \\ &= \frac{N}{V} \mu_B \left(\frac{kT}{\mu_B H} \right) \left[1 - \frac{2\mu_B H/kT}{sh(2\mu_B H/kT)} \right]. \end{aligned}$$

Введём обозначения

$$J_0 = \frac{N}{V} \mu_B, \quad x = \frac{\mu_B H}{kT}.$$

Тогда

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{x} \left[1 - \frac{2x}{sh(2x)} \right].$$

Рассмотрим функцию

$$f(x) = \frac{1}{x} \left[1 - \frac{2x}{sh(2x)} \right].$$

Она всегда положительна, при $x \rightarrow \infty$ $f(x) \rightarrow \frac{1}{x}$, при $x \ll 1$ $f(x) \approx 2x/3$ и принимает максимальное значение в точке $x = x_0$, определяемой из уравнения:

$$f'(x) = 4 \left[\frac{cth(2x_0)}{sh^2(2x_0)} - \frac{1}{4x_0^2} \right],$$

т.е.

$$ch^2(2x_0) - (2x_0)^2 ch(2x_0) - 1 = 0,$$

$$ch(2x_0) = 2x_0^2 + \sqrt{4x_0^2 + 1}.$$

Корень этого уравнения $x_0 \approx 1,337$.

Следовательно, при $x < x_0$ функция $f(x)$ возрастает при увеличении x . На основании этого можно утверждать, что в случае, когда энергетическое расстояние между уровнями Ландау $2\mu_B H$ меньше тепловой энергии kT намагниченность электронного газа в металле есть возрастающая функция напряженности магнитного поля H :

$$\frac{J}{J_0} \approx \frac{2}{3} \frac{\mu_B}{kT} H.$$

Область низких температур

Рассмотрим поведение электронного газа при абсолютном нуле температуры. В этом случае

$$\Omega = - \sum_{s_z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V e H}{h^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(\mu - W)(\mu - W) dp_z,$$

где

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x \geq 0, \\ 0 & \text{при } x < 0. \end{cases}$$

После выполнения суммирования по s_z получаем

$$\Omega = -\frac{VeH}{h^2c} \left[\int_{-\sqrt{2m\mu}}^{\sqrt{2m\mu}} (\mu - p_z^2/2m) dp_z + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n=1} \Theta(\mu - 2\mu_B Hn) \int_{-\sqrt{2m(\mu-2\mu_B Hn)}}^{\sqrt{2m(\mu-2\mu_B Hn)}} (\mu - 2\mu_B Hn - p_z^2/2m) dp_z \right],$$

но

$$\int_{-\sqrt{2m\mu}}^{\sqrt{2m\mu}} (\mu - p_z^2/2m) dp_z = \frac{2}{3} \frac{(2m\mu)^{3/2}}{m}.$$

Следовательно,

$$\Omega = -\frac{2VeH}{3h^2cm} \left\{ [2m\mu]^{3/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [2m(\mu - 2\mu_B Hn)]^{3/2} \Theta(\mu - 2\mu_B Hn) \right\}.$$

Введем в рассмотрение функцию

$$R_a(x) = ax^{a-1} + 2a \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{a-1} \Theta(x - 2n),$$

где $x = \mu/\mu_B H$.

Тогда

$$\Omega = -\frac{4VeH^{5/2}}{5h^2cm} (2m\mu_B)^{3/2} R_{5/2}(x), \\ N = \frac{4VeH^{3/2}}{5h^2cm} (2m)^{3/2} (\mu_B)^{1/2} (R_{5/2}(x))'_x, \\ \chi = \frac{J}{H} = \frac{2eH^{1/2}}{h^2cm} (2m)^{3/2} (R_{5/2}(x) - \frac{2}{5}x(R_{5/2}(x))'_x).$$

Очевидно,

$$\frac{dR_a(x)}{dx} = a(a-1)[x^{a-2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{a-2} \Theta(x - 2n)] + \\ + 2a \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{a-1} \delta(x - 2n),$$

где $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака. Отсюда видно, что при любых $a > 1$ и $x \neq 2l$, где l - целое положительное число, имеет место

$$\frac{dR_a(x)}{dx} = aR_{a-1}(x),$$

но при $a \leq 1$ производная функции $R_a(x)$ обращается в бесконечность в точках $x = 2l$, а сама $R_a(x)$ испытывает в этих точках скачки - конечные при $a \geq 1$ и бесконечные при $a < 1$. На этом основании можно ожидать, что функции $R_{5/2}(x)$ и $R_{3/2}(x)$, входящие в выражения для N и χ , будут осциллирующими, поэтому зависимость χ от H будет также иметь осциллирующий характер.

Теория звёзд "белых карликов"

Астрономия является наблюдательной наукой. Поколения астрономов кропотливо собирали огромный материал, касающийся самых разнообразных характеристик звёзд. Из-за того, что звёзды находятся от нас очень далеко, они, за очень редким исключением, наблюдаются как "точечные" источники излучения. Вследствие этого астрономы ограничены в количестве наблюдаемых параметров, характеризующих звезду.

Одной из таких характеристик является поток излучения F от звезды в видимом участке спектра. Мерой величины потока является видимая звёздная величина m . Зная разность звёздных величин двух звёзд, можно найти отношение потоков от них F_1/F_2 , если воспользоваться простой формулой:

$$m_2 - m_1 = 2,5 \lg(F_1/F_2).$$

Солнце имеет визуальную звездную величину $m_{\odot} = -26,73$, а поток излучения от Солнца

$$F_{\odot} = 1,37 \cdot 10^6 \text{ эрг/см} \cdot \text{сек.}$$

Поток излучения (соответственно, звездная величина) зависит как от светимости звезды, так и от расстояния до неё, поэтому, чтобы сравнивать звёзды между собой, необходимо поставить их на одинаковое расстояние. В астрономии вводится понятие абсолютной звёздной величины. Это та величина, которую имела бы интересующая нас звезда, если бы расстояние до неё было бы равно стандартному значению 10 парсек (1 парсек = $3,0856 \cdot 10^{18}$ см).

Исключительно богатую информацию даёт изучение спектров звёзд и распределение излучаемой энергии по длинам волн (по частоте). Распределение излучаемой энергии определяет видимый цвет звезды и температуру верхних слоев звезды. Спектры подавляющего большинства

звѣзд разделены на классы, обозначаемые буквами O , B , A , F , G , K , M . Горячие звѣзды спектральных классов O и B имеют голубой цвет и температуру от 45000 К до 15000 К; звезды, сходные с нашим Солнцем (класс G), представляются желтыми и имеют температуру 6000 - 5700 К; звѣзды же спектральных классов K и M - красные (5200 - 2500 К).

В начале нашего столетия выдающиеся астрономы датчанин Герцшпрунг и американец Рессел установили зависимость между светимостью звезды (абсолютной звездной величиной) и спектральным классом звезды (еѣ цветом). Если нанести данные наблюдений на диаграмму, у которой по оси абсцисс отложены спектры звѣзд (или соответствующие им цвета звезд от голубого к красному), а по оси ординат - их светимости (или абсолютные звѣздные величины), то большинство звѣзд попадет в некоторую полосу, именуемую главной последовательностью (диаграмма Герцшпрунга-Рессела). Существуют, однако, звѣзды, не попадающие на главную последовательность. Имеются так называемые красные гиганты - аномально яркие для своего класса; имеются также "белые карлики", ненормально тусклые для своего белого цвета. Как было установлено в результате особо точных измерений, недостаточная яркость объясняется их малыми линейными размерами: по-видимому, "белые карлики" наименьшие из известных нам звезд. Их диаметры измеряются от 50 000 км (спутник Сириуса) до

1 400 км (звезда Вульф 457) при массе, близкой к массе Солнца. Средние плотности этих звѣзд заключены в пределах $4 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^8$ г/см³. Разумеется, плотности в центре звезды гораздо больше и могут достигать 10^{10} г/см³. Напомним, что масса Солнца - $1,989 \cdot 10^{33}$ г, средняя плотность $1,409$ г/см³, а средний радиус Земли составляет 6 370 км.

Анализ спектра этих звезд указывает, что у них запас водорода (главного источника энергии звѣзд), уже исчерпан, и они в основном состоят из гелия. Светимость обусловлена гравитационной энергией, освобождающейся при медленном сжатии звезды. По-видимому, эти звѣзды достигли конечного этапа эволюции звѣзд.

Впервые поведение таких звѣзд изучал астрофизик Чандрасекар.

Рассмотрим идеализированную модель невращающегося "белого карлика" на основе следующих характеристик:

- состав: в основном гелий;
- плотность: $\approx 10^7$ г/см³ $\approx 10^7 \rho_{\odot}$;
- масса: $\approx 10^{33}$ г $\approx 1 M_{\odot}$;
- внутренняя температура: $\approx 10^7$ К $\approx T_{\odot}$,

где символ \odot обозначает величины, относящиеся к Солнцу.

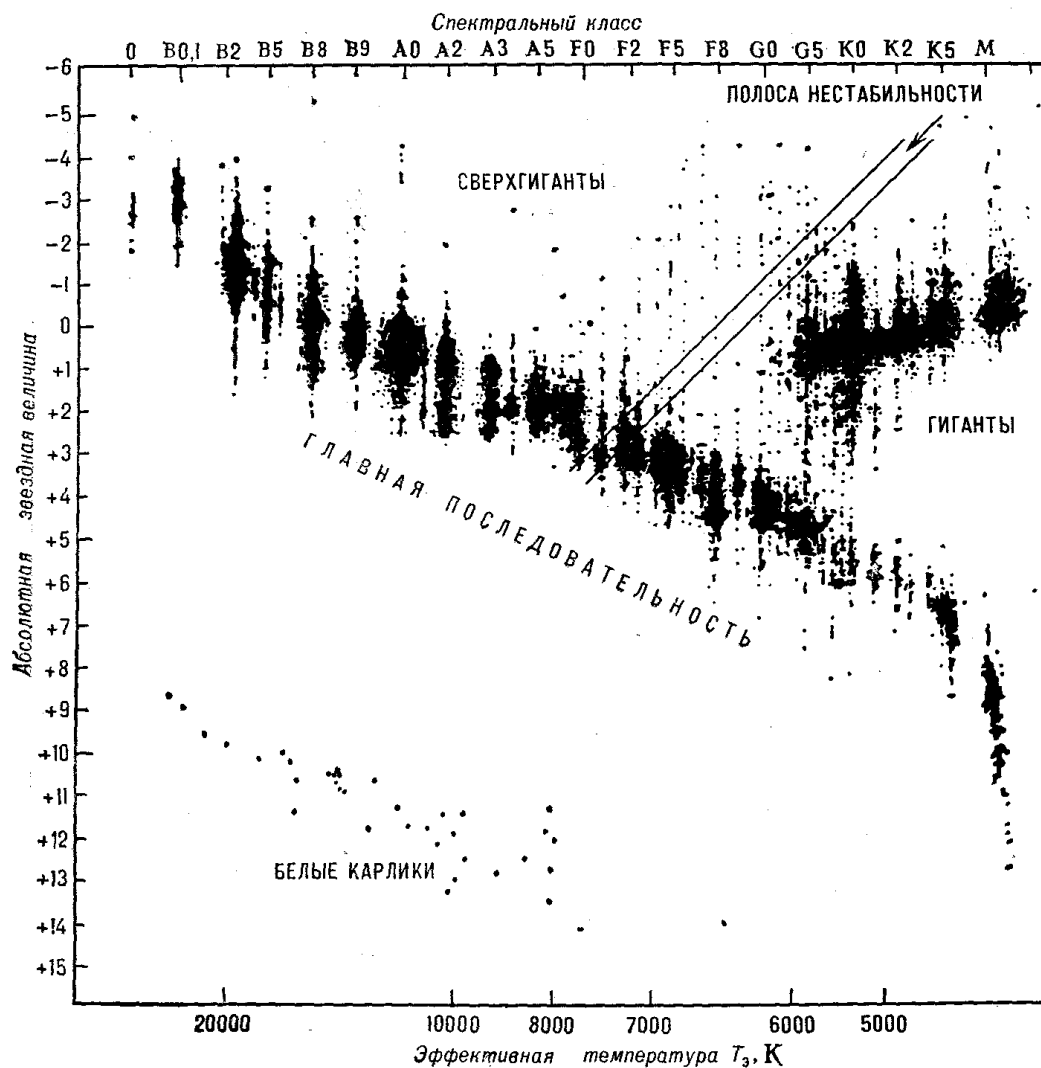


Диаграмма Герцшпрунга-Рессе для звёзд с известными расстояниями

Влияние вращения звезды на её устойчивость рассмотрено в работах Чандрасекара (Чандрасекар С. Эллипсоидальные фигуры равновесия. М.: Мир, 1973).

Таким образом, "белый карлик" представляет собой гелий, находящийся при чрезвычайно высокой температуре и огромном давлении. Поэтому электронные оболочки полностью смяты и электроны являются коллективными. Иными словами, электроны в звезде из-за большой плотности образуют идеальный ферми-газ с плотностью

$$\frac{N_e}{V} = 10^7 \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{4} \approx 1,25 \cdot 10^{30} \frac{1}{\text{см}^3}$$

и импульсом Ферми

$$p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{1/3} \approx 3,51 \cdot 10^{-7} \text{Г} \cdot \text{см}/c,$$

который на несколько порядков превосходит импульс Комптона для электрона $p_k = mc \approx 2,7 \cdot 10^{-17} \text{ г} \cdot \text{см/с}$. На этом основании можно считать электронный газ релятивистским и проводить все расчеты на основании релятивистской механики. Температура Ферми

$$T_F = c(\sqrt{m^2c^2 + p_F^2} - mc)/k \approx 7 \cdot 10^{19} K$$

значительно выше температуры звезды ($10^7 K$), поэтому, несмотря на высокую температуру звезды, электронный газ в ней в высокой степени вырожден и ведёт себя как обыкновенный электронный газ при абсолютном нуле температуры.

Полная энергия электронного газа может быть записана

$$U = \sum_{p < p_F} \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - \gamma \frac{3MM_e}{5R},$$

где $M_e = mN$ - масса электронного газа, $M = M_e + m_{He}N/2$ - масса звезды, R - радиус звезды, N - число электронов, $V = 4\pi R^3/3$ - объём звезды, m_{He} - масса атома гелия.

Перейдём от суммирования по импульсам к интегрированию

$$U = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} p^2 dp - \gamma \frac{3MN_e}{5R}.$$

Электронный газ в звезде будет находиться в равновесии, если энергия его будет минимальна, т.е.

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0.$$

Отсюда после несложных, но громоздких математических преобразований получим

$$\int_0^{x_F} \sqrt{1+x^2} x^2 dx - \frac{x_F^3}{3} \sqrt{1+x_F^2} + AN^{2/3}x_F^4 = 0, \quad (60)$$

где

$$\frac{\partial p_F}{\partial V} = -\frac{1}{3} \frac{p_F}{V}, \quad \frac{\partial R^{-1}}{\partial V} = -\frac{1}{\pi^3 \hbar^4} \frac{1}{2^{2/3}} p_F^4 N^{-4/3},$$

и введено обозначение

$$x = \frac{p}{mc}, \quad x_F = \frac{p_F}{mc}, \quad A = \frac{3}{5 \cdot 2^{2/3}} \gamma \frac{m_{He} m}{\hbar c}.$$

Заметим, что интеграл равен

$$\int_0^{x_F} \sqrt{1+x^2} x^2 dx = \frac{x_F}{8} (2x_F^2 + 1) \sqrt{1+x_F^2} + \frac{1}{8} \ln(\sqrt{1+x_F^2} - x_F),$$

в этом случае получаем

$$\frac{x_F}{8} (1 - \frac{2}{3}x_F^2) \sqrt{1+x_F^2} + \frac{1}{8} \ln(\sqrt{1+x_F^2} - x_F) + AN^{2/3}x_F^4 = 0.$$

Это уравнение позволяет найти при равновесии связь между x_F и N , т.е. между объёмом V и массой M звезды, если переписать это уравнение в виде

$$\frac{1}{8x_F^3} (1 - \frac{2}{3}x_F^2) \sqrt{1+x_F^2} + \frac{1}{8x_F^4} \ln(\sqrt{1+x_F^2} - x_F) + A'M^{2/3} = 0,$$

здесь масса и объём звезды выражены в единицах массы и объёма Солнца,

$$\begin{aligned} A' &= A \cdot \frac{2M_\odot}{m_{He}}, \\ x_F &= B(M/V)^{1/3}, \\ B &= \frac{\hbar}{m_e c} \left(\frac{6\pi^2 M_\odot}{m_{He} V_\odot} \right)^{1/3}. \end{aligned}$$

Проанализировать решение данного уравнения в общем случае довольно сложно, поэтому рассмотрим только два предельных случая: $x_F \ll 1$ и $x_F \gg 1$.

$$\begin{aligned} &\frac{1}{8x_F^3} (1 - \frac{2}{3}x_F^2) \sqrt{1+x_F^2} + \frac{1}{8x_F^4} \ln(\sqrt{1+x_F^2} - x_F) = \\ &= \begin{cases} -\frac{1}{15}x_F + \dots & \text{при } x_F \ll 1, \\ -\frac{1}{12}(1 - x_F^{-2} + \dots) & \text{при } x_F \gg 1. \end{cases} \end{aligned}$$

I. Нерелятивистский случай $x_F \ll 1$.

Поскольку x_F мало, то можно записать

$$x_F \approx 15A'M^{2/3},$$

или

$$\frac{M^{2/3}}{x_F} \equiv \frac{1}{B} (VM)^{1/3} \approx (15A')^{-1}.$$

Отсюда

$$MV = const.$$

Следовательно, при увеличении массы звезды её объём уменьшается.

II. Ультрарелятивистский случай $x_F \gg 1$.

В этом случае можно записать

$$1 - x_F^{-2} \approx 12A'M^{2/3},$$

отсюда видно, что при $M = M_0 \equiv (12A')^{-3/2}$ величина x_F обращается в бесконечность, что возможно только при $V = 0$.

При $M \leq M_0$ имеем

$$V \approx MB^6 / \left[1 - (M/M_0)^{2/3} \right]^{3/2}.$$

Из полученного выражения следует, что при $M = M_0$ объём звезды обращается в нуль, а при больших M система уже будет неустойчива. Физическая причина этого состоит в том, что если масса превосходит некоторую величину, то уже недостаточно давления, возникающего вследствие принципа Паули, чтобы противостоять гравитационным силам сжатия.

Таким образом, звезда может стать "белым карликом" только в том случае, если её масса не превосходит массу $M_0 \approx 1,4M_\odot$, известную под названием предела Чандросекара. Этот вывод подтверждается астрономическими наблюдениями.

4. Простейшие системы свободных бозе-частиц

Как было показано ранее, частицы с целым спином подчиняются статистике Бозе, т.е. к бозе-частицам должны относиться: фотоны, фононы, ротоны в жидком гелии и сами атомы ^4He , если только пренебречь взаимодействием между ними.

Фотоны

Рассмотрим равновесное состояние электромагнитного излучения, заключенного в некоторую полость объемом V при температуре T . Такую систему иногда называют "абсолютно черным телом". Практически такой системой может быть полость в нагретом до некоторой температуры теле. Атомы стенок полости постоянно поглощают и испускают электромагнитное излучение, так что в состоянии равновесия в полости должно быть некоторое количество электромагнитного излучения и более ничего. Если полость достаточно велика, то термодинамические свойства излучения в полости не должны зависеть от природы стенок. Как известно

из электродинамики, поле излучения в вакууме описывается волновым уравнением вида

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0.$$

Здесь c - скорость света в вакууме, \vec{E} - напряженность электрического поля в электромагнитной волне.

Разлагая поле \vec{E} в ряд Фурье, получим, что это уравнение сводится к уравнению простого гармонического осциллятора. Частота колебаний осциллятора равна

$$\omega = c |\vec{k}|,$$

где \vec{k} - волновой вектор.

Таким образом, поле излучения можно представить набором простых гармонических осцилляторов с дискретным спектром частот.

В квантовой механике каждый осциллятор с частотой ω может иметь только следующие значения энергии $\hbar\omega(n + 1/2)$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Это приводит к представлению о фотонах как о квантах электромагнитного поля. Число n можно рассматривать как число фотонов данной частоты.

Таким образом, фотон обладает следующими свойствами:

- Энергия $E = \hbar\omega$,
- импульс $\vec{p} = \hbar\vec{k}$,
- вектор поляризации $\vec{\epsilon}$, $|\vec{\epsilon}| = 1$, $(\vec{k}\vec{\epsilon}) = 0$,
- закон дисперсии $E = c |\vec{p}|$,
- масса покоя фотона равна нулю $m_0 = 0$.

Вследствие того что атомы стенок могут поглощать и испускать фотоны, число фотонов в полости не является постоянным. Система будет находиться в термодинамическом равновесии, если потенциал Гиббса будет минимален, т.е.

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \mu = 0.$$

Отсюда число фотонов с импульсом \vec{p} независимо от поляризации задается формулой

$$n(\vec{p}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(p)}{kT}} - 1},$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура.

Суммарная энергия этих фотонов

$$\hbar\omega(\vec{p})n(\vec{p}) = \frac{2\hbar\omega(p)}{e^{\frac{\hbar\omega(p)}{kT}} - 1}.$$

Вырежем в стенке отверстие единичной площади. Поскольку фотоны движутся со скоростью света c , то энергия, переносимая этими фотонами в одну секунду через отверстие единичной площади, равна

$$W(p) = \frac{2c\hbar\omega(\vec{p})n(\vec{p})}{V}.$$

Полная энергия, вытекающая в одну секунду с единичной площадки, определится суммированием $W(p)$ по импульсам фотонов

$$W = \sum_{\vec{p}} W(p).$$

Переходя от суммирования к интегрированию по импульсам, получим

$$W = \frac{8\pi c}{h^3} \int_0^\infty \frac{\hbar c p^3 dp}{e^{\frac{\hbar c p}{kT}} - 1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}.$$

Интеграл

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{15},$$

поэтому

$$W = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 \hbar^3 c^2}.$$

Это выражение известно как закон Стефана - Больцмана.

Формулу можно записать в виде

$$W = \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega,$$

где

$$\rho = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}.$$

Это известная формула Планка, дающая распределение излучаемой энергии по частотам ω при температуре T .

Фононы

Фононы представляют собой кванты поля колебаний атомов, молекул, атомных остатков звуковых волн в твердых телах и жидкостях. Теоретически фононы вводятся совершенно так же, как фотоны при квантовании электромагнитного поля.

Ради простоты рассмотрим колебания твердого тела. Его состояние, соответствующее наличию одного фонона, соответствует плоской волне деформации, записанной в виде

$$\vec{A}e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}.$$

Здесь ω и \vec{k} - частота и волновой вектор волны, \vec{A} - её амплитуда, t - время, \vec{r} - радиус-вектор рассматриваемой точки пространства.

Согласно гипотезе де Бройля, каждой плоской волне можно поставить в соответствие частицу с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$ и импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. В данном случае такой частицей является фонон.

Существует два вида фононов: акустические и оптические. У акустических фононов частота ω обращается в нуль при $\vec{k} = 0$, они ответственны за распространение звука в теле, у оптических фононов - $\omega \neq 0$ при $\vec{k} = 0$, они ответственны за излучение и поглощение света твёрдым телом. Поскольку энергии оптических фононов большие, то этих фононов в твердом теле немного, они дают ничтожно малый вклад в тепловые свойства твердого тела по сравнению с вкладом от акустических фононов. В свою очередь, если рассматриваемое твёрдое тело изотропно, то среди акустических фононов можно выделить ветвь продольных колебаний $\vec{A} \parallel \vec{k}$ и две слившиеся ветви поперечных колебаний $\vec{A} \perp \vec{k}$. Полная энергия тепловых колебаний твёрдого тела складывается из суммы энергий продольных и поперечных фононов:

$$U = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega_l}{e^{\frac{\hbar\omega_l}{kT}} - 1} + 2 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega_t}{e^{\frac{\hbar\omega_t}{kT}} - 1}. \quad (61)$$

Здесь учтено, что фононы являются бозонами, их число есть величина переменная, поэтому химический потенциал μ равен нулю.

В общем случае зависимость частоты продольных ω_l и поперечных колебаний ω_t от волнового вектора \vec{k} носит сложный характер, но если учесть, что при не очень высоких температурах возбуждаются фононы с малыми энергиями, то можем принять простую зависимость:

$$\omega_l(\vec{k}) = u_l \kappa,$$

$$\omega_t(\vec{k}) = u_t \kappa,$$

справедливую вплоть до некоторого значения частот ω_{max} (приближение Дебая). u_l и u_t - некоторые постоянные, определяющие фазовую скорость продольных и поперечных колебаний, κ - модуль вектора \vec{k} .

Переходя от суммирования по \vec{k} к интегрированию в (61), получаем

$$U = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{\kappa_{lmax}} \frac{\hbar u_l \kappa d\kappa}{e^{\frac{\hbar u_l \kappa}{kT}} - 1} + \frac{8\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{\kappa_{tmax}} \frac{\hbar u_t \kappa d\kappa}{e^{\frac{\hbar u_t \kappa}{kT}} - 1}.$$

Здесь κ_l , κ_t - предельные значения волнового вектора для продольных и поперечных колебаний. Сделав замену переменных в интегралах $t = \hbar u \kappa / kT$ и введя обозначение $1/u_l^3 + 2/u_t^3 \equiv 3/\bar{u}^3$ и $\hbar \omega_{max}/k \equiv T_D$, можем записать

$$U = \frac{3\pi V (kT)^4}{2\pi^2 \bar{u}^3 \hbar^3} \int_0^{T_D/T} \frac{t^3 dt}{e^t - 1}.$$

Введём функцию

$$G(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1},$$

которая в области малых $x \ll 1$ и больших $x \gg 1$ может быть представлена в виде:

$$G(x) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 + \dots & x \ll 1, \\ \frac{\pi^4}{5x^3} + 0(e^{-x}) & x \gg 1. \end{cases}$$

Отсюда

$$U = \frac{V(kT_D)^4}{2\pi^2 \bar{u}^3 \hbar^3} \frac{T}{T_D} G\left(\frac{T_D}{T}\right) = \frac{V(kT_D)^4}{2\pi^2 \bar{u}^3 \hbar^3} \frac{T}{T_D} \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}\frac{T_D}{T} + \dots & T \gg T_D, \\ \frac{\pi^4}{5} \frac{T}{T_D^3} + \dots & T \ll T_D. \end{cases}$$

Теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = k \frac{V(kT_D)^3}{2\pi^2 \bar{u}^3 \hbar^3} \begin{cases} 1 - \frac{1}{20}\frac{T_D}{T}^2 + \dots & T \gg T_D, \\ \frac{12\pi^4}{5} \frac{T}{T_D^3} + \dots & T \ll T_D. \end{cases}$$

При $T \rightarrow \infty$ полученное значение должно совпадать со значением, получаемым в рамках классической статистики (с законом Дюлонга-Пти) $C_v = 3Nk$, отсюда следует, что

$$T_D = \frac{\bar{u}\hbar}{k} \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}$$

и

$$C_v = 3Nk \begin{cases} 1 - \frac{1}{20}\frac{T_D}{T}^2 + \dots & T \gg T_D, \\ \frac{12\pi^4}{5} \frac{T}{T_D^3} + \dots & T \ll T_D. \end{cases}$$

Экспериментальные значения теплоёмкости для большинства твердых тел хорошо ложатся на теоретическую зависимость $C_v = C_v(T)$, однако поскольку плотность N/V и скорости звука u_l и u_t зависят от температуры, то температура Дебая T_D слабо, но меняется с температурой.

Ротоны

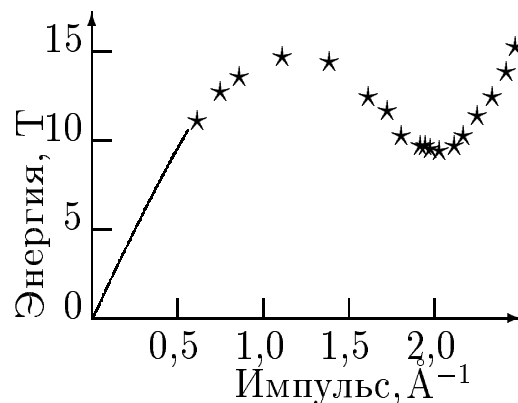
В 1941 году Л.Д. Ландау объяснил необычные свойства сверхтекучего гелия видом его энергетического спектра. Основываясь на том обстоятельстве, что сверхтекучий гелий ($HeII$) нельзя считать газом и в то же время его теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^3 , Ландау высказал предположение о существовании в $HeII$ фононных возбуждений. Фононная часть спектра определяется выражением

$$\varepsilon(p) = cp, \quad \text{при } p \ll p_0,$$

где c - скорость звука. При более высоких температурах в сверхтекучем гелии могут существовать вихревые движения небольших скоплений атомов гелия. Ландау рассматривал такие движения как элементарные возбуждения - ротоны и ввел для них энергетический спектр, подобный спектру свободных частиц:

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m^*}; \quad p \sim p_0.$$

Ротон похож на классическое кольцо дыма. Имеется, однако, одно от-



Дисперсионная зависимость

личие. Дымовое кольцо сжимается, а ротон покоится. Ротонная и фононная части энергетического спектра оказываются связанными между

собой. На рисунке приведен энергетический спектр возбуждения сверхтекучего гелия, определённый по результатам исследования неупругого рассеяния нейтронов.

Для трех параметров найдены следующие значения

$$\begin{aligned}\frac{p_0}{\hbar} &= (1,92 \pm 0,01)\text{\AA}^{-1}, \\ \frac{\Delta}{k} &= (8,65 \pm 0,04)K, \\ m^* &= (0,16 \pm 0,01)m_{He}.\end{aligned}$$

Из-за взаимодействия между ротонами ширина щели Δ зависит от температуры

$$\frac{\Delta}{k} = (8,65 - 0,0084 \cdot T^7)K,$$

поэтому ротонная ветвь существует только в области низких температур.

Поскольку число ротонов переменное и зависит от температуры, то химический потенциал $\mu = 0$. Среднее число ротонов равно

$$\begin{aligned}N_{rot} &= \frac{V}{h^3} \int \int \int \frac{d\vec{p}}{\exp(\frac{\Delta}{kT} + \frac{(p-p_0)^2}{2m^*kT}) - 1} \approx \frac{4\pi V}{h^3} e^{-\frac{\Delta}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2m^*kT}} p^2 dp \approx \\ &\approx \frac{2(m^*kT)^{1/2} p_0^2 V}{(2\pi)^{3/2} h^3} e^{\frac{\Delta}{kT}}.\end{aligned}$$

Здесь учтено, что $\Delta \gg kT$ и $p_0 \gg (2m^*kT)^{1/2}$, пределы интегрирования распространены до бесконечности.

Ротонный вклад в теплоемкость гелия экспоненциально мал и равен

$$C_{V,rot} \approx kN_{rot} \left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right].$$

Этот результат согласуется с экспериментом.

Конденсация Бозе-Эйнштейна

Рассмотрим теперь идеальный бозе-газ, частицы которого имеют отличную от нуля массу покоя m_0 , нулевой спин и простой закон дисперсии

$$E(p) = \frac{p^2}{2m_0}.$$

В этом случае уравнение состояния газа может быть представлено в параметрической форме:

$$\frac{pV}{kT} = - \sum_{\vec{p}} \ln(1 - ze^{-\frac{E(p)}{kT}}),$$

$$N = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{z^{-1}e^{\frac{E(p)}{kT}} - 1},$$

где $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$, μ - химический потенциал.

Сделаем предельный переход $V \rightarrow \infty$, когда спектр энергии будет сплошным, тогда можно перейти от суммирования по \vec{p} к интегрированию по p :

$$\frac{p}{kT} = -\frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln(1 - ze^{-\frac{E(p)}{kT}}) dp - \frac{\ln(1 - z)}{V},$$

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{z^{-1}e^{\frac{E(p)}{kT}} - 1} + \frac{1}{V} \frac{1}{(z^{-1} - 1)}.$$

При $z \rightarrow 0$ последние члены стремятся к бесконечности, поэтому ими нельзя пренебрегать. В интегралах сделаем замену переменных

$$x^2 = \frac{p^2}{2m_0 kT}$$

и обозначим

$$-\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) dx \equiv g_{5/2}(z), \quad (62)$$

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{z^{-1}e^{x^2} - 1} \equiv g_{3/2}(z), \quad (63)$$

тогда получаем

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{\ln(1 - z)}{V}, \quad (64)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{1}{(z^{-1} - 1)}, \quad (65)$$

где $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 kT}$ - тепловая длина волны де Бройля. Между функциями $g_{5/2}(z)$ и $g_{3/2}(z)$ имеется связь

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial z},$$

обе функции являются монотонно возрастающими от нуля до $g_{5/2}(1)$ и $g_{3/2}(1)$ соответственно.

$$g_{5/2}(1) = 1,342\dots, \quad g_{3/2}(1) = 2,612\dots$$

При $z < 1$

$$g_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}},$$

$$g_{3/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}.$$

Выражение $(z^{-1} - 1)^{-1} \equiv N_0$ представляет собою число частиц в состоянии с нулевым импульсом, поэтому

$$\frac{N_0}{V} = \frac{N}{V} - \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (66)$$

Левая часть всегда положительна и при $V \rightarrow \infty$ будет оставаться конечной, если

$$\frac{\lambda^3 N}{V} > g_{3/2}(1). \quad (67)$$

Это значит, что конечная доля всех частиц занимает уровень с $p = 0$. Это явление известно под названием конденсации Бозе - Эйнштейна. Условие (67) определяет подпространство в термодинамическом $p - 1/v - T$ -пространстве идеального бозе-газа, соответствующее переходной области, в которой происходит конденсация Бозе - Эйнштейна. Здесь $v = V/N$ - удельный объём.

В этой области систему можно рассматривать как смесь двух термодинамических фаз, из которых одна состоит из частиц в состоянии $p = 0$, а другая из всех остальных частиц с $p \neq 0$. Будем называть область (67) областью конденсации. Она отделяется от остальной части $p - v - T$ -пространства двумерной поверхностью

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1). \quad (68)$$

Если задать удельный объём гелия v , то это уравнение определит критическую температуру T_c :

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk[v g_{3/2}(1)]^{2/3}}.$$

Если же задать температуру эксперимента T , то приведённое уравнение определит критический объём:

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)}.$$

Таким образом, область конденсации определяется условиями $T < T_c$, $v < v_c$.

Чтобы найти z как функцию T и v , решим уравнение графически. При большом, но конечном значении полного объёма $V \gg \lambda^3$ функция $\lambda^3/[V(z^{-1} - 1)]$ отлична от нуля только в малой области вблизи $z = 1$. В предельном случае $V \rightarrow \infty$ имеем

$$z = \begin{cases} 1 & \text{при } T < T_c, \\ \text{корень уравнения } g_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} & \text{при } T > T_c. \end{cases} \quad (69)$$

Из определения N_0 и (66) следует

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{v}{\lambda^3} g_{3/2}(z),$$

отсюда

$$\frac{n_0}{N} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{при } T < T_c, \\ 0 & \text{при } T > T_c. \end{cases} \quad (70)$$

Уравнение состояния получается из (64)

$$\frac{p}{kT} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & \text{при } T > T_c, \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \text{при } T < T_c. \end{cases} \quad (71)$$

Член $V^{-1} \ln(1 - z)$ в (64) при $V \rightarrow 0$ равен нулю. Из (71) видно, что при $T < T_c$ ($v < v_c$) давление p не зависит от объёма v . Как и при конденсации газа в жидкость, можно считать, что этот участок соответствует переходу гелия из одной фазы в другую. Давление при этом фазовом переходе равно:

$$p_0 = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(1).$$

Дифференцируя это уравнение, получим

$$\begin{aligned}\frac{dp_0}{dT} &= \frac{5}{2} \frac{kg_{5/2}(1)}{\lambda^3} = \\ &= \frac{5}{2} \frac{kg_{5/2}(1)}{v_c g_{3/2}(1)} = \frac{1}{T_c v_c} \left[\frac{5}{2} k T_c \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right].\end{aligned}\quad (72)$$

Согласно уравнению Клапейрона - Клаузиуса для фазовых переходов первого рода

$$\frac{\partial p_0}{\partial T} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)},$$

здесь Q - тепло, поглощаемое системой, T - температура фазового перехода, v_1 и v_2 - удельные объёмы начальной и конечной фазы. В нашем случае процесс перехода в конденсированное состояние по оси v начинается от нуля до $v = v_c$, потому можно считать удельный объём гелия в конденсированном состоянии равным нулю, т.е. $v_2 = 0$ и $v_1 = v_c$. На основании этого из (72) находим тепло, выделяемое при конденсации:

$$Q = \frac{5}{2} k T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)},$$

следовательно, конденсация Бозе - Эйнштейна есть фазовый переход первого рода.

6. Парастатистика

Обычно под квантовой статистикой подразумевается либо статистика Бозе, либо статистика Ферми. Однако можно рассмотреть и другую, до некоторой степени искусственную статистику, которая является гибридом статистик Бозе и Ферми. В рамках этой так называемой парастатистики в каждом энергетическом состоянии может находиться некоторое конечное число, скажем, p частиц. При $p = 1$ имеем статистику Ферми - Дирака; если же $p \rightarrow \infty$, получаем статистику Бозе - Эйнштейна.

Функцию распределения для частиц, подчиняющихся парастатистике, можно вывести по аналогии с выводом квантовых функций распределений, например, с использованием формулы (43).

$$\Xi = \prod_{\alpha} \frac{1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha})(p+1)/kT}}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha})/kT}}. \quad (73)$$

Отсюда

$$n_{\alpha} = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha})(p+1)/kT}} - \frac{p+1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_{\alpha})/kT}}. \quad (74)$$

Это распределение обладает следующими свойствами:

1. При $\varepsilon_\alpha = \mu$ функция распределения не обращается в бесконечность, а остается конечной

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \mu} n = \frac{p}{2}.$$

2. При $T \rightarrow 0$ имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} n(\varepsilon) = \begin{cases} p & \text{при } \varepsilon < \mu, \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \mu. \end{cases}$$

Связь между парастатистикой и спином аналогична такой же связи в обычных статистиках. В зависимости от спина имеем либо парабозоны или парафермионы. Парафермионы p -го порядка могут быть симметричными при перестановке не более чем p частиц, аналогично парабозоны могут быть антисимметричными при перестановке не более чем p частиц.

II. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

1. Введение

Многие свойства макроскопической системы, находящейся в состоянии статистического равновесия, объясняются тем, что различные измеряемые характеристики этой системы испытывают колебания (флуктуации) вблизи своих средних значений. Конечно, это не относится к тем характеристикам, которые в условиях равновесия строго постоянны, например, энергия изолированной системы, число частиц в закрытой системе и т.д. Существование таких флуктуаций неизбежно вытекает из атомного строения вещества, а возможность их количественной оценки - из хаотического (беспорядоченного) движения частиц.

Количественной характеристикой флуктуации является корреляционный момент, который для n различных физических величин F_k в общем случае имеет вид:

$$\overline{(F_1 - \overline{F_1})^{k_1} (F_2 - \overline{F_2})^{k_2} \dots (F_n - \overline{F_n})^{k_n}}.$$

Сумма

$$k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n = k$$

называется порядком корреляционного момента.

В ряде случаев, когда явление определяется временной зависимостью флуктуационных отклонений, для количественной характеристики флуктуаций используются временные корреляционные моменты:

$$\overline{(F_1(t) - \overline{F_1(t)})^{k_1} (F_2(t) - \overline{F_2(t)})^{k_2} \dots (F_n(t) - \overline{F_n(t)})^{k_n}}.$$

На практике в большинстве случаев флуктуационные явления могут быть оценены определением корреляционных моментов второго порядка, которые часто называются квадратичными корреляциями:

$$\overline{(F_1 - \overline{F_1})(F_2 - \overline{F_2})} \equiv M_{F_1, F_2},$$

$$\overline{(F - \overline{F})^2} \equiv (DF)^2,$$

из которых наиболее важной величиной является дисперсия $(DF)^2$, для краткости иногда называемая "флуктуацией", а также "относительная флуктуация":

$$\delta F = \frac{DF}{\overline{F}}.$$

Задачей теории флуктуаций является вычисление корреляционных моментов и в первую очередь - квадратичных корреляций.

Для различного рода физических величин она решается по-разному. Для случая, когда система находится в состоянии термодинамического равновесия, корреляционные моменты вычисляются обычным способом с привлечением статистической физики Гиббса. Для систем, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия, задача вычисления корреляционных моментов и дисперсии подчас сводится к задаче отыскания неравновесной функции распределения или матрицы плотности. К настоящему времени существует несколько подходов к решению этой задачи, но строгой теории отыскания корреляционных моментов при отсутствии равновесия в настоящее время не существует.

2. Вычисление квадратичных флуктуаций по методу Гиббса

Покажем на ряде примеров, как вычисляются флуктуации различных величин в системе, находящейся в термодинамическом равновесии.

Флуктуация $(DL)^2$ любой величины L может быть выражена через $\overline{L^2}$ и \overline{L} :

$$(DL)^2 = \overline{(L - \overline{L})^2} = \overline{L^2} - (\overline{L})^2.$$

Рассмотрим флуктуации энергии, объёма и числа частиц малой подсистемы, находящейся в термостате.

1. Пусть у нас имеется система, в которой объём и число частиц фиксированны, система погружена в термостат с фиксированной температурой:

$$V = const, \quad N = const, \quad T = const.$$

Рассмотрим флуктуацию энергии

$$(DE)^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2,$$

но

$$\begin{aligned}\overline{E} &= \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z, \\ \overline{E^2} &= \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z = \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right] = (\overline{E})^2 - \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$(DE)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = kT^2 C_V.$$

Следовательно, в случае:

а) идеального газа

$$\begin{aligned}\overline{E} = U &= \frac{\nu}{2} kNT, & C_V &= \frac{\nu}{2} kN, \\ (DE)^2 &= \frac{\nu}{2} Nk^2 T^2.\end{aligned}$$

Здесь ν - число степеней свободы у молекулы газа.

Относительная флуктуация

$$\delta_E = \frac{DE}{U} = \sqrt{\frac{2}{\nu N}}$$

не зависит от температуры и при $N \rightarrow \infty$ стремится к нулю;

б) твёрдого тела при низких температурах в дебаевском приближении

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{12\pi^4 Nk}{5\theta_D^3} T^3, & U &= \frac{3\pi^4 Nk}{5\theta_D^3} T^4, \\ (DE)^2 &= \frac{12\pi^4 Nk^2}{5\theta_D^3} T^5,\end{aligned}$$

здесь θ_D - температура Дебая.

Относительная флуктуация

$$\delta_E = \sqrt{\frac{20}{3}} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^{3/2} \frac{1}{\pi^2 \sqrt{N}}.$$

При очень низких температурах δ_E может стать заметной для макроскопического образца твёрдого тела. Например, при $T = 10^{-2}K$ и $\theta_D = 200K$ для образца с линейными размерами $\sim 10^{-1}\text{мм}$ ($N \approx 5 \cdot 10^{16}$) $\delta_E \approx 2\%$. Это указывает на необходимость учёта нулевых колебаний кристаллической решётки.

2. Пусть у нас имеется система, в которой поддерживаются постоянными температура, объём и химический потенциал:

$$V = \text{const}, \quad \mu = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Рассмотрим флуктуацию энергии и числа частиц:

$$(DE)^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2, \quad (DN)^2 = \overline{N^2} - (\overline{N})^2.$$

Тогда

$$\overline{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_i E_i e^{\alpha N_i - \beta E_i} = - \frac{1}{|Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi,$$

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_i N_i e^{\alpha N_i - \beta E_i} = \frac{1}{|Xi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \Xi,$$

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \frac{1}{\Xi} \sum_i E_i^2 e^{\alpha N_i - \beta E_i} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \Xi = \\ &= (\overline{E})^2 - \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{N^2} &= \frac{1}{\Xi} \sum_i N_i^2 e^{\alpha N_i - \beta E_i} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \Xi = \\ &= (\overline{N})^2 - \frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha}. \end{aligned}$$

Здесь принято

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = \frac{\mu}{kT}.$$

Отсюда

$$(DE)^2 = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}, \quad \delta_E = \frac{\sqrt{kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}}}{\overline{E}},$$

$$(DN)^2 = kT \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}, \quad \delta_N = \frac{\sqrt{kT \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}}}{\overline{N}}.$$

Для идеального одноатомного классического газа:

$$\overline{N} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V e^{\frac{\mu}{kT}},$$

$$\overline{E} = \frac{3}{2} \overline{N} kT.$$

Следовательно,

$$(DN)^2 = \overline{N}, \quad \delta_N = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}};$$

$$(DE)^2 = \left(\frac{5}{2}kT - \mu\right)\overline{E}, \quad \delta_E = \frac{\sqrt{\frac{5}{3} - \frac{2\mu}{3kT}}}{\sqrt{\overline{N}}}.$$

Из полученного выражения видно, что оно имеет смысл только в случае

$$\frac{5}{2}kT > \mu,$$

т.е. приведенные выражения для идеального классического газа имеют смысл только при выполнении этого неравенства.

3. Пусть у нас имеется система, в которой поддерживаются постоянными температура, число частиц и давление:

$$T = \text{const}, \quad N = \text{const}, \quad p = \text{const}.$$

Рассмотрим флуктуацию энергии и объёма, занимаемого этими частицами.

Статистическая сумма

$$Z(T, p) = \int_0^\infty \sum_i e^{-\gamma V - \beta E_i(V)}, \quad \gamma = \frac{p}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Средняя энергия и средний объём равны:

$$U \equiv \overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)_\gamma, \quad \overline{V} = -\frac{\partial}{\partial \gamma} (\ln Z)_\beta.$$

Дисперсия энергии и объёма могут быть вычислены по разобранной выше методике

$$(DE)^2 = kTC_p, \quad (DV)^2 = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Учтём, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial(U, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{\partial(U, p)}{\partial(T, V)} =$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] = \\ & = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = C_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

Мы знаем из термодинамики, что

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

следовательно,

$$(DE)^2 = kT^2 \left[C_v - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right) \right].$$

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \text{отсюда} \quad (DE)^2 = kT^2 C_v.$$

Пользуясь формулой для флуктуации объёма, легко получить формулу для флуктуации плотности $\rho = m/V$:

$$d\rho = -\frac{m}{V^2} dV = -\rho \frac{dV}{V},$$

отсюда

$$(D\rho)^2 = \frac{\rho^2}{V^2} (DV)^2.$$

Теория голубого цвета неба

Рассмотрим в качестве иллюстрирующего примера теорию рассеяния света флуктуациями плотности в атмосфере, известную под названием "Теория голубого цвета неба Релея".

Представим себе параллельный пучок световых лучей, падающих на вещество. Если бы вещество было совершенно однородным - имело бы во всех точках одинаковую плотность, то показатель преломления вещества также был бы одинаков во всех точках и рассеивание светового пучка отсутствовало. В этом случае среда, через которую распространяется свет, была бы невидимой. Перенося эти рассуждения на атмосферу, можно было бы ожидать, что, находясь на поверхности Земли, мы "видели" бы абсолютно чёрное "небо" и ослепительно яркое Солнце. На самом же деле благодаря хаотическому движению молекул в атмосфере происходят флуктуации плотности и в отдельных малых объёмах возникают сгустки и разрежения молекул. Вследствие этого флуктуирует показатель преломления и возникает хаотичное преломление всех лучей света в атмосфере. Первоначально параллельный пучок лучей становится расходящимся - происходит рассеяние света. Теперь мы видим в рассеянных лучах среду, через которую проходит свет и спектральный состав рассеянного света определяет цвет этой среды.

Из электродинамики известно, что вектор поляризации среды

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E},$$

где \vec{E} - напряженность электрического поля в электромагнитной волне, ε - диэлектрическая проницаемость среды.

Отсюда флуктуация вектора поляризации

$$D\vec{P} = \frac{D\varepsilon}{4\pi} \vec{E},$$

учтём, что в электромагнитной волне

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})},$$

а диэлектрическая проницаемость газов

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha\rho,$$

где \vec{E}_0 , ω , \vec{k} - амплитуда напряженности, частота и волновой вектор электрического поля в электромагнитной волне, α , ρ - молекулярная поляризуемость и плотность среды.

Отсюда

$$(D\varepsilon)^2 = (D\rho)^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2,$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = 4\pi\alpha\rho = \varepsilon - 1 \approx n^2 - 1 \approx -2(1 - n),$$

здесь n - показатель преломления света.

Благодаря флуктуации вектора поляризации элемент объёма \bar{V} приобретает дополнительный дипольный момент, равный $p = \bar{V}DP$:

$$p = \frac{1-n}{2\pi} DV E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}.$$

Энергия, излучаемая этим элементом объёма в единицу времени через единичную площадку на расстоянии r , определяется формулой:

$$\Delta W = \frac{|\ddot{p}|^2 \sin^2(\Theta)}{4\pi c^3 r^2} = \frac{(n-1)^2 \omega^4 E_0^2}{16\pi^3 c^3 r^2} (DV)^2 \sin^2(\Theta),$$

где Θ - угол между падающей и рассеянной волнами.

Поток энергии в падающей волне равен потоку Пойнтинга:

$$W_p = \frac{c}{4\pi} |[\vec{E} \times \vec{H}]| = \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{4\pi} E_0^2.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta W}{W_p} = \frac{(n-1)^2 \omega^4 k T \bar{V} \beta \sin^2(\Theta)}{4\pi^2 c^4 r^2 \sqrt{\varepsilon}}.$$

Здесь

$$\beta = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Наиболее характерной чертой этой формулы Релея является сильная зависимость интенсивности рассеянного света от частоты (длины волны λ). Как видно из формулы, наиболее сильно (в видимой части спектра) рассеиваются фиолетовые лучи, затем - синие, зеленые, желтые. Фиолетовые лучи сильно поглощаются в атмосфере, поэтому до наблюдателя они почти не доходят, до наблюдателя доходят рассеянные синие (ослабленные из-за поглощения), зеленые и желтые, что и определяет характерную окраску неба.

Флуктуация показаний пружинных весов

Покажем на простом примере пружинных весов, что флуктуации принципиально ограничивают точность отдельного измерения, т.е. ставят естественный предел чувствительности прибора.

Пусть Δx - отклонение показаний пружинных весов от положения равновесия x_0 . Разложим потенциальную энергию весов $U(x)$ в ряд по степеням малого отклонения Δx :

$$U(\Delta x) = U(0) + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_0 \Delta x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 (\Delta x)^2 + \dots$$

Положим $U(0) = 0$ и учтём, что в равновесии $\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_0 = 0$.

Будем теперь рассматривать весы как подсистему, находящуюся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Тогда по теореме о вириале

$$\overline{x \frac{\partial U}{\partial x}} = kT$$

получаем, что

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 (\Delta x)^2 = \frac{1}{2} kT$$

и квадратичная флуктуация

$$(\Delta x)^2 = \overline{(\Delta x)^2} = kT / \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0.$$

Очевидно, что производить отдельные отсчёты на весах с точностью, превышающей Δx , невозможно.

Потенциальной энергии соответствует упругая сила

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 x \equiv -Ax,$$

поэтому груз массой M вызывает отклонение

$$x = \frac{Mg}{A},$$

где g - ускорение силы тяжести. Для того чтобы можно было произвести отсчёт показания весов, необходимо, чтобы $x > \Delta x$. Отсюда следует, что предельно малое изменение массы, которое может быть измерено при отдельном взвешивании, равно

$$\Delta m = \sqrt{AkT}/g.$$

Отсюда относительная точность отдельного взвешивания

$$\frac{\Delta m}{M} = \frac{\sqrt{AkT}}{gM}.$$

Учтѣм, что собственная частота нагруженных весов

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{A}{M}},$$

где τ - период колебаний.

Следовательно,

$$\frac{\Delta m}{M} = \omega \sqrt{\frac{kT}{g^2 M}}.$$

Если $\tau = 2\pi \cdot 10\text{с}$, $T = 300\text{К}$ и $M = 10^{-3}\text{г}$, то

$$\frac{\Delta m}{M} = 10^{-1} \sqrt{\frac{kT}{g^2 M}} \approx 10^{-6},$$

что в обычных условиях превышает чувствительность, обусловленную другими причинами.

3. Квазитермодинамическая теория флуктуаций

Статистические ансамбли Гиббса дают возможность вычислить флуктуации любой динамической переменной в состоянии термодинамического равновесия. При этом как вычисление средних значений, так и вычисление средних от квадратов может представлять большие трудности. В связи с этим целесообразно ограничить задачу. Можно интересоваться распределением вероятности отклонения рассматриваемой величины от её среднего значения, предполагая известными их средние значения и считая отклонения малыми. Так ставится задача в квазитермодинамической теории флуктуаций, к изложению которой мы переходим. На примере двух систем покажем, как вводится вероятность флуктуации термодинамической величины A .

Изолированная система

Для изолированной системы энтропия S равна

$$S = k \ln \Gamma,$$

где k - постоянная Больцмана, Γ - число микроскопических состояний системы, заключенных в энергетический интервал U и $U + \Delta U$. Число таких состояний может зависеть от значения внешнего параметра A . Обозначим через $\Delta\Gamma$ число микроскопических состояний в этом энергетическом интервале с данным значением параметра A , тогда вероятность найти систему в интервале энергий $U, U + \Delta U$ и значением внешнего параметра A определится по формуле:

$$w(A) = \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} = e^{\frac{\Delta S}{k}},$$

где $\Delta S = S(A) - S_{max}$, S_{max} и $S(A)$ - значения энтропии системы в данном энергетическом интервале с любыми возможными значениями A и с фиксированным значением A .

Если параметр A принимает ряд дискретных значений A_1, A_2, A_3, \dots , то

$$\sum_i w(A_i) = \sum_i e^{\frac{\Delta S(A_i)}{k}} = 1.$$

Если параметр A изменяется непрерывно, то в этом случае введем плотность вероятности флуктуации

$$\rho(A) = c e^{\frac{\Delta S(A)}{k}},$$

где c - постоянная, определяемая из условия нормировки:

$$\int \rho dA = c \int e^{\frac{\Delta S(A)}{k}} dA = 1.$$

Если отсчитывать значение A от её среднего равновесного значения и учесть, что при флуктуациях она мала, а энтропия при равновесии достигает максимального значения, то величину $\Delta S(A)$ можно разложить в ряд по степеням A и ограничиться членами второго порядка малости:

$$\Delta S(A) = -k \frac{A^2}{2\sigma^2}, \quad k \frac{1}{\sigma^2} = \left| \left(\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right)_0 \right|.$$

Отсюда

$$c \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} dA = c \sqrt{2\pi} \sigma = 1,$$

средняя квадратичная флуктуация

$$(DA)^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} A^2 e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} dA = \sigma^2.$$

Таким образом, вероятность флуктуации величины A определяется распределением Гаусса.

Замкнутая система

Найдём вероятность флуктуации термодинамических величин, характеризующих малую замкнутую систему, погружённую в термостат. Пусть V_1, U_1 и S_1 - объём, энергия и энтропия малой системы, V_2, U_2 и S_2 - те же величины для термостата.

Поскольку термостат и рассматриваемая малая система образуют изолированную систему, то суммарный объём и энергия будут постоянны:

$$V_1 + V_2 = V = \text{const},$$

$$U_1 + U_2 = U = \text{const}.$$

Суммарная энтропия

$$S(V_1, V_2, U_1, U_2) = S_1(V_1, U_1) + S_2(V_2, U_2)$$

изменяется при изменении величин V_1 и U_1 , которые в свою очередь изменяются из-за отклонения от равновесного значения макроскопического параметра системы A .

Вычислим изменение полной энтропии системы при флуктуациях V_1 и U_1 . Обозначим через ΔU_1 и ΔV_1 отклонение энергии и объёма от равновесных значений U_1^0 и V_1^0 :

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1,$$

$$\Delta V_2 = -\Delta V_1,$$

$$\begin{aligned} S(V_1, V_2, U_1, U_2) &= S(V_1^0, U_1^0, V_2^0, U_2^0) + \\ &+ \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_0 \Delta U_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_0 \Delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_0 \Delta U_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_0 \Delta V_2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_0 (\Delta U_1)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1 \partial U_1} \right)_0 \Delta V_1 \Delta U_1 + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_0 (\Delta U_1)^2 \right\} + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_0 (\Delta U_2)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2 \partial U_2} \right)_0 \Delta V_2 \Delta U_2 + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_0 (\Delta U_2)^2 \right\} + \dots \end{aligned}$$

Учтём, что

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_0 = \frac{p_1}{T_1}, \quad \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_0 = \frac{p_2}{T_2},$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_0 = \frac{1}{T_1}, \quad \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_0 = \frac{1}{T_2}.$$

При равновесии

$$T_1 = T_2 = T, \quad p_1 = p_2 = p$$

и учтем, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2}\right)_0 (\Delta U_i) + \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i \partial U_i}\right)_0 \Delta V_i = \\ = \Delta \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right) = \Delta \left(\frac{1}{T_i}\right), \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i^2}\right)_0 (\Delta V_i) + \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i \partial U_i}\right)_0 \Delta U_i = \Delta \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i}\right) = \Delta \left(\frac{p_i}{T_i}\right),$$

а также

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{1}{T_i}\right) \Delta U_i + \Delta \left(\frac{p_i}{T_i}\right) \Delta V_i = \\ = \frac{\Delta p_i \Delta V_i}{T_i} - \frac{\Delta T_i}{T_i^2} (\Delta U_i + p_i \Delta V_i) = \frac{1}{T_i} (\Delta p_i \Delta V_i - \Delta S_i \Delta T_i). \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S \equiv S(V_1, V_2, U_1, U_2) - S(V_1^0, U_1^0, V_2^0, U_2^0) = \\ = \frac{1}{2T} (\Delta p_1 \Delta V_1 - \Delta S_1 \Delta T_1) + \frac{1}{2T} (\Delta p_2 \Delta V_2 - \Delta S_2 \Delta T_2). \end{aligned}$$

Последний член в этом выражении по сравнению с первым членом должен быть малым порядка отношения числа частиц в малой системе к числу частиц в термостате, поэтому мы можем записать:

$$\Delta S \approx \frac{1}{2T} (\Delta p_1 \Delta V_1 - \Delta S_1 \Delta T_1).$$

Поскольку теперь все параметры относятся только к рассматриваемой системе, то нижние индексы в дальнейшем можно опустить. Для вероятности флуктуации, когда параметр A принимает ряд дискретных значений, можно записать:

$$w(A_i) = e^{\frac{1}{2kT} [\Delta p(A_i) \Delta V(A_i) - \Delta S(A_i) \Delta T(A_i)]},$$

если параметр A изменяется непрерывно

$$dw(A) = \rho(A) dA = c e^{\frac{1}{2kT} [\Delta p(A) \Delta V(A) - \Delta S(A) \Delta T(A)]} dA.$$

Эта формула очень удобна для вычисления флуктуаций.

Пример. Пусть флуктуирующими величинами являются объём и температура. Тогда

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

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

но

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad C_V - \text{теплоёмкость системы,}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V < 0.$$

Следовательно,

$$\rho(\Delta V, \Delta T) = c e^{\frac{1}{2kT} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 \right]}.$$

Из условия нормировки получаем:

$$c = 2\pi kT / \sqrt{- \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{C_V}{T}}.$$

Отсюда

$$\overline{(\Delta V)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta V \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta T (\Delta V)^2 \rho = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta V \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta T (\Delta T)^2 \rho = \frac{kT^2}{C_V},$$

$$\overline{\Delta V \Delta T} = 0.$$

4. Броуновское движение

Одно из наиболее непосредственных проявлений флуктуационных явлений - хаотичное движение очень мелких частиц, взвешенных в жидкости или в газе. Это явление впервые наблюдал под микроскопом английский ботаник Robert Brown (1828 г.) на пыльце растений, взвешенной в воде. Оно получило название броуновского движения.

Само существование броуновского движения является непосредственным следствием теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы:

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{kT}{2}.$$

Теория броуновского движения тесно связана с процессом случайных блужданий, который в свою очередь связан с теорией диффузии, теорией фазовых переходов, теорией полимеров. Ради упрощения выкладок мы рассмотрим теорию броуновского движения на основе использования уравнения Ланжевена и формулы Эйнштейна для вязкого трения. Экспериментально установлено, что вынужденное внешними воздействиями движение частицы в жидкости сопровождается затуханием, причем уравнение одномерного движения имеет вид:

$$m\ddot{x} = f(t) - m\gamma\dot{x},$$

где $m\gamma$ - коэффициент затухания, $f(t)$ - вынуждающая сила, m - масса частицы. Это уравнение называется уравнением Ланжевена.

Учтем, что

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - (\dot{x})^2.$$

Отсюда вытекает уравнение для энергии частицы:

$$\frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{mx^2}{2} \right) - m(\dot{x})^2 + \frac{d}{dt} \left(\frac{m\gamma x^2}{2} \right) = xf(t),$$

интегрирование которого по времени даѐт:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{mx^2}{2} \right) \Big|_0^t - \int_0^t m(\dot{x})^2 dt + \left(\frac{m\gamma x^2}{2} \right) \Big|_0^t = \int_0^t xf(t) dt.$$

Учтем, что

$$\frac{1}{t} \int_0^t \dot{x}^2(t) dt \equiv \langle x^2 \rangle$$

- среднее по времени наблюдения значение квадрата скорости частицы. Последний интеграл

$$\frac{1}{t} \int_0^t x(t)f(t) dt \equiv \langle xf \rangle$$

- корреляционный момент второго порядка между отклонением частицы от положения равновесия и значением случайной силы. Поскольку мы наблюдаем за движением многих броуновских частиц, то наши выражения необходимо усреднить по частицам, т.е. записать:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m\overline{x^2}}{2} \right) \Big|_0^t - tm \overline{(\dot{x})^2} + \left(\frac{m\gamma\overline{x^2}}{2} \right) \Big|_0^t = t \overline{xf}.$$

Если принять, что среднее по времени совпадает со средним по ансамблю и справедлива теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, то

$$m \overline{\dot{x}^2} = m\overline{\dot{x}^2} = kT.$$

Поскольку отклонение частицы от положения равновесия x и значение случайной силы f являются независимыми и случайными, то корреляционный момент равен нулю.

$$\overline{xf} = \overline{xf} = 0.$$

Из-за отсутствия корреляции между положением частицы x и её скоростью \dot{x} первый член

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m\overline{x^2}}{2} \right) \Big|_0^t = 2m \overline{x\dot{x}} \Big|_0^t$$

равен нулю.

Если учесть, что при $t = 0$ частица находилась в начале координат $x = 0$, то

$$\overline{x^2} \Big|_0^t = \overline{x^2(t)}$$

есть флуктуация отклонения частицы от положения равновесия.

Следовательно,

$$(Dx)^2 = \frac{2kT}{m\gamma} t,$$

т.е. квадрат смещения линеен по времени t .

Если частица имеет форму шарика радиуса R , то согласно формуле Эйнштейна

$$m\gamma = 6\pi\eta R,$$

где η - коэффициент вязкости жидкости,

и окончательно получаем

$$(Dx)^2 = \frac{kT}{3\pi\eta R} t.$$

Автокорреляционная функция

Идея о совпадении среднего по времени со средним по ансамблю, используемая в теории броуновского движения, может быть обобщена и положена в основу многих случайных процессов.

Рассмотрим флуктуирующую величину $y(t)$ (например, отклонение подвешенного зеркала гальванометра, испытывающего броуновские колебания, компоненты скорости диффундирующих частиц в жидкости или твердом теле, значение электрического тока в цепи и т.д.) со статистическими свойствами, не зависящими от времени. Будем предполагать, что средние по времени и средние по ансамблю равны.

Полагая

$$\Delta y(t) = y(t) - \bar{y},$$

где \bar{y} - среднее значение флуктуирующей величины. $\overline{\Delta x(t)\Delta x(t+\tau)}$ назовем автокорреляционной функцией $\psi_y(\tau)$. Из определения следуют свойства автокорреляционной функции:

$$\psi_y(0) = (Dy)^2;$$

$$\psi_y(-\tau) = \psi_y(\tau);$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi_y(\tau) = 0.$$

Будем считать, что существует такое время τ_c , что при $|\tau| > \tau_c$ корреляционная функция $\psi_y(\tau)$ становится пренебрежимо малой величиной.

Покажем, что при $t \gg \tau_c$ среднеквадратичная флуктуация величины $\int_0^t y(t)dt$ относительно её среднего значения равна $2t \int_0^\infty \psi_y(\tau)d\tau$.

Действительно, учитывая совпадение среднего по времени и среднего по ансамблю, имеем

$$\overline{\int_0^t y(t')dt'} = t \frac{1}{t} \overline{\int_0^t y(t')dt'} = t\bar{y},$$

отсюда

$$\overline{\int_0^t y(t')dt'} - \overline{\int_0^t y(t')dt'} = \int_0^t [y(t') - \bar{y}]dt' = \int_0^t \Delta y(t')dt'.$$

Очевидно также

$$\overline{\left[\int_0^t \Delta y(t')dt' \right]^2} = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \overline{\Delta y(t')\Delta y(t'')}.$$

Сделаем замену переменных

$$\tau = t'' - t', \quad t' = t',$$

$$\overline{\left[\int_0^t \Delta y(t') dt' \right]^2} = \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} d\tau \overline{\Delta y(t') \Delta y(t' + \tau)} = \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} d\tau \psi_y(\tau).$$

Поскольку $t \gg \tau_c$, будем полагать, что как t' , так и $t - t'$ больше τ_c , это предположение справедливо всегда, кроме пренебрежимо малых областей $0 < t' < \tau_c$ и $t - \tau_c < t' < t$. Тогда можно расширить область интегрирования по τ от $-\infty$ до ∞ , не изменив значения последнего выражения.

Таким образом,

$$\overline{\left[\int_0^t \Delta y(t') dt' \right]^2} = \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} \psi_y(\tau) d\tau = t \int_{-\infty}^{\infty} \psi_y(\tau) d\tau = 2t \int_0^{\infty} \psi_y(\tau) d\tau.$$

Предполагается, что автокорреляционная функция $\psi_y(\tau)$ для положительных τ пропорциональна макроскопическому, т.е. без учёта флуктуаций, закону затухания начального ненулевого значения Δy до нуля.

Примеры

1. Если макроскопическое движение имеет вид движения частицы с трением

$$m\dot{v}_x = -m\gamma v_x,$$

решение имеет вид:

$$v_x(t) = v_{0x} e^{-\gamma t},$$

отсюда

$$\psi_{v_x}(\tau) \sim e^{-\gamma\tau}.$$

Учитывая, что

$$\psi_{v_x}(0) = \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m},$$

получаем выражение для автокорреляционной функции:

$$\psi_{v_x}(\tau) = \frac{kT}{m} e^{-\gamma\tau}.$$

Отсюда получаем формулу Эйнштейна для броуновского движения:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{2kT}{m\gamma} t.$$

2. Рассмотрим замкнутую электрическую цепь, содержащую индуктивность L , ёмкость C и сопротивление R . Согласно Кирхгофу, можем записать уравнение для заряда Q :

$$L \frac{d^2 Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = 0.$$

Его решение:

$$Q(t) = e^{-\beta t} [A_{01} \sin \omega t + A_{02} \cos \omega t],$$

$$J(t) = e^{-\beta t} [A_{01} (\omega \cos \omega t - \beta \sin \omega t) - A_{02} (\beta \cos \omega t + \omega \sin \omega t)],$$

где $\beta = L/2R$ и $\omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \beta^2}$.

Если принять, что $\beta^2 LC < 1$ и

$$\overline{Q^2} = 2C \overline{\left(\frac{Q^2}{2C}\right)} = 2C \frac{kT}{2}, \quad \overline{J^2} = \frac{2}{L} \overline{\left(\frac{LJ^2}{2}\right)} = \frac{2}{L} \frac{kT}{2},$$

следовательно,

$$\psi_J(\tau) = \frac{kT}{L} e^{-\beta \tau}, \quad \psi_Q(\tau) = kTC e^{-\beta \tau}.$$

Теорема Винера - Хинчина

В некоторых случаях важно знать спектральную плотность флуктуирующей величины и связь спектральной плотности с автокорреляционной функцией.

Обозначим через $Y_s(\omega)$ фурье-образ $\Delta y(t)$, так что

$$\Delta y(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega) e^{i\omega t} d\omega.$$

Из вещественности $\Delta y(t)$ следует

$$\int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} Y_s^*(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad Y_s^*(\omega) = Y_s(-\omega).$$

Будем считать, что $\Delta y(t)$ отлично от нуля в интервале значений t длиной s и равно нулю всюду вне его. Тогда при больших s

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Delta y_s(t) \Delta y_s(t + \tau) dt = s \overline{[\Delta y_s(t) \Delta y(t + \tau)]} = s \psi_y(\tau),$$

но с другой стороны

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta y_s(t) \Delta y_s(t + \tau) dt &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega) e^{i\omega t} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega') e^{i\omega'(t+\tau)} d\omega' = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega') e^{i\omega'\tau} \delta(\omega + \omega') d\omega' = \int_{-\infty}^{\infty} Y_s(\omega) Y_s(-\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega. \end{aligned}$$

Учтем, что

$$Y_s(-\omega) = Y_s^*(\omega),$$

тогда

$$\psi_y(\tau) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{1}{s} \int_{-\infty}^{\infty} |Y_s(\omega)|^2 e^{-i\omega\tau} d\omega.$$

Величину

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{2}{s} |Y_s(\omega)|^2 \equiv G_y(\omega)$$

обычно называют спектральной плотностью флуктуирующей величины $y(t)$. Отсюда

$$\psi_y(\tau) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} G_y(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega = \int_0^{\infty} G_y(\omega) \cos(\omega\tau) d\omega.$$

Обратное соотношение

$$G_y(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \psi_y(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau.$$

Таким образом, автокорреляционная функция является косинус-образом Фурье своей плотности. Этот результат носит название теоремы Винера -

- Хинчина, а два последние выражения - соотношения Винера - Хинчина.

Рассмотрим два следствия, вытекающие из этих соотношений.

1. Если автокорреляционная функция обращается в нуль при $\tau > \tau_c$, то спектральная плотность будет постоянной вплоть до частот порядка $1/\tau_c$. Величина τ_c называется временем корреляции.

$$G_y(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \psi_y(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \approx \frac{2}{\pi} \int_0^{\tau_c} \psi_y(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau.$$

Если $\omega \ll 1/\tau_c$, то значение аргумента у косинуса будет меньше для всех τ в интервале от 0 до τ_c , так что $\cos(\omega\tau)$ можно заменить единицей. Поэтому при $\omega \ll 1/\tau_c$

$$G_y(\omega) \approx \frac{2}{\pi} \int_0^{\tau_c} \psi_y(\tau) d\tau,$$

т.е. спектральная плотность не зависит от частоты.

2. Рассмотрим движение некоторой частицы. Координата частицы в момент времени $X(t)$, причем $x(t)$ есть непрерывная функция времени, имеет производную \dot{x} . Пусть $q(\omega)$ и $\dot{q}(\omega)$ - фурье-компоненты координаты и скорости, причем

$$\dot{q}(\omega) = i\omega q(\omega),$$

а $G_x(\omega)$ и $G_{\dot{x}}(\omega)$ - спектральные плотности координаты и скорости, соответственно. Тогда эти спектральные плотности связаны соотношением:

$$G_{\dot{x}}(\omega) = \omega^2 G_x(\omega).$$

Согласно соотношению Винера - Хинчина,

$$\begin{aligned} \psi_{\dot{x}}(\tau) &= \int_0^{\infty} G_{\dot{x}}(\omega) \cos(\omega\tau) d\omega = \int_0^{\infty} \omega^2 G_x(\omega) \cos(\omega\tau) d\omega = \\ &= -\frac{d^2}{d\tau^2} \int_0^{\infty} G_x(\omega) \cos(\omega\tau) d\omega = -\frac{d^2}{d\tau^2} \psi_x(\tau). \end{aligned}$$

Аналогично можно показать, что корреляционный момент координаты и скорости частицы имеет вид:

$$\overline{\Delta x(t) \Delta \dot{x}(t)} = \int_0^{\infty} \omega G_x(\omega) \sin(\omega\tau) d\omega = \frac{d}{d\tau} \psi_x(\tau).$$

Отсюда видно, что корреляционный момент при $\tau = 0$ обращается в нуль.

Функция отклика

Пусть сигнал на входе в систему зависит от времени по гармоническому закону

$$x(t) = A(\omega) e^{-i\omega t},$$

а на выходе получаем сигнал вида

$$y(t) = B(\omega)e^{-i\omega t}.$$

Величина $B(\omega)/A(\omega) \equiv C(\omega)$ называется функцией отклика, она связана со спектральными плотностями входного $G_0(\omega)$ и выходного сигнала $G_1(\omega)$.

Обозначим фурье-образ усеченного входного сигнала через $Y_{0s}(\omega)$, а фурье-образ выходного сигнала - $Y_{1s}(\omega)$, тогда

$$G_0(\omega) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{2}{s} |Y_{0s}(\omega)|^2,$$

$$G_1(\omega) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{2}{s} |Y_{1s}(\omega)|^2.$$

Учтем, что

$$Y_{1s}(\omega) = C(\omega)Y_{0s}(\omega),$$

тогда

$$G_1(\omega) = |C(\omega)|^2 G_0(\omega).$$

Важность понятия функции отклика в значительной мере определяется простотой связи между спектральными плотностями входного и выходного сигналов, поэтому при знании функции отклика легко определить автокорреляционную функцию выходного сигнала:

$$\psi_y(\tau) = \int_0^\infty |C(\omega)|^2 G_0(\omega) \cos(\omega\tau) d\omega.$$

Конкретный вид функции отклика однозначно определяется свойствами рассматриваемой системы. В качестве примера рассмотрим отклик простой RLC -цепи на внешний сигнал. Отклик такой цепи на внешнее воздействие линеен. Уравнение движения имеет вид:

$$L\ddot{q} + R\dot{q} + \frac{q}{c} = f(t),$$

здесь L - индуктивность, R - активное сопротивление, c - ёмкость цепи. Если $f(t) = f_0 \exp(-\omega t)$, то решение имеет вид:

$$q(t) = \frac{f_0 e^{-\omega t}}{L[\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega]}.$$

Здесь $\omega_0^2 = 1/Lc$, $\gamma = R/L$.

Функция отклика имеет вид:

$$C(\omega) = \frac{1}{L} \frac{1}{[\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega]}.$$

Мы ввели функцию отклика для случая, когда входной и выходной сигналы меняются по гармоническому закону, но этот результат можно обобщить и на более сложные случаи.

Рассмотрим систему, в которой входной сигнал можно представить в виде δ -функции $\delta(t)$, выходной сигнал представляет также дельта-функцию со сдвинутым аргументом $B\delta(t - \tau)$.

Фурье-образы входного и выходного сигналов:

$$Y_0(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}},$$

$$Y_1(\omega) = B \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - \tau) e^{-i\omega t} dt = B \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\omega\tau}.$$

Отсюда функция отклика у такой системы:

$$C(\omega) = B e^{-i\omega\tau}.$$

III. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

На практике мы часто сталкиваемся с процессами, протекающими с конечными скоростями. При теоретическом изучении таких неравновесных процессов возможны два принципиально разных подхода: феноменологический и микроскопический.

В первом случае задача заключается в установлении связей между макроскопическими параметрами без использования в явном виде атомно-молекулярных представлений. Установление этих связей и составляет содержание так называемой термодинамики необратимых процессов.

Второй подход предполагает дальнейшее развитие основных представлений статистической физики.

1. Термодинамика необратимых процессов

Термодинамика необратимых процессов является сравнительно молодым и быстро развивающимся разделом теоретической физики, имеющим многочисленные приложения в области теплофизических, электрофизических, химических и биологических явлений.

Разработка термодинамики необратимых процессов, которая давала бы информацию о протекании процессов во времени, пока ещё далека от завершения. Даже не ясно, будет ли создана какая-то общая теория, так как неизвестно, всегда ли параметры, необходимые для описания процессов, определяются только макроскопическими характеристиками системы.

Важным этапом развития термодинамики необратимых процессов явились поиски вариационной формулировки феноменологической теории. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты на основе аналогий с вариационными принципами теоретической механики в лагранжевой или гамильтоновых формах. Исключительная общность последних и возможность распространения их на немеханические области физики сыграли основополагающую роль в создании вариационных принципов в термодинамике необратимых процессов. Для линейной термодинамики первые вариационные принципы были сформулированы в работах Онзагера, Пригожина, Циглера, Био и Дъярмати. В целом к настоящему времени линейная термодинамика необратимых процессов достигла своего логического завершения.

Дальнейшее развитие теории связано с проблемой построения термодинамики нелинейных необратимых процессов. В этом направлении задачи и подходы к их решению в термодинамике смыкаются с задачами и подходами к решению задач в синергетике.

Общие положения термодинамики необратимых процессов

Для описания системы в неравновесном состоянии требуется вводить большее число параметров, чем для описания системы, находящейся в равновесии. Например, термически однородная система в состоянии равновесия имеет одну температуру во всех своих частях. Эта же система до установления равновесия могла определяться разными температурами в разных частях.

В дальнейшем ограничимся системами, состоящими из подсистем, которые можно описывать как близкие к равновесию. Эти подсистемы, хотя и являются малыми с макроскопической точки зрения, но содержат ещё большое число микрочастиц. Сохранение условия равновесия в малых объёмах при переходе системы во всём масштабе от равновесного состояния к неравновесному составляет основу **принципа локального равновесия**. Разумеется, не всякая неравновесная система локально равновесна, но можно утверждать, что в локальном равновесии находятся те неравновесные системы, отклонение от равновесия в которых

невелико. Скорость изменения макроскопического состояния значительно меньше скорости элементарного процесса, определяющего переход системы в состояние равновесия. В частности, для процессов теплопроводности это общее утверждение соответствует условию, что скорость макроскопического изменения температуры $|\dot{T}| \ll T/\tau$, где T - средняя температура, τ - время релаксации (установления равновесия по температуре). Аналогичное условие можно записать и для градиента температуры в системе $|\text{grad}T| \ll T/\lambda$, где λ - длина свободного пробега частицы (квазичастицы), ответственной за установление в системе теплового равновесия.

Термодинамика необратимых процессов обобщает понятия классической термодинамики и предполагает применимость к локально равновесным частям системы основного уравнения термодинамики для квазистатических процессов:

$$Td_t s = d_t u - p d_t v - \sum_{k=1}^n \mu_k d_t c_k, \quad (75)$$

а вместе с ним и всех соотношений и величин классической термодинамики. Здесь d_t - оператор полной производной по времени t ; s , u , v , c_k - удельные (на единицу массы) значения энтропии, внутренней энергии, объёма и числа частиц соответственно

$$s = \Delta S/m, \quad u = U/m, \quad v = \Delta V/m = 1/\rho, \quad c_k = m_k/m,$$

m - масса выделенной части системы.

Уравнение (75) можно рассматривать как уравнение для определения удельной энтропии s :

$$s = \varphi(u(\vec{r}, t), v(\vec{r}, t), c_k(\vec{r}, t), \mu_k(\vec{r}, t)),$$

где u , v , c_k , μ_k являются функциями координат и времени.

$\Delta S = sm = s\rho\Delta v$ есть полная энтропия выделенного объёма. Поскольку процесс всей системы связан с переходом подсистем в квазиравновесное состояние, то согласно второму началу термодинамики энтропия ΔS должна возрастать, т.е. $\Delta\dot{S} \geq 0$.

Согласно (75) и нашим допущениям термодинамику необратимых процессов можно рассматривать как полевую теорию и формулировать для неё законы сохранения. При этом целесообразно выделить два класса термодинамических систем: гомогенные и гетерогенные. В гомогенных системах все переменные, определяющие их состояние, являются непрерывными функциями пространственных координат и времени. Второй

класс включает системы, состоящие из двух или более подсистем, разделённых естественной или искусственной границей. Параметры внутри каждой подсистемы меняются непрерывно от точки к точке, а при переходе от одной подсистемы к другой меняются скачком.

Для непрерывных подсистем законы сохранения имеют вид балансных уравнений гидродинамического типа для массы, электрического заряда, импульса, внутренней энергии и т.д. При этом необходимо учитывать, что все величины в (75) отнесены на единицу массы, а уравнения баланса записываются как уравнения для плотностей соответствующих величин (на единицу объёма). Рассмотрим простой случай, когда система находится во внешнем электрическом поле с напряжённостью \vec{E} и имеется градиент температуры T . Уравнение баланса для энтропии запишется:

$$\rho d_t s = \frac{\partial \rho s}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_s = \sigma_s, \quad (76)$$

где \vec{J}_s - плотность потока энтропии, σ_s - производство энтропии на единицу объёма.

Уравнение баланса для внутренней энергии имеет вид:

$$\rho d_t u = -\text{div}(\vec{J}_Q) + \vec{j}_e \cdot \vec{E},$$

где \vec{j}_e - плотность электрического тока, J_Q - плотность потока тепла. Если считать, что в данном процессе не происходит изменение объёма, то

$$\rho d_t v = 0.$$

Если при этом не происходит никаких химических реакций, то все

$$d_t c_k = 0.$$

Подставляя полученные выражения в (75), получим

$$\rho d_t s = -\frac{1}{T} \text{div}(\vec{J}_Q) + \frac{1}{T} \vec{j}_e \cdot \vec{E}$$

или

$$\rho d_t s = -\text{div}\left(\frac{\vec{J}_Q}{T}\right) + \frac{\vec{J}_Q}{T^2} \text{grad} T + \frac{1}{T} \vec{j}_e \cdot \vec{E}.$$

Формальное сопоставление этого уравнения с (76) позволяет заключить:

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_Q}{T},$$

$$\sigma_s = \frac{\vec{J}_Q}{T^2} \text{grad} T + \frac{1}{T} \vec{j}_e \cdot \vec{E}.$$

Величины $gradT$ и \vec{E} можно трактовать как внешние силы, генерирующие производство энтропии, а $\frac{\vec{J}_Q}{T^2}$ и $\frac{1}{T}\vec{J}_e$ - соответствующие им обобщенные потоки энтропии.

В представлении обобщенных потоков J_j и обобщенных сил X_j формулу для производства энтропии можно записать в билинейной форме:

$$\sigma_s = \sum_{j=1}^m J_j(\cdot)X_j \geq 0, \quad (77)$$

где m - число сил, действующих в системе, (\cdot) - q -кратная свёртка, q - ранг тензорной величины.

Линейная термодинамика Онзагера

В условиях термодинамического равновесия все силы и потоки, а вместе с ними и производство энтропии обращаются в нуль. Поэтому при малом удалении от равновесия вполне естественно предположить линейную связь между ними:

$$J_k = \sum_{j=1}^m L_{kj}(\cdot)X_j,$$

где J_k , X_k - обобщенные потоки и силы любой тензорной валентности, L_{kj} - тензор, декартовы компоненты которого именуются кинетическими коэффициентами. Это соотношение называется линейным законом Онзагера.

Из принципа макроскопической обратимости, выражающего инвариантность уравнений Ньютона и Шредингера относительно операции обращения знака времени $t \rightarrow -t$, вытекают важные свойства L_{kj} . Если ввести в рассмотрение два типа сил: чётных (α -тип) и нечётных (β -тип) относительно изменения знака времени, то при отсутствии внешнего магнитного поля и сил Кариолиса

$$L_{kj} = L_{jk}\varepsilon_k\varepsilon_j. \quad (78)$$

При наличии магнитного поля \vec{B} или сил Кариолиса $\vec{\omega}$:

$$L_{kj}(\vec{B}) = L_{jk}(-\vec{B})\varepsilon_k\varepsilon_j,$$

$$L_{kj}(\vec{\omega}) = L_{jk}(-\vec{\omega})\varepsilon_k\varepsilon_j,$$

здесь

$$\varepsilon_k, \varepsilon_j = \begin{cases} 1, & \text{при } X_k, X_j \in \alpha, \\ -1, & \text{при } X_k, X_j \in \beta. \end{cases}$$

Эти соотношения носят название соотношений Онзагера - Каземира. Совершенство законов сохранения энергии, массы, импульса и баланса энтропии вместе с линейными уравнениями (75) и соотношениями взаимности (78) является полной и позволяет составить систему дифференциальных уравнений для переменных, характеризующих состояние системы.

В рассмотренном выше примере $J_1 = \frac{\vec{J}_Q}{T^2}$, $X_1 = gradT$, $\frac{1}{T}\vec{j}_e \cdot \vec{E}$, отсюда:

$$\frac{\vec{J}_Q}{T^2} = L_{11}gradT + L_{12}\vec{E},$$

$$\frac{\vec{j}_e}{T} = L_{21}gradT + L_{22}\vec{E}.$$

Из соотношения Онзагера - Каземира имеем $L_{12} = L_{21}$. В случае, когда действует только электрическое поле или перепад температуры из закона Ома и Фурье, имеем

$$\vec{j}_e = \sigma \vec{E}, \quad \vec{J}_Q = -\lambda gradT,$$

где σ - удельная проводимость вещества, λ - коэффициент теплопроводности. Отсюда

$$L_{22} = T\sigma, \quad L_{11} = -T^2\lambda.$$

При наличии электрического поля и градиента температур

$$\vec{J}_Q = -\lambda gradT + T^2 L_{12} \vec{E},$$

$$\vec{j}_e = T L_{12} gradT + \sigma \vec{E},$$

т.е. поток тепла вызывается не только перепадом температуры, но и электрическим полем, а электрический ток возникает не только из-за наличия электрического поля, но и за счёт градиента температур.

2. Микроскопическая теория неравновесных процессов

Основными задачами микроскопической теории неравновесных процессов являются, во-первых, нахождение уравнений, определяющих изменение функции распределения (матрицы плотности) в пространстве и во времени, и, во-вторых, установление связей между микро- и макровеличинами. Нахождение функции распределения для неравновесных состояний представляет собой более сложную задачу, чем нахождение функции распределения в равновесном состоянии.

Обозначим через $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ функцию распределения частиц по координатам и импульсам. В случае неравновесной системы f зависит как от координат \vec{r} и импульсов \vec{p} , так и от времени t . Обычно f нормируют на полное число частиц в системе N

$$\int \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{r} = N,$$

отсюда пространственная плотность числа частиц $n(\vec{r}, t)$

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.$$

Знание функции распределения позволяет легко найти все макроскопические величины

$$\psi(t) = \frac{\int \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) \psi(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{r}}{N}$$

и их плотности

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) \psi(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}}{N}.$$

В классической кинетике метод рассмотрения неравновесных процессов существенно зависит от того, является ли рассматриваемая среда "плотной" или "разреженной". Мы будем рассматривать системы, состоящие из нейтральных молекул. В этом случае между молекулами действуют короткодействующие силы. Радиус действия последних обозначим через r_0 и определим его как то расстояние между молекулами, на котором потенциальная энергия их взаимодействия становится одного порядка с их средней кинетической энергией теплового движения ($r_0 \approx (10^{-7} \div 10^{-8})$ см).

Если плотность частиц $n \geq r_0^{-3}$, то такую систему обычно называют "плотной", в этом случае частицы всё время взаимодействуют между собой.

Если $n < r_0^{-3}$, то система называется "разреженной", в этом случае можно считать, что большую часть времени частицы ведут себя как свободные и взаимодействуют лишь очень короткое время. На этом основании взаимодействие можно рассматривать как столкновение.

Рассмотрим сначала "плотные" системы.

Уравнение Смолуховского. Принцип детального равновесия

В плотных системах каждая частица взаимодействует сразу с очень большим числом соседей. Задача о нахождении функции распределения

частиц сводится к задаче о движении одной частицы в поле, создаваемом всеми остальными частицами, поэтому описание возможно только вероятностно. Для таких случайных процессов можно ввести понятие вероятности перехода из точки x фазового пространства в элемент объёма dy вблизи точки y этого пространства за время τ , если начальный момент времени перехода равен t :

$$dw = W(y, x|\tau, t)dy.$$

Очевидно, что $W(y, x|\tau, t)$ обладает свойствами

$$\int dy W(y, x|\tau, t) = 1, \quad (79)$$

$$\int W(y, x|\tau, t)f(x, t)dx = f(y, t + \tau). \quad (80)$$

Рассмотрим последовательный переход частицы из x в y через точку z за время $\tau_1 + \tau_2$, где τ_1 есть время перехода из x в z , а τ_2 - время перехода из z в y . Будем считать, что $W(y, x|\tau, t)$ зависит лишь от начального и конечного состояния, но не зависит от предыстории, такие процессы называются цепями Маркова. Тогда получаем

$$W(y, x|\tau_1 + \tau_2, t) = \int dz W(z, x|\tau_1, t)W(y, z|\tau_2, t + \tau_1). \quad (81)$$

Это соотношение называют уравнением Смолуховского.

Уравнение Ньютона и уравнение Шредингера симметричны по отношению к изменению знака времени, т.е. замене t на $-t$. Отсюда следует, что вероятности прямого и обратного перехода $x \rightarrow y$ и $y \rightarrow x$ должны быть одинаковыми, т.е.

$$W(y, x|\tau, t) = W(x, y|\tau, t).$$

Это утверждение называется **принципом детального равновесия**.

Уравнение Фоккера - Планка

Во многих физических задачах представляет интерес переход в равновесное состояние системы тяжелых частиц в результате их соударений с более лёгкими частицами, уже достигшими равновесного распределения. Плотность тяжелых частиц считается столь малой, что их столкновениями друг с другом можно пренебречь. Частным случаем подобных систем является система броуновских частиц.

Большая масса тяжелой частицы приводит к своего рода слабости её взаимодействия с лёгкими частицами: относительное изменение энергии тяжелой частицы при одном соударении с лёгкой частицей оказывается малым. Это позволяет преобразовать уравнение Смолуховского в линейное дифференциальное уравнение с удержанием производных по скорости лишь до второго порядка включительно. Получающееся кинетическое уравнение называется мономолекулярным кинетическим уравнением, или уравнением Фоккера - Планка.

Мы выведем уравнение Фоккера - Планка методом, предложенным Понтрягиным.

Введем функцию $g(x)$, интегрируемую в фазовом пространстве и удовлетворяющую граничным условиям: функция $g(x)$ и все её производные любого порядка обращаются в нуль при $|x| \rightarrow \infty$

$$g(x) \rightarrow 0, \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \rightarrow 0, \dots$$

Умножим уравнение Смолуховского (81) на $g(y)dy$ и проинтегрируем по всем значениям y :

$$\int W(y, x | \tau_1 + \tau_2, t) g(y) dy = \int \int W(z, x | \tau_1, t) W(y, z | \tau_2, t + \tau_1) g(y) dz dy.$$

В правой части этого уравнения разложим $g(y)$ в ряд Тейлора вблизи точки z :

$$g(y) = g(z) + \frac{\partial g(z)}{\partial z_i} (y_i - z_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g(z)}{\partial z_i \partial z_k} (y_i - z_i)(y_k - z_k) + \dots$$

здесь принято во внимание условие равномерной непрерывности функции $g(y)$

$$\left(\frac{\partial^n g(y)}{\partial y_i^n} \right)_{y=z} = \frac{\partial^n g(z)}{\partial z_i^n}.$$

Тогда

$$\int W(y, x | \tau_1 + \tau_2, t) g(y) dy = \int \int W(z, x | \tau_1, t) W(y, z | \tau_2, t + \tau_1) [g(z) +$$

$$+\frac{\partial g(z)}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g(z)}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) + \dots]dzdy$$

или

$$\int \{ [W(y, x|\tau_1 + \tau_2, t) - W(y, x|\tau_1, t)]g(y) - \tau_2 a_i^{\tau_2}(y, \tau_1 + t)W(y, z|\tau_1, t)\frac{\partial g(z)}{\partial z_i} + \\ + \frac{1}{2}\tau_2 b_{i,k}^{\tau_2}(y, \tau_1 + t)W(y, x|\tau_1, t)\frac{\partial^2 g(z)}{\partial z_i \partial z_k} + \dots \} dy = 0,$$

где

$$a_i^{\tau_2}(y, \tau_1 + t) = \frac{1}{\tau_2} \int (z_i - y_i)W(z, y|\tau_2, t + \tau_1)dz, \\ b_{i,k}^{\tau_2}(y, \tau_1 + t) = \frac{1}{\tau_2} \int (z_i - y_i)(z_k - y_k)W(z, y|\tau_2, t + \tau_1)dz$$

и учтено (79)

$$\int W(z, y|\tau_2, \tau_1 + t)dz = 1.$$

Шестимерный вектор $a_i^{\tau}(y, t)$ есть средняя скорость изображающей точки в фазовом пространстве за время τ в точке y и в момент времени t . Шестимерный тензор $b_{i,k}^{\tau}(y, t)$ представляет собой функцию корреляции между i -й и k -й проекциями смещения изображающей точки за время τ , отнесенную к единице времени.

Переходя к пределу $\tau_2 \rightarrow 0$ и заменяя τ_1 на τ , получим

$$\int \{ \frac{\partial W(y, x|\tau, t)}{\partial \tau} g(y) - a_i(y, \tau)W(y, x|\tau, t)\frac{\partial g}{\partial y_i} + \\ + \frac{1}{2}b_{i,k}(y, \tau + t)W(y, x|\tau, t)\frac{\partial^2 g(z)}{\partial z_i \partial z_k} + \dots \} dy = 0,$$

где

$$a_i(y, \tau + t) = \lim_{\tau_2 \rightarrow 0} a_i^{\tau_2}(y, \tau + t), \\ b_{i,k}(y, \tau + t) = \lim_{\tau_2 \rightarrow 0} b_{i,k}^{\tau_2}(y, \tau + t).$$

Учтём, что

$$\int a_i(y, \tau + t)W(y, x|\tau, t)\frac{\partial g}{\partial y_i} dy = \int a_i(y, \tau + t)W(y, x|\tau, t)g(y)dy'_i \Big|_{y_i=-\infty}^{y_i=\infty} - \\ - \int g(y)\frac{\partial [a_i(y, \tau + t)W(y, x|\tau, t)]}{\partial y_i} dy.$$

Первое слагаемое в правой части в соответствии с теоремой Гаусса представляет собой интеграл по бесконечно удалённой пятимерной поверхности, и из-за свойств функции $g(y)$ оно зануляется.

Аналогично

$$\begin{aligned}
& \sum_{i,k} \int b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t) \frac{\partial^2 g(z)}{\partial z_i \partial z_k} dy = \\
& \sum_{i,k} \int \frac{\partial g}{\partial y_k} [b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] dy'_i \Big|_{y_i=-\infty}^{y_i=\infty} - \\
& - \sum_{i,k} \int g(y) \frac{\partial}{\partial y_i} [b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] dy'_i \Big|_{y_k=-\infty}^{y_k=\infty} + \\
& + \sum_{i,k} \int g(y) \frac{\partial^2}{\partial y_k \partial y_i} [b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] dy = \\
& = \sum_{i,k} \int g(y) \frac{\partial^2}{\partial y_k \partial y_i} [b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] dy.
\end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
& \int g(y) \left\{ \frac{\partial W(y, x|\tau, t)}{\partial \tau} + \sum_i \frac{\partial}{\partial y_i} [a_i(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] - \right. \\
& \left. - \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial y_k \partial y_i} [b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] + \dots \right\} dy = 0.
\end{aligned}$$

Поскольку $g(y)$ произвольно, то

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial W(y, x|\tau, t)}{\partial \tau} + \sum_i \frac{\partial}{\partial y_i} [a_i(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial y_k \partial y_i} [b_{i,k}(y, \tau + t) W(y, x|\tau, t)] = 0. \tag{82}
\end{aligned}$$

Полученное уравнение называется уравнением Фоккера - Планка для вероятности перехода $W(y, x|\tau, t)$. Умножая полученное уравнение на $f(x, t)$ и интегрируя по x с учетом (80), получаем уравнение Фоккера - Планка для функции распределения $f(y, t + \tau)$:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f(y, t + \tau)}{\partial \tau} + \sum_i \frac{\partial}{\partial y_i} [a_i(y, \tau + t) f(y, t + \tau)] - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial y_k \partial y_i} [b_{i,k}(y, \tau + t) f(y, t + \tau)] = 0. \tag{83}
\end{aligned}$$

Поскольку начальный момент перехода t произволен, то в (82) и (83) можно положить $t = 0$.

Последнее уравнение можно переписать в форме уравнения непрерывности в фазовом пространстве:

$$\frac{\partial f(y, \tau)}{\partial \tau} + \sum_{i=1}^6 \frac{\partial j_i}{\partial y_i} = 0, \quad (84)$$

где компоненты шестимерного вектора плотности тока равны

$$j_i = a_i(y, \tau) f(y, \tau) - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial}{\partial y_k} [b_{i,k}(y, \tau) f(y, \tau)].$$

Такая запись уравнения Фоккера - Планка открывает путь к некоторым обобщениям. Будем латинскими буквами x, y, z, \dots обозначать не координаты в фазовом пространстве, а координаты трёхмерного пространства. Рассуждения, приведшие нас к уравнению Фоккера - Планка, сохраняют силу и в этом случае, и мы получаем уравнение в трёхмерном пространстве:

$$\frac{\partial f(y, t + \tau)}{\partial \tau} + \text{div} \vec{j} = 0, \quad (85)$$

где

$$\vec{j} = \vec{a}(\vec{r}, \tau) f(\vec{r}, \tau) - \frac{1}{2} \text{div} [\bar{b}(\vec{r}, \tau) f(\vec{r}, \tau)],$$

$\vec{a}(\vec{r}, \tau)$ представляет собой обычную скорость частиц, а тензор $\bar{b}(\vec{r}, \tau)$ - функцию корреляции смещения частиц в направлениях координатных осей.

Рассмотрим некоторые частные случаи использования этого уравнения.

А. Движение массивной броуновской частицы в отсутствие внешнего поля. В этом случае вследствие однородности пространства и времени плотность вероятности перехода броуновской частицы может зависеть только от расстояния между точками и не должна зависеть от выбора начального времени:

$$W(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \tau, t) = W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \tau).$$

Поэтому имеем

$$\vec{a}(\vec{r}) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|\vec{r} - \vec{r}_1|, \tau) (\vec{r} - \vec{r}_1) d\vec{r} = 0$$

в силу нечётности подынтегральной функции и

$$b_{i,k}(\vec{r}) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|\vec{r} - \vec{r}_1|, \tau) (x_i - x_{1i})(x_k - x_{1k}) d\vec{r} = b\delta_{i,k},$$

где

$$b = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|\vec{r}|, \tau) x^2 d\vec{r} = \text{const.}$$

Уравнение Фоккера - Планка принимает тогда вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} b \nabla^2 f,$$

которое с точностью до обозначений совпадает с уравнением диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f. \quad (86)$$

Отсюда вытекает соотношение Эйнштейна между коэффициентом b и коэффициентом диффузии D :

$$b = 2D.$$

Если в момент времени $t = 0$ частица находится в точке \vec{r}_0 , то решение уравнения (86) имеет вид:

$$f(\vec{r}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-1/2} e^{-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}{4D\tau}}.$$

Отсюда

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int (x - x_0)^2 f(\vec{r}, \tau) d\vec{r} = 6D\tau,$$

т.е. средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени.

Б. Равновесное распределение во внешнем поле. Если броуновская частица находится во внешнем поле, то скорость частицы $\vec{a} \neq 0$. Пренебрегая зависимостью коэффициента b от координат, что строго справедливо для однородных полей и приближенно справедливо для неоднородных полей на небольших отрезках, получим выражение для тока \vec{j} :

$$\vec{j} = \vec{a}f - \frac{1}{2}b\nabla f.$$

В равновесии $\vec{j} = 0$ и распределение частиц описывается формулой Больцмана:

$$f = f_0 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}}.$$

Подставляя это выражение в выражение для тока, получим

$$\vec{j} = (\vec{a} + \frac{b}{2kT} \nabla U(\vec{r})) f_0 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} = 0.$$

Отсюда

$$\vec{a} = -\frac{b}{2kT} \nabla U(\vec{r}) = -\frac{D}{kT} \nabla U(\vec{r}) = q\vec{F},$$

где $q = D/kT$ - подвижность частицы, $\vec{F} = -\nabla U$ - сила.

Мы получили закон Стокса для сопротивления вязкой жидкости движению частицы, согласно которому сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости.

Уравнение кинетического баланса

Установление термодинамически равновесного состояния в системе осуществляется через ряд элементарных процессов, скорости которых могут существенно различаться.

Ради простоты рассмотрим установление равновесия в системе частиц, в которой отсутствуют процессы генерации и гибели частиц в малом фазовом объёме. На этом основании можно считать, что вероятность перехода частицы из фазовой точки x в точку y за время τ с момента времени t определяется формулой:

$$W(y, x|\tau, t) = A(y, t)\delta(y - x) + \tau P(y, x, t).$$

Здесь $P(y, x, t)$ - вероятность перехода из точки x в точку y в момент времени t за единицу времени, $A(y, t)\delta(y - x)$ - вероятность "мгновенного" перехода из точки x в точку y , δ -функция учитывает, что за нулевой промежуток времени частица не может покинуть точку x .

Из условия нормировки (79) находим, что

$$A(x, t) = 1 - \tau \int P(y, x, t) dy.$$

Таким образом,

$$W(y, x|\tau, t) = [1 - \tau \int P(y, x, t) dy] \delta(y - x) + \tau P(y, x, t). \quad (87)$$

Учтём, что функция распределения $f(x, t + \tau)$ в точке x и в момент времени $t + \tau$ связана с функцией $f(y, t)$ в точке y и в момент времени t соотношением (80). Отсюда и из (79) имеем:

$$f(x, t + \tau) - f(x, t) = \int \{W(x, y|\tau, t)f(y, t) - W(y, x|\tau, t)f(x, t)\} dy.$$

Подставляя (87) в полученное выражение и переходя к пределу $\tau \rightarrow 0$, получим после простых выкладок следующее уравнение:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int \{P(x, y, t)f(y, t) - P(y, x, t)f(x, t)\} dy. \quad (88)$$

Полученное уравнение носит название уравнения кинетического баланса и легко переносится на квантовые системы заменой интегрирования по фазовому пространству суммированием по квантовомеханическим состояниям:

$$\frac{\partial \rho_i(t)}{\partial t} = \sum_j \{P_{i,j}(t)\rho_j(t) - P_{j,i}(t)\rho_i(t)\}. \quad (89)$$

Заметим, что в общем случае вероятности переходов $P(y, x, t)$, $P_{i,j}(t)$ являются функциями распределения $f(x, t)$ или числа частиц $\rho_i(t)$ в i -том состоянии, поэтому внешняя простота уравнения (88) или (89) является кажущейся. Эти уравнения представляют собой в общем случае нелинейные интегродифференциальные уравнения, точное решение которых возможно лишь в некоторых простейших случаях.

Рассмотрим в качестве примера систему атомов, находящихся в равновесии с электромагнитным излучением. Эта задача в 1916 году была рассмотрена А. Эйнштейном, который дал кинетическое доказательство формулы Планка для энергии теплового излучения.

Ради простоты будем считать, что атомы могут находиться лишь на двух уровнях с энергиями ε_i и ε_k ($\varepsilon_i > \varepsilon_k$), число атомов на этих уровнях соответственно равно N_i и N_k . Поскольку $\varepsilon_i > \varepsilon_k$, то переходы $k \rightarrow i$ происходят с поглощением излучения, а переходы $i \rightarrow k$ - с излучением электромагнитных волн. Очевидно, что переходы с поглощением должны быть пропорциональны плотности световой энергии $\rho(\nu, T)$ с частотой $h\nu = \varepsilon_i - \varepsilon_k$:

$$B_{k,i}N_k\rho(\nu, T).$$

Обратные переходы могут происходить как самопроизвольно (спонтанно), тогда скорость перехода будет

$$A_{i,k}N_i,$$

так и стимулировано (индуцировано) излучением, которое должно быть пропорционально $\rho(\nu, T)$:

$$B_{i,k}N_i\rho(\nu, T).$$

Очевидно, при равновесии

$$B_{k,i}N_k\rho(\nu, T) = A_{i,k}N_i + B_{i,k}N_i\rho(\nu, T)$$

или

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{i,k}}{B_{i,k}} / \left[\frac{N_k}{N_i} - \frac{B_{i,k}}{B_{k,i}} \right].$$

При термодинамическом равновесии

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)/kT},$$

где g_k и g_i - степени вырождения k -го и i -го уровней.

Должен иметь место принцип детального равновесия:

$$B_{i,k}g_i = B_{k,i}g_k,$$

тогда с учётом, что $\varepsilon_i - \varepsilon_k = h\nu$, получим

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{i,k}g_i}{B_{i,k}g_k} / \left[e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right].$$

В силу закона Вина

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

имеем

$$\frac{A_{i,k}g_i}{B_{i,k}g_k} = A\nu^3.$$

Тогда

$$\rho(\nu, T) = A\nu^3 / \left[e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right].$$

При $h\nu \ll kT$ полученное выражение должно переходить в формулу Релея - Джинса:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2,$$

и мы получаем известную формулу Планка:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (90)$$

Кинетическое уравнение Больцмана

Перейдём к изучению второго предельного случая в теории кинетических явлений - случая разреженных газов. Вновь введем в рассмотрение функцию распределения разреженных газов. В рамках классической механики функция распределения зависит от канонических переменных \vec{r} и \vec{p} частиц. Состояние частицы газа в шестимерном фазовом пространстве определяется одной точкой, а изменение состояния этой частицы,

её движение может трактоваться как движение отображающей точки в шестимерном пространстве по некоторой траектории, причём траектории точек не должны пересекаться. В противном случае это бы означало, что при одних силах и начальных условиях возможны по крайней мере два разных пути развития системы, а это противоречит законам классической механики. Таким образом, формальное движение изображающих точек можно рассматривать как течение некоторой "несжимаемой жидкости".

Если бы столкновения частиц газа между собой и с какими-то другими частицами отсутствовали, то плотность изображающих точек (функция распределения) от времени не зависела бы:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (f \cdot \dot{x}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (f \cdot \dot{p}_i) \right] = 0. \quad (91)$$

Столкновения молекул между собой и с другими молекулами приводят к скачкообразному изменению импульсов и, следовательно, к скачкообразному перемещению изображающей точки в фазовом пространстве. В этом приближении изображающие точки "гибнут" в одних частях фазового пространства и "рождаются" в других точках фазового пространства. Это значит, что учёт мгновенных столкновений вынуждает нас ввести в правой части уравнения непрерывности (91) источники и стоки.

Таким образом, уравнение для $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ принимает вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (f \cdot \dot{x}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (f \cdot \dot{p}_i) \right] = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}},$$

где $q_{\text{ист}}$ и $q_{\text{ст}}$ - число частиц в единичном элементе фазового пространства, рождающихся и исчезающих в единицу времени.

Пусть $W(\vec{p}, \vec{p}_1) d\vec{p}_1$ - вероятность за единицу времени рассеяться частице с импульсом, лежащим в интервале от \vec{p}_1 до $\vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, и приобрести импульс \vec{p} . В принципе вероятность $W(\vec{p}, \vec{p}_1)$ может зависеть от \vec{r} и t . Если частицы подчиняются статистике Ферми, то полное число этих частиц с импульсом \vec{p} , нарождающихся за единицу времени в результате столкновений, определится из выражения:

$$q_{\text{ист}} = \int W(\vec{p}, \vec{p}_1) f(\vec{p}_1, \vec{r}, t) (1 - f(\vec{p}, \vec{r}, t)) d\vec{p}_1,$$

где интегрирование ведётся по всем значениям импульса \vec{p}_1 состояний, из которых может перейти частица в результате столкновения.

С другой стороны, число частиц с импульсом \vec{p} , уходящих в состояния с импульсом, лежащим в интервале от \vec{p}_1 до $\vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, в единицу времени за счёт рассеяния, равно

$$q_{\text{ст}} = \int W(\vec{p}_1, \vec{p}) f(\vec{p}, \vec{r}, t) (1 - f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)) d\vec{p}_1,$$

где интегрирование также ведётся по всем значениям импульса \vec{p}_1 состояний, в которые может перейти частица в результате столкновения.

В итоге мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & - \sum_{i=1}^6 \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (f \cdot \dot{x}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (f \cdot \dot{p}_i) \right] + \\ & + \int \{ W(\vec{p}, \vec{p}_1) f(\vec{p}_1, \vec{r}, t) (1 - f(\vec{p}, \vec{r}, t)) - W(\vec{p}_1, \vec{p}) f(\vec{p}, \vec{r}, t) (1 - f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)) \} d\vec{p}_1, \end{aligned}$$

или в векторной форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & -(\vec{v} \cdot \nabla_r f) - (\vec{F} \cdot \nabla_p f) + \\ & + \int \{ W(\vec{p}, \vec{p}_1) f(\vec{p}_1, \vec{r}, t) (1 - f(\vec{p}, \vec{r}, t)) - \\ & - W(\vec{p}_1, \vec{p}) f(\vec{p}, \vec{r}, t) (1 - f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)) \} d\vec{p}_1. \end{aligned} \quad (92)$$

Это уравнение называется кинетическим уравнением Больцмана. В общем случае вероятности перехода $W(\vec{p}|\vec{p}_1)$ зависят от неизвестной функции $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$, поэтому кинетическое уравнение Больцмана (92) является нелинейным интегродифференциальным уравнением. Для его решения необходимо знать силу \vec{F} и вероятность перехода $W(\vec{p}|\vec{p}_1)$.

Если частицы несут электрический заряд q и на них действуют однородные постоянные электрическое \vec{E} и магнитное \vec{H} поля, то сила

$$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}[\vec{v} \times \vec{H}],$$

где c - скорость света.

Выражение для вероятности перехода $W(\vec{p}|\vec{p}_1)$ определяется рассматриваемой системой и исследуемым процессом.

Так называемый *полевой член*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{пол}} = -(\vec{v} \cdot \nabla_r f) - (\vec{F} \cdot \nabla_p f)$$

определяет скорость изменения функции распределения f в результате непрерывного движения частицы в фазовом пространстве, а член *столкновений*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \int \{W(\vec{p}, \vec{p}_1)f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)(1 - f(\vec{p}, \vec{r}, t)) - \\ - W(\vec{p}_1, \vec{p})f(\vec{p}, \vec{r}, t)(1 - f(\vec{p}_1, \vec{r}, t))\} d\vec{p}_1$$

определяет скорость изменения f в результате столкновений частиц.

Согласно принципу детального равновесия при равновесии число частиц, приходящих в состояние с импульсом \vec{p} из состояния с импульсом \vec{p}_1 , равно числу уходящих из состояния с импульсом \vec{p} в состояние с импульсом \vec{p}_1 :

$$W(\vec{p}, \vec{p}_1)f_0(\vec{p}_1, \vec{r})(1 - f_0(\vec{p}, \vec{r})) = W(\vec{p}_1, \vec{p})f_0(\vec{p}, \vec{r})(1 - f_0(\vec{p}_1, \vec{r})).$$

Используя явный вид для равновесной функции распределения Ферми - Дирака:

$$f_0(\vec{p}, \vec{r}) = \left[e^{\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) - \mu}{kT}} + 1 \right]^{-1},$$

получаем

$$\frac{W(\vec{p}, \vec{p}_1)}{W(\vec{p}_1, \vec{p})} = \exp \left(\frac{\varepsilon(\vec{p}_1, \vec{r}) - \varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{kT} \right).$$

Отсюда видно, что при $\varepsilon(\vec{p}_1, \vec{r}) > \varepsilon(\vec{p}, \vec{r})$ имеем $W(\vec{p}, \vec{p}_1) > W(\vec{p}_1, \vec{p})$, т.е. рассеяние $\vec{p} \rightarrow \vec{p}_1$ с увеличением энергии менее вероятно, чем с уменьшением её. Меньшая вероятность ухода частиц из состояний с малой энергией в состояния с большей энергией компенсируется большей их заселённостью, что обеспечивает детальное равновесие.

В теории твёрдого тела часто имеем дело с упругим рассеянием, т.е.

$$\varepsilon(\vec{p}_1, \vec{r}) = \varepsilon(\vec{p}, \vec{r})$$

и

$$W(\vec{p}|\vec{p}_1) = W_0(p, \theta)\delta(p - p_1),$$

где $\delta(p - p_1)$ учитывает, что при рассеянии абсолютная величина импульса сохраняется $p = p_1$, θ - угол между направлениями импульсов \vec{p} и \vec{p}_1 .

Можно ожидать, что при малых отклонениях от равновесия (когда имеет место условие $|f - f_0| \leq f_0$) вероятность перехода W одна и та же как в равновесном, так и в неравновесном состоянии и не зависит от внешних полей и градиента температуры. В этом случае

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & -(\vec{v} \cdot \nabla_r f) - (\vec{F} \cdot \nabla_p f) + \\ & + 2\pi \int_0^\pi \{W_0(p, \theta)(f(\vec{p}_1, \vec{r}, t) - f(\vec{p}, \vec{r}, t))p^2 \sin(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (93)$$

Решение кинетического уравнения (93) для стационарного случая можно представить в виде

$$f = f_0 + f_1,$$

где $f_0 \equiv f_0(\varepsilon(p, \vec{r}))$ - равновесная функция, а $f_1(\vec{p})$ - неравновесная добавка, подлежащая определению. Поскольку интегралы по всем значениям импульсов от f и от F_0 должны совпадать, а f_0 - чётная функция по импульсу, то $f_1(\vec{p})$ должна быть нечётной функцией \vec{p} . Кроме того, $f_1(\vec{p})$ должна быть пропорциональна электрическому полю и градиенту температуры, так как эти силы приводят к отклонению от равновесного распределения частиц в \vec{p} -пространстве.

Подставляя выражение для f в (93), получим

$$(\vec{v} \cdot \nabla_r f) + (\vec{F} \cdot \nabla_p f) = -f_1(\vec{p})/\tau(p), \quad (94)$$

где введено обозначение:

$$\frac{1}{\tau(p)} = 2\pi \int_0^\pi W_0(p, \theta)[1 - f_1(\vec{p}_1)/f_1(\vec{p})]p^2 d\theta.$$

Величина $\tau(p)$ носит название *времени релаксации*, смысл которого можно выяснить следующим образом. Допустим, что отсутствует внешнее поле $\vec{F} = 0$ и нет градиента температуры $\nabla_r T = 0$. Если система частиц выведена из положения равновесия и с момента времени $t = 0$ предоставлена сама себе, то согласно (93) она будет переходить в равновесное состояние, неравновесная функция f будет стремиться к равновесной f_0 по закону:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{f(\vec{p}, t) - f_0(p)}{\tau(p)} = 0.$$

Решение этого уравнения даёт закон изменения неравновесной функции:

$$(f - f_0) = (f - f_0)_{t=0} \exp(-t/\tau).$$

Отсюда следует, что время релаксации τ совпадает со временем, при котором отклонение неравновесной функции от равновесной уменьшается в e раз.

Таким образом, введением понятия времени релаксации нелинейное интегродифференциальное уравнение (92) формально сводится к линейному дифференциальному уравнению (94) для неравновесной функции распределения. Однако в общем случае это кажущееся упрощение, в действительности в правую часть под знаком интеграла входит отношение двух значений неизвестной функции f_1 . Поэтому на самом деле уравнение остаётся линейным интегродифференциальным, допускающим упрощения в том случае, когда отношение $f_1(\vec{p}_1)/f_1(\vec{p})$ не зависит ни от типа, ни от величины возмущения, вызывающего отклонение функции распределения от равновесной.

Литература

Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 423 с.

Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.

Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.

Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981. 351 с.

Керзон Хуанг. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.

Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.

Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. 128 с.

Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем, М.: Изд-во МГУ, 1987. 559 с.

Оглавление

I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ	3
1. Введение	3
Чистые и смешанные ансамбли	6
Уравнение движения для матрицы плотности	8
2. Основы квантовой статистической физики равновесных состояний	9
Микроканонический ансамбль	9
Канонический ансамбль	11
Большой канонический ансамбль	12
3. Идеальные квантовые газы	12
Микроканонический ансамбль	13
Связь с термодинамикой	17
Идеальные газы. Большой канонический ансамбль	20
4. Простейшие системы свободных ферми-частиц	22
Свободный электронный газ в металлах	22
Свободный электронный газ в магнитном поле.	
Эффект де Гааза - ван Альфена	29
Теория звёзд "белых карликов"	34
5. Простейшие системы свободных бозе-частиц	39
Фотоны	40
Фононы	42
Ротоны	44
Конденсация Бозе - Эйнштейна	46
6. Парастатистика	49
II. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ	50
1. Введение	50
2. Вычисление квадратичных флуктуаций по методу Гиббса ..	52
Теория голубого цвета неба	56
Флуктуация показаний пружинных весов	58
3. Квазитермодинамическая теория флуктуаций	59

Изолированная система	59
Замкнутая система	61
4. Броуновское движение	63
Автокорреляционная функция	66
Теорема Винера - Хинчина	68
Функция отклика	70
III. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	72
1. Термодинамика необратимых процессов	72
Общие положения термодинамики необратимых процессов	73
Линейная термодинамика Онзагера	76
2. . Микроскопическая теория неравновесных процессов	77
Уравнение Смолуховского. Принцип детального равновесия.	79
Уравнение Фоккера - Планка	80
Уравнение кинетического баланса	85
Кинетическое уравнение Больцмана	87

Кузнецов Владимир Степанович

Квантовая статистическая физика и основы физической кинетики

Редактор, корректор В.Н. Чулкова

Лицензия ЛР N 020319 от 30.12.96.

Подписано в печать 25.12.2000. Формат 60х84/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,34. Уч.-изд. л. 5,0.

Тираж 200 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен редакционно-издательским отделом
Ярославского государственного университета
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

Отпечатано на ризографе ЯрГУ