

КОРОТКІ ЛЕКЦІЇ
ІЗ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

В.В. Поживатенко

2018

ЗМІСТ

1	Короткі відомості з термодинаміки	5
1.1	Робота	5
1.2	Внутрішня енергія	6
1.3	Кількість теплоти	7
1.4	Начала термодинаміки	7
1.4.1	Перше начало	7
1.4.2	Друге начало	9
1.4.3	Об'єднання першого і другого начал	12
1.4.4	Третє начало	13
1.5	Термодинамічні потенціали	13
1.5.1	Внутрішня енергія	14
1.5.2	Вільна енергія	15
1.5.3	Ентальпія	16
1.5.4	Термодинамічний потенціал Гіббса	16
2	Короткі відомості з теорії ймовірностей і статистики	17
2.1	Ймовірність	17
2.2	Основні принципи статистики	19
3	Основні уявлення статистичного підходу	21
3.1	Опис руху класичної системи	21
3.2	Фазовий простір	22
3.2.1	Γ -простір	22
3.2.2	μ -простір	23
3.3	Теорема Ліувілля	24
3.4	Опис стану квантової системи	26
3.5	Фазовий об'єм і кількість мікростанів	27
3.5.1	Класична система	27
3.5.2	Квантова система	28
3.5.3	Кількість квантових станів	28

4	Статистичні розподіли	31
4.1	Мікроканонічний розподіл	31
4.1.1	Статистична ентропія	32
4.1.2	Термічна рівновага	34
4.1.3	Механічна рівновага	35
4.1.4	Хімічна рівновага	35
4.1.5	Відповідність статистичних і термодинамічних величин	36
4.1.6	Термодинамічна ймовірність	38
4.1.7	Статистичний зміст ентропії	39
4.2	Канонічний розподіл	39
4.2.1	Виведення формули канонічного розподілу	39
4.2.2	Виведення канонічного розподілу з мікроканонічного розподілу для більшої системи	41
4.2.3	Виведення канонічного розподілу з принципу максимуму ентропії	42
4.2.4	Термодинамічний зміст параметрів канонічного розподілу	46
4.3	Великий канонічний розподіл	49
4.3.1	Квазізамкнена система	49
4.3.2	Опис великого канонічного розподілу з канонічного розподілу	49
4.3.3	Виведення великого канонічного розподілу з принципу максимуму ентропії	50
4.3.4	Виведення великого канонічного розподілу з мікроканонічного розподілу	51
4.3.5	Зміст термодинамічного потенціалу Ω	52
5	Газ	55
5.1	Ідеальний газ	55
5.1.1	Зв'язок термодинамічних потенціалів із статистичної сумою	55
5.1.2	Статистичний метод обчислення внутрішньої енергії	57
5.1.3	Статистична сума ідеального газу	58
5.1.4	Термодинамічні потенціали ідеального газу	60
5.1.5	Виведення термодинамічних потенціалів ідеального газу через хімічний потенціал	61
5.1.6	Виведення рівняння Гіббса - Гельмгольца з умови нормування канонічного розподілу	62

5.1.7	Розподіл Максвелла – Больцмана	63
5.2	Неідеальний газ	66
5.3	Електричні і магнітні властивості газів	67
5.3.1	Орієнтаційна поляризація дипольних газів	67
5.3.2	Парамагнітний газ в магнітному полі	69
5.4	Квантовий газ	72
6	Рівняння стану	73
6.1	Газ	74
6.1.1	Ідеальний газ	74
6.1.2	Реальний газ	74
6.1.3	Конфігураційний інтеграл	76
6.2	Рідина	77
6.2.1	Калоричне рівняння стану	77
6.2.2	Термічне рівняння стану	79
6.3	Тверде тіло	81
7	Статистичний зміст начал	87
7.1	Виведення з умови нормування I та II начал	87
7.2	Виведення другого начала	90
7.3	Виведення третього начала	91
7.4	Рівнорозподіл енергії	92
7.4.1	Класична теорія теплоємності	93
8	Квантова теорія теплоємності газу	95
8.1	Обчислення статистичної суми за станами однієї молекули	95
8.2	Поділ теплоємності на складові	96
8.3	Поступальний рух	98
8.4	Коливальний рух	98
8.5	Обертальний рух	100
9	Квантові розподіли	103
9.1	Розподіл Фермі–Дірака	103
9.1.1	Виведення статистичного розподілу Фермі–Дірака з великого канонічного розподілу	103
9.1.2	Виведення статистичного розподілу Фермі–Дірака з принципу максимуму ентропії	104
9.1.3	Ентропія системи ферміонів	106

9.2	Розподіл Бозе–Айнштайна	108
9.2.1	Виведення статистичного розподілу Бозе–Айнштайна з великого канонічного розподілу	108
9.2.2	Виведення статистичного розподілу Бозе–Айнштайна з принципу максимуму ентропії	108
9.2.3	Ентропія системи бозонів	110
9.2.4	Начала термодинаміки для квантових систем	111
9.2.5	Фотонний газ	113
9.2.6	Бозе-конденсат	114
10	Конденсовані тіла	117
10.1	Тверді тіла	117
10.1.1	Формула Айнштайна	117
10.1.2	Формула Дебая	118
10.1.3	Метали	123
10.1.4	Вироджений фермі-газ у металах	123
10.1.5	Низькі температури	125
10.1.6	Напівпровідники	129
10.1.7	Розчини заміщення	138
10.1.8	Розчини проникнення	148
10.2	Квантова рідина	155
10.2.1	Вільні електрони	155
10.2.2	Надплинність	157
10.3	Надпровідність	162
10.3.1	Гамільтоніан Бардіна–Купера–Шріффера	162
10.3.2	Оператор взаємодії	163
10.3.3	Квазічастинки	165
10.3.4	Термодинаміка надпровідника	167
10.3.5	Надпровідний стан	169
10.3.6	Теплоємність надпровідника	173
11	Фазові переходи	177
11.1	Класифікація фазових переходів	177
11.2	Фазові переходи першого роду	178
11.3	Фазові переходи другого роду	179
11.3.1	Рівняння Еренфеста	179
11.3.2	Фазові переходи другого роду ферромагнетик – парамагнетик	180

11.3.3	Фазові переходи другого роду в розчинах заміщення	183
11.3.4	Фазовий перехід в надпровідний стан	187
12	Флуктуації	189
12.1	Загальний підхід	189
12.2	Флуктуація енергії	190
12.3	Флуктуації термодинамічних величин	191
12.3.1	Часткові випадки	193
12.4	Флуктуація об'єму при фіксованому тиску	196
A	Математичні основи термодинаміки	199
A.1	Похідні	199
A.2	Форма Пфаффа	200
A.3	Перетворення Лежандра	201
A.4	Якобіани	202
B	Спеціальні функції і їх застосування	203
B.1	Γ -функція	203
B.2	Об'єм n -вимірної кулі	204
C	Інтеграли	205
C.1	Диференціювання інтеграла за параметром	205
C.2	Інтеграл Пуассона	206
C.3	Інтеграл від добутку експоненти та поліному	207
C.4	Інтеграли I_{\pm}, L_n, K_n	208
C.5	Інтеграл M_n	211
D	Комбінаторика	213
D.1	Статистика Фермі–Дірака	213
D.2	Статистика Бозе–Айнштейна	213
D.3	Статистика Максвелла–Больцмана	214
E	Вторинне квантування	217
E.1	Основи методу	217
E.2	Найважливіші оператори в представленні вторинного квантування	218
E.3	Бозони	219
E.4	Ферміони	222
E.5	Гамільтоніан системи взаємодіючих частинок	224

Розділ 1

Короткі відомості з термодинаміки

1.1 Робота

В цьому розділі введемо позначення для відомих з термодинаміки величин і розглянемо зв'язки між ними для порівняння в подальшому із статистичним підходом. Термодинамічна система може здійснювати різні види робіт, але вираз для роботи A у всіх випадках має однакову структуру і може бути записаний як сума цих робіт

$$dA = \sum_i A_i da_i \quad (1.1)$$

тут A_i – узагальнена сила, що діє на систему, а a_i – узагальнена координата, що спряжена з цією узагальненою силою. Як приклад, якщо ми маємо просту систему, єдиним видом роботи якої є робота, що пов'язана зі зміною об'єму системи V , то спряженою силою є тиск p і для роботи маємо

$$dA = pdV. \quad (1.2)$$

Термодинамічну систему, що здійснює крім роботи розширення інші види роботи будемо називати складною системою.

Зручно відрізнити роботу розширення від усіх інших типів робіт W :

$$dA = pdV + dW. \quad (1.3)$$

Позначимо в цьому випадку узагальнені сили, що не збігаються з тиском через W_i , узагальнені координати через w_i :

$$dW = \sum_i W_i dw_i. \quad (1.4)$$

Тоді можемо переписати загальний вираз для роботи як

$$dA = pdV + \sum_i W_i dw_i. \quad (1.5)$$

Якщо робота, що виконана над системою переводить її з початкового стану 1 в кінцевий стан 2, то інтегруючи знаходимо її, наприклад для простої системи, як

$$A = \int_1^2 pdV. \quad (1.6)$$

Ця величина залежить від виду функції $p(V)$, та умов, у яких вона здійснюється.

З математичного аналізу відомо, що інтеграл від повного диференціалу не залежить від форми кривої між початковим і кінцевим станом, а дорівнює різниці значень функції, у загальному випадку, багатьох змінних $\int_1^2 dF = F(1) - F(2)$. Диференціал функції багатьох змінних $F(x_1, x_2, \dots)$ виражається у вигляді

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots \quad (1.7)$$

Для того, щоб вираз $f_1(x_1, x_2, \dots) + f_2(x_1, x_2, \dots) + \dots$ був повним диференціалом деякої функції $F(x_1, x_2, \dots)$, необхідно, щоб функції f_1, f_2, \dots були частинними похідними цієї функції за відповідними змінними. Це приводить до форм Пфаффа, які обговорюються у Додатку А.2.

Елементарна робота не є повним диференціалом, так як залежить від шляху від початкового стану 1 до кінцевого стану 2. Такі функції називають функціями процесу.

1.2 Внутрішня енергія

Внутрішня енергія системи U – це кінетична і потенціальна енергія всієї сукупності частинок, що складає дану систему. Ця енергія не включає в себе кінетичну енергію руху всієї системи і потенціальну енергію всієї системи в зовнішніх полях.

На відміну від роботи внутрішня енергія є повним диференціалом, тобто є функцією стану (див. п. 1.4.1).

1.3 Кількість теплоти

Якщо дві системи з різною температурою не є ізольованими і приведені в контакт одна з однією, то між ними здійснюється теплообмін. Система з більш високою температурою, охолоджуючись, віддає деяку кількість теплоти системі з більш низькою температурою, яка при цьому нагрівається. Через деякий час температури зрівнюються, і теплообмін припиниться. Це твердження іноді називають нульовим началом термодинаміки.

Кількість теплоти, що необхідна для нагрівання тіла пропорційна масі цього тіла і різниці кінцевої і початкової температури. Вводимо коефіцієнт пропорційності c , який називають питомою теплоємністю речовини, і записуємо формулу для кількості теплоти у вигляді

$$\Delta Q = cm(T_2 - T_1). \quad (1.8)$$

Теплоємність є функцією процесу, тобто вона різниться в залежності від характеру проведення процесу, наприклад, при постійному тиску, або об'ємі, або якимось інакше.

1.4 Начала термодинаміки

1.4.1 Перше начало

Перше начало термодинаміки допускає декілька формулювань, що мають один і той самий загальний фізичний зміст, який зводиться до форми закону збереження і перетворення енергії. Наведемо два з них:

1. Неможливо побудувати таку періодично діючу машину, яка давала би корисну роботу без витрати енергії ззовні (такий пристрій називають вічним двигуном першого роду).

2. Внутрішня енергія ізольованої системи є величина постійна.

Нехай в деякому процесі системі передано кількість теплоти ΔQ . Частина цього тепла може піти на нагрівання системи, частина з загальної теплоти може піти на зміну агрегатного стану речовини та інші процеси. В цілому загальна сума одержаної системою теплоти йде на зміну внутрішньої енергії системи. Однак, частина цієї теплоти може перетворюватися на роботу системи над зовнішніми тілами, наприклад роботу збільшення об'єму або змінення поверхні і т.д. При всіх цих процесах справджується закон збереження енергії, тобто має місце баланс одержаної системою теплоти, зміни внутрішньої енергії і виконаної нею роботи.

Якщо одержана системою теплота є ΔQ , сума всіх змін внутрішньої енергії дорівнює ΔU , а суму всіх видів виконаної системою роботи запишемо як $\sum_i A_i \Delta a_i$, то маємо рівняння балансу

$$\Delta Q = \Delta U + \sum_i A_i \Delta a_i. \quad (1.9)$$

Перейдемо в цьому рівнянні до нескінченно малих величин. Згадаємо, що кількість теплоти і робота не являються повними диференціалами. Щодо внутрішньої енергії, то спираючись на друге формулювання першого начала проведемо наступні міркування.

Нехай одному і тому ж стану системи відповідають два різних значення внутрішньої енергії U_1 і U_2 . Тобто можна відібрати від системи частину енергії і при цьому ніяких змін у системі не відбудеться. Але таке джерело енергії дозволить побудувати вічний двигун першого роду. Це суперечить першому началу термодинаміки, отже, вихідне припущення є хибним, тобто внутрішня енергія є однозначною функцією стану і тоді маємо

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1. \quad (1.10)$$

Таким чином, враховуючи цю інформацію запишемо рівняння першого начала термодинаміки у вигляді

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.11)$$

Для квазірівноважних процесів формулу (1.11) можна записати у більш докладному вигляді в повних диференціалах. Представимо роботу як будь-яку з форм Пфаффа (1.1) – (1.5). Наприклад, для простої системи маємо

$$dQ = dU + pdV \quad (1.12)$$

або більш загально

$$dQ = dU + \sum_i A_i da_i \quad (1.13)$$

чи

$$dQ = dU + pdV + \sum_i W_i dw_i. \quad (1.14)$$

1.4.2 Друге начало

Друге начало термодинаміки теж може бути подано в декількох еквівалентних формулювань. Наведемо спочатку два з них:

1. Теплоота сама по собі не може переходити від тіла менш нагрітого до тіла більш нагрітого без жодних змін в цих тілах або в оточуючому середовищі.

2. Неможливо побудувати таку періодично діючу машину, яка би безперервно здійснювала роботу за рахунок теплооти, що виділяється системою при охолодженні, причому інших змін в цій системі або в оточуючому її середовищі не відбувалося би (такий пристрій називають вічним двигуном другого роду).

Теорема Карно. З усіх періодично діючих теплових машин, що мають однакові температури нагрівачів і холодильників, найбільший коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) мають оборотні машини. При цьому к.к.д. оборотних машин, що працюють за циклом Карно (дві ізотерми і дві адіабати), дорівнюють один одному і не залежать від конструкції машини.

Позначимо к.к.д. оборотної машини через η , а необоротної машини через η' . Нехай оборотна і необоротна машини, що працюють за циклом Карно, який складається з двох ізотерм і двох адіабат, беруть від нагрівача однакову кількість теплооти Q_1 . Кількість теплооти, що віддається холодильнику оборотною машиною позначимо через Q_2 , а необоротною Q'_2 . Тоді

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad \eta' = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (1.15)$$

Для оборотної машини Карно $\eta = \eta'$.

На підставі теореми Карно к.к.д. всіх оборотних машин, у яких холодильники і нагрівачі мають однакові температури, рівні і не залежать ні від природи робочих тіл, ні від конструкції машин. Якщо відомий к.к.д. хоча б однієї оборотної машини, то відомий к.к.д. всіх оборотних машин, у яких нагрівачі і холодильники мають такі ж температури. Відоме к.к.д. циклу Карно для ідеального газу виражається формулою

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.16)$$

де T_1 і T_2 – абсолютні температури нагрівача і холодильника.

Порівнюючи к.к.д. необоротної машини Карно η' із к.к.д. відповідної оборотної машини η , в усіх випадках одержуємо $\eta' < \eta$. Тепер з (1.15) і (1.16) запишемо

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.17)$$

Це співвідношення – кількісне формулювання другого начала термодинаміки машини з одним нагрівачем і одним холодильником.

Для оборотної машини маємо

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.18)$$

У загальному випадку великої кількості нагрівачів і холодильників, перетворюючи (1.18) послідовно як

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}, \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (1.19)$$

Уявляючи багато тіл, що працюють кожне зі своїм циклом, і вважаючи, що тепло отримуване системою, вважається додатним, а віддане – від'ємним і враховуючи ці знаки, одержимо

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.20)$$

При переході до нескінченно малих величин знаходимо нерівність Клаузіуса

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.21)$$

Вираз (1.21) дає кількісне формулювання второго начала термодинаміки у загальному випадку для довільного замкненого циклу. Інтеграл в цьому виразі дорівнює нулеві у випадку оборотного процесу.

Розглянемо це твердження більш детально. Припустимо, що ми проводимо квазістатичний процес зі стану 1 в стан 2, а потім зі стану 2 в стан 1. Квазістатичний процес є оберненим в тому сенсі, що його можна проводити у протилежному напрямку. При цьому система буде проходити через ті ж самі рівноважні стани, що і у прямому процесі і тоді $(\delta Q)_{21} = -(\delta Q)_{12}$, де індексами позначені прямий і обернений напрямки процесу. Тоді для квазістатичного процесу нерівність Клаузіуса перейде у рівність

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.22)$$

Тепер розглянемо квазістатичний процес при якому шляхи 12 і 21 відрізняються один від одного. Будемо вважати, що один з них йде по шляху A (прямий процес) і обертається по шляху B . Об'єднаємо ці процеси в один квазістатичний круговий процес $1A2B1$. Застосуємо до нього рівність Клаузіуса:

$$\int_{1A2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2B1} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (1.23)$$

або

$$\int_{1A2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1B2} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (1.24)$$

чи

$$\int_{1A2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1B2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.25)$$

Величину Q/T називають приведеною кількістю теплоти, а $\delta Q/T$ - елементарна приведена кількість теплоти. З формули (1.25) робимо висновок, що приведена кількість теплоти, що квазістатично одержана системою, не залежить від шляху переходу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи. Так як інтеграл при цьому береться по довільному замкненому шляху, то підінтегральний вираз – повний диференціал деякої функції. Тому сама ця функція – функція стану. Цю функцію називають ентропією S :

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.26)$$

Розглянемо тепер перехід системи з рівноважного стану 1 у рівноважний стан 2, що відбувається необоротно (позначимо його літерою A). Потім система повертається із стану 2 в початковий стан 1 квазістатично по іншому шляху B . Із нерівності Клаузіуса маємо

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_{1A2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2A1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.27)$$

Так як процес B – квазістатичний, то

$$\int_{2A1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2. \quad (1.28)$$

Тому нерівність Клаузіуса приймає вигляд

$$S_2 - S_1 \geq \int \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.29)$$

де T – температура навколишнього середовища, при якій воно віддає системі теплоту δQ .

Якщо система адіабатично ізольована, то $\delta Q = 0$, і інтеграл в (1.29) обертається в нуль, Тоді

$$S_2 \geq S_1. \quad (1.30)$$

Таким чином, ентропія адіабатично ізольованої системи не може спада-ти; вона або зростає, або залишається постійною. Це дозволяє формулювати друге начало як закон зростання ентропії. Ентропія може зростати в адіабатично ізольованій системі поки не досягне свого максимального значення. Досягнення максимуму ентропії відбувається у рівноважному стані, що визначає принцип максимуму ентропії.

Загальний вираз для другого начала термодинаміки для замкненої системи записується у вигляді

$$TdS \geq dQ, \quad (1.31)$$

якщо в системі не відбуваються необоротні процеси цей вираз обертається в рівність

$$dQ = TdS \quad (1.32)$$

1.4.3 Об'єднання першого і другого начал

Тепер можемо записати об'єднану форму першого і другого начал термодинаміки як

$$TdS \geq dU + dA. \quad (1.33)$$

Для простої системи:

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (1.34)$$

Для складної системи:

$$TdS \geq dU + \sum_i A_i da_i. \quad (1.35)$$

Також при різних видах роботи маємо

$$TdS \geq dU + pdV + dW, \quad (1.36)$$

із зазначенням відповідних видів робіт записуємо як

$$TdS \geq dU + pdV + \sum_i W_i dw_i \quad (1.37)$$

Якщо процеси в системі відбуваються оборотним чином замість нерівностей приходимо до рівностей, а саме

$$TdS = dU + dA, \quad (1.38)$$

для простої системи:

$$TdS = dU + pdV, \quad (1.39)$$

для складної системи:

$$TdS = dU + \sum_i A_i da_i, \quad (1.40)$$

із поділом на роботу змінення об'єму системи та інших робіт:

$$TdS = dU + pdV + dW, \quad (1.41)$$

із вказанням типів інших робіт:

$$TdS = dU + pdV + \sum_i W_i dw_i \quad (1.42)$$

1.4.4 Третє начало

Принцип Нернста. Ентропія будь-якої рівноважної термодинамічної системи при $T = 0$ є величина стала, що не залежить ні від яких змінних параметрів

$$S_0 = const \quad \text{при } T = 0. \quad (1.43)$$

Часто використовують твердження

$$S_0 = 0 \quad \text{при } T = 0, \quad (1.44)$$

що називається постулатом Планка. В класичній статистиці ентропія визначається лише з точністю до довільної адитивної сталої, тому таке твердження можна вільно використовувати лише для розгляду систем в квантовій статистиці.

Також часто використовують таку форму цього начала:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0, \quad (1.45)$$

де x – будь-який термодинамічний параметр.

1.5 Термодинамічні потенціали

Гіббс запропонував метод термодинамічних функцій (потенціалів). Аналітичний вираз будь-якої термодинамічної функції через незалежні параметри системи дозволяє визначити в явній формі всі термодинамічні величини системи, що вивчається. Для кожного термодинамічного потенціалу треба використовувати його власні змінні, які фіксуються, а

еволюція системи до рівноважного стану в цих умовах йде так, щоб значення потенціалу стало мінімальним. Всі нерівноважні змінні тоді набувають певних значень, що однозначно виражаються через власні значення термодинамічного потенціалу. Всі термодинамічні функції адитивні, тобто значення їх для системи, що складається з декількох незалежних частин, дорівнює сумі значень цих функцій для окремих частин, якщо знехтувати внеском поверхні розділу. Диференціали термодинамічних функцій є повними диференціалами, тобто самі термодинамічні функції є функціями стану.

Об'єднаний вираз першого і другого начал для простої системи (1.39) містить п'ять величин T , S , U , p , V . Для визначення рівноважного стану простої системи досить двох незалежних параметрів. В рівнянні (1.39) п'ять параметрів, тому треба додати ще два рівняння для складання системи рівнянь, з якої можна знаходити три залежні параметри. Гіббс запропонував додавати співвідношення між параметрами або функціями стану, що впливає з властивостей системи або задачі, що розглядається. Це рівняння буде містити нову функцію, яка називається термодинамічною функцією (потенціалом).

Таких функцій, взагалі, багато, так як це може бути будь-яка функція стану, якщо її можна визначити як незалежну функцію параметрів стану. Але з усіх можливих обирають так звані характеристичні функції. Ці функції мають наступну властивість. При належно обраних параметрах стану, наприклад, якщо це будуть x і y , частинні похідні характеристичної функції за параметрами x і y дорівнюють тому чи іншому параметру стану. Завдяки цьому ці похідні одержують найбільш простий вираз і ясний фізичний зміст. Термодинамічний потенціал має екстремальне значення в стані рівноваги, що характеризується заданими значеннями x та y .

Розглянемо безпосередньо функції, що запропоновані Гіббсом.

1.5.1 Внутрішня енергія

У випадку простої системи внутрішня енергія записується як

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.46)$$

Звідси випливає, що $U = U(S, V)$. Тобто найбільш доцільно внутрішню енергію розглядати як функцію параметрів S і V . Запишемо повний диференціал функції $U(S, V)$ у вигляді форми Пфаффа від цих змінних:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (1.47)$$

Порівнюючи цей вираз із (1.46) і знаходимо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (1.48)$$

З формули (1.34) одержуємо співвідношення

$$dU + pdV - TdS \leq 0. \quad (1.49)$$

Якщо зміни об'єму і ентропії системи дорівнюють нулеві, тобто ці величини фіксовано, то з (1.49) одержимо $dU \leq 0$, тобто в рівноважному стані внутрішня енергія набуває свого мінімуму, а при необоротних процесах її змінення менше нуля і відбуваються вони в напрямі зменшення внутрішньої енергії.

1.5.2 Вільна енергія

Решту термодинамічних потенціалів можна знаходити користуючись перетворенням Лежандра (Додаток А.3).

Будемо виходити з рівняння (1.46). Віднімемо диференціал $d(TS)$:

$$dU - d(TS) = d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV. \quad (1.50)$$

В цій формулі з'явився новий повний диференціал функції

$$F = U - TS, \quad (1.51)$$

яка називається вільною енергією і якщо записати її у вигляді форми Пфаффа

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.52)$$

і потім порівняти з записом формули (1.50) у вигляді

$$dF = -SdT - pdV, \quad (1.53)$$

то одержимо

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (1.54)$$

Якщо об'єм і температура фіксовані, то вільна енергія теж досягає мінімуму в рівноважних системах, а взагалі $dF \leq 0$.

1.5.3 Ентальпія

Запишемо вираз

$$\begin{aligned} dU + d(pV) &= d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = \\ &= TdS + Vdp, \end{aligned} \quad (1.55)$$

в якому з'являється повний диференціал функції

$$H = U + pV, \quad (1.56)$$

що називається ентальпією, тобто

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1.57)$$

Отже, H є функцією S і p . Запишемо форму Пфаффа:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp. \quad (1.58)$$

Порівнюємо цей вираз з (1.57) і одержуємо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (1.59)$$

При фіксованих ентропії і тиску одержимо $dH \leq 0$, тобто в рівноважній системі має місце умова мінімуму ентальпії.

1.5.4 Термодинамічний потенціал Гіббса

Тепер розглянемо вираз, що об'єднує два попередніх

$$\begin{aligned} dU - d(TS - pV) &= d(U - TS + pV) = \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp = \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned} \quad (1.60)$$

Функцію

$$G = U - TS + pV \quad (1.61)$$

називають термодинамічним потенціалом Гіббса. Її повний диференціал також можна записати у вигляді форми Пфаффа

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.62)$$

Далі знаходимо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (1.63)$$

Умова мінімуму в рівноважній системі буде виконуватись, якщо зафіксувати тиск і об'єм. Тоді маємо $dG \leq 0$.

Розділ 2

Короткі відомості з теорії ймовірностей і статистики

2.1 Ймовірність

Якщо подія відбувається n_i разів з повної кількості випробувань N , то ймовірність визначається як границя відношення кількості сприятливих подій n_i до повної кількості подій N при умові, що кількість випробувань прямує до нескінченності. Запишемо ймовірність події як

$$W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}. \quad (2.1)$$

Якщо випадкова величина змінюється з часом, то визначимо ймовірність як

$$W_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}, \quad (2.2)$$

де Δt – час перебування системи в даному стані, а T – повний час спостереження.

Ймовірність $dW(x)$ – того, що випадкова величина може приймати значення від x до $x + dx$ залежить від самого значення x , тобто є деякою функцією $f(x)$, а також пропорційна ширині інтервалу значень dx :

$$dW(x) = f(x)dx. \quad (2.3)$$

Функція $f(x)$ називається функцією розподілу ймовірності.

З визначення ймовірності (2.1) випливає, що

$$0 \leq W \leq 1, \quad (2.4)$$

так як $0 \leq n_i \leq N$.

22 РОЗДІЛ 2. КОРОТКІ ВІДОМОСТІ З ТЕОРІЇ ЙМОВІРНОСТЕЙ І СТАТИСТИКИ

Для безперервної випадкової величини ймовірність того, що вона приймає одно із значень в інтервалі від x_1 до x_2 дорівнює

$$W = \int_{x_1}^{x_2} dW(x). \quad (2.5)$$

Умова нормування для ймовірності дискретних випадкових величин:

$$\sum_i W_i = 1. \quad (2.6)$$

Для безперервної випадкової величини, що приймає значення в інтервалі від a до b умова нормування має вигляд

$$\int_a^b dW(x) = \int_a^b f(x)dx = 1, \quad (2.7)$$

а якщо випадкова величина приймає значення в нескінченному інтервалі, то умова нормування –

$$\int_{-\infty}^{\infty} dW(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1. \quad (2.8)$$

Для деякої величини f середня по ансамблю є

$$\langle f \rangle_a = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} f_i, \quad (2.9)$$

де N_s – кількість систем в ансамблі. Ймовірність знаходження частинки в j -ій комірці

$$\mathcal{P}_j = \frac{N_{sj}}{N_a}, \quad (2.10)$$

де N_{sj} – кількість систем ансамблю у яких частинка знаходиться в j -ій комірці. Більш формально строго ймовірність визначається, якщо спрямувати границю кількості частинок до нескінченності. Якщо сгрупувати члени, які відносяться до однієї і той же самої комірки у різних системах ансамблю, то

$$\langle f \rangle_a = \frac{1}{N_s} \sum_{j=1}^N N_{sj} f_j = \sum_{j=1}^N \mathcal{P}_j f_j, \quad (2.11)$$

де N – кількість комірок у кожній системі статистичного ансамблю.

Середня за часом:

$$\langle f \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt. \quad (2.12)$$

Введемо аналогічну ймовірність знаходження системи в комірці

$$\tilde{\mathcal{P}}_j = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_j}{T}, \quad (2.13)$$

де T_j – час знаходження частинки в j -ій комірці, T – загальний час спостереження. Перегрупуємо члени:

$$\langle f \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j f_j = \sum_{j=1}^N \tilde{\mathcal{P}}_j f_j. \quad (2.14)$$

Ергодична гіпотеза стверджує, що

$$\mathcal{P}_j = \tilde{\mathcal{P}}_j \quad (2.15)$$

або

$$\langle f \rangle_a = \langle f \rangle_t, \quad (2.16)$$

тобто середнє по ансамблю дорівнює середньому за часом.

2.2 Основні принципи статистики

Середня величина

$$\bar{F} = \int F(x) f(x) dx \quad (2.17)$$

характеризує знайдені експериментальні значення фізичної величини F .

Мірою середнього відхилення F від \bar{F} обирають величину

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{(F - \bar{F})^2} = \overline{F^2} - \bar{F}^2, \quad (2.18)$$

яку називають середньоквадратичною флуктуацією величини F .

Для системи з N незалежних частин і адитивної величини F

$$F = \sum_{i=1}^N F_k, \quad (2.19)$$

24 РОЗДІЛ 2. КОРОТКІ ВІДОМОСТІ З ТЕОРІЇ ЙМОВІРНОСТЕЙ І СТАТИСТИКИ

$$\Delta F = \sum_{i=1}^N \Delta F_i \quad (2.20)$$

Середньоквадратична флуктуація

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^N \Delta F_i \right)^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\Delta F_i \Delta F_j}. \quad (2.21)$$

Окремі частини системи незалежні (якщо відсутні далекосяжні кореляції) і тому

$$\overline{\Delta F_i \Delta F_j} = \overline{\Delta F_i} \cdot \overline{\Delta F_j} = \begin{cases} 0, & \text{якщо } i \neq j \\ \overline{(\Delta F_i)^2}, & \text{якщо } i = j. \end{cases} \quad (2.22)$$

З-за однаковості макроскопічних властивостей окремих частин системи

$$\overline{(\Delta F)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta F_i)^2} = N \cdot \overline{(\Delta F_i)^2}, \quad (2.23)$$

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^N \bar{F}_i = N \cdot \bar{F}_i. \quad (2.24)$$

Також введемо відносну флуктуацію

$$\delta_F = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\bar{F}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F_i)^2}}}{\bar{F}_i}. \quad (2.25)$$

Розділ 3

Основні уявлення статистичного підходу

3.1 Опис руху класичної системи

Рівняння руху частинки або системи частинок у формалізмі Лагранжа класичної механіки мають вигляд

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (3.1)$$

Функція Лагранжа \mathcal{L} залежить від узагальнених координат q_i , узагальнених швидкостей $\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}$ і часу t . Через f позначена кількість ступенів вільності системи. Вираз (3.1) називають рівняннями Лагранжа, які складають систему з f звичайних диференціальних рівнянь. При інтегруванні цієї системи треба додавати до неї початкові значення узагальнених координат і швидкостей, щоб знайти $2f$ сталих інтегрування.

Розв'язання системи f рівнянь, де f дуже велике число (порядку сталої Авогадро N_A) на даний час неможливо. Навіть знаходження і введення, наприклад, в пам'ять комп'ютера $2f$ початкових значень технічно надскладна задача.

В статистичній фізиці більш зручним є формалізм Гамільтона. Введемо функцію Гамільтона

$$\mathcal{H}(q, p, t) = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q, \dot{q}, t), \quad (3.2)$$

що приводить до

$$\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{K}(q, p) + \mathcal{U}(q). \quad (3.3)$$

У формалізмі Гамільтона канонічні змінні q_i і $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$ розглядаються як незалежні величини. Тоді маємо $2f$ диференціальних рівнянь першого порядку, що називаються канонічними рівняннями або рівняннями Гамільтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (3.4)$$

Якщо функція Гамільтона явно не залежить від часу, то

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{H}}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Таким чином, повна енергія системи зберігається.

3.2 Фазовий простір

3.2.1 Γ -простір

Під фазовим простором або Γ -простором системи з f ступенями вільності вважають абстрактний $2f$ -вимірний простір, осі якого відповідають f узагальненим координатам q_i і f спряженим до них імпульсам p_i . Суттєво відмітити, по-перше, що одиниці на осях фазового простору можуть мати різну розмірність, по-друге, часто дуже велику вимірність цього простору, тому важко уявити цей простір геометрично, але така конструкція зручна в статистичному підході. Стан системи зображується у фазовому просторі однією точкою. При русі системи ця точка описує в $2f$ -вимірному просторі криву (фазову траєкторію). Якщо система замкнена і консервативна, то для неї існує інтеграл енергії (тобто енергія зберігається) і фазова траєкторія лежить на гіперповерхні $(2f - 1)$ -го виміру.

Елементарний об'єм Γ -простору дорівнює

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f = dq dp. \quad (3.6)$$

В статистичній фізиці розглядаються системи, що складаються з дуже великої кількості частинок. Для обґрунтування методів статистичної фізики розглядають сукупність великого числа K тотожних систем. Таку сукупність називають ансамблем. Будь-якому ансамблю в Γ -просторі відповідає N фазових точок, а при еволюції системи – K траєкторій.

Зручно також розглядати одну систему, що складається з N частинок. У тривимірному просторі кожна з частинок має три компоненти координати і три компоненти імпульсу. Усього будемо мати $6N$ змінних. Введемо їх наступним чином $q_1 = x_1, q_2 = x_2, \dots, q_{3N} = x_{3N}, p_1 = x_{3N+1}, p_2 = x_{3N+2}, \dots, p_{3N} = x_{6N}$ і тоді $dq_i = dx_i, dp_i = dx_{3N+i}$. Якщо система знаходиться в певному мікростані, то вона зображується певною точкою фазового простору. Ймовірність того, що система буде знаходитись в елементі фазового об'єму $dx_1 dx_2 \dots dx_{6N}$ фазового простору має вигляд

$$dW(x_1, x_2, \dots, x_{6N}) = w(x_1, x_2, \dots, x_{6N}) dx_1 dx_2 \dots dx_{6N}. \quad (3.7)$$

Тут $w(x_1, x_2, \dots, x_{6N})$ – густина ймовірності або функція розподілу системи в $6N$ -вимірному фазовому просторі. При скороченому запису всю сукупність величин x_1, x_2, \dots, x_{6N} позначають одним символом x , а добуток $dx_1 dx_2 \dots dx_{6N}$ – через $(dx)^{6N}$. Тоді

$$dW(x) = w(x)(dx)^{6N}, \quad (3.8)$$

де $dW(x)$ – ймовірність того, що система знаходиться в елементарному фазовому об'ємі $(dx)^{6N}$. Ймовірність того, що система буде знаходитись у деякому об'ємі фазового простору Γ буде

$$W(\Gamma) = \int_{\Gamma} dW(x) = \int_{\Gamma} w(x)(dx)^{6N}. \quad (3.9)$$

Функція розподілу ймовірностей для точок фазового простору або розподілу мікростанів у фазовому просторі $w(x)$ повинна задовільняти умові нормування:

$$\int_{\Gamma \rightarrow \infty} w(x)(dx)^{6N} = 1. \quad (3.10)$$

Фазові траєкторії в Γ -просторі не можуть перетинатися або дотикатися. Якщо так би відбувалося, то механічна система, що знаходиться у визначеному стані, могла б далі рухатись по-різному, що суперечить принципу механічної детермінованості (тобто однозначності розв'язків рівнянь Гамільтона).

Постулат рівноймовірності: Всі розподіли частинок по мікростанам рівноможливі, іншими словами, усі мікростани рівноймовірні.

3.2.2 μ -простір

Під μ -простором вважають фазовий простір однієї частинки. Наприклад, для частинки з трьома ступенями вільності маємо 6-вимірний μ -простір. Для ідеального газу точкових частинок в тривимірному просторі

маємо три координати і три спряжених імпульси однієї частинки. Стан системи, що складається з однієї частинки визначається однією точкою в цьому μ -просторі. Стан газу з N частинок зображується в μ -просторі N фазовими точками.

3.3 Теорема Ліувілля

Оберемо в якій-небудь момент часу об'єм фазового простору $d\Omega_1$; в ньому міститься $\rho_1 d\Omega_1$ систем ансамблю. Через деякий час ці системи перейдуть в об'єм $d\Omega_2$, де густина розподілу буде ρ_2 . Тоді

$$\rho_1 d\Omega_1 = \rho_2 d\Omega_2. \quad (3.11)$$

Це нагадує процеси втікання і витікання рідин в гідродинаміці. Аналогія з гідродинамікою дозволяє провести наступні міркування.

Виокремимо в такій рідині нерухомий елемент у вигляді паралелепіпеду зі сторонами dx , dy і dz . Нехай в цей об'єм простору втікає рідина через межі, що знаходяться ближче до обраного початку координат, і витікає потім через інші грані. Тоді у напрямку осі x в елемент втікає кількість рідини за час dt , що дорівнює $\rho \dot{x}_i dt dy dz$, де ρ – густина рідини. Через іншу паралельну грань уздовж осі x витікає кількість рідини за цей же час:

$$\left[\rho \dot{x}_i + \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} \right] dt dy dz, \quad (3.12)$$

де вже враховано змінення величин ρ і \dot{x}_i на шляху dx_i

Різниця між кількістю точок, що втікають і витікають складає $\frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i}$ і дорівнює зміні кількості точок усередині обраного об'єму внаслідок їх руху уздовж одного напрямку x_i в одиницю часу.

У фазовому просторі є $6N$ незалежних напрямків і через кожний з них можуть втікати і витікати точки фазового простору. Тому повна зміна кількості точок в елементі фазового простору за одиницю часу буде визначатися їх сумою:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i} = 0. \quad (3.13)$$

Цей вираз для тривимірного випадку буде добре відомим рівнянням безперервності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (3.14)$$

Запишемо рівняння (1.11) через узагальнені координати і імпульси:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (3.15)$$

Тут перші два члени складають повну похідну від ρ по часу, тому запишемо (3.13) як

$$\frac{d\rho}{dt} + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (3.16)$$

Далі скористаємося тим, що ми маємо гамільтонову систему. Координати і імпульси виражається через функцію Гамільтона. Підставляємо рівняння (3.4) в (3.14) і одержуємо

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (3.17)$$

Іншими словами, для ансамблю, що описується рівняннями Гамільтона, густина кількості фазових точок не змінюється при своєму русі уздовж фазової траєкторії, тобто елементи фазового об'єму переміщуються як нестислива рідина.

Теорему Ліувілля тоді виражаємо рівнянням $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Наслідок теореми Ліувілля: елементарний об'єм у фазовому просторі переміщується з плином часу, але залишається постійним за величиною, хоча форма його може змінюватися, тобто

$$(dx)_0^{6N} = (dx)_t^{6N} \quad (3.18)$$

Рівність фазових об'ємів в початковий момент часу і в будь-який інший момент часу t записуємо як

$$\int_{V_0} dp_0 dq_0 = \int_{V_t} dp_t dq_t. \quad (3.19)$$

Перетворення кратних інтегралів

$$\int_{V_t} dp_t dq_t = \int_{V_0} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} dp_0 dq_0 \quad (3.20)$$

відбувається за допомогою якобіана перетворення $\frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)}$. Користуючись властивостями якобіанів (Додаток А.4) знайдемо похідну за часом

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \frac{\partial(\dot{p}, q)}{\partial(p_0, q_0)} + \frac{\partial(p, \dot{q})}{\partial(p_0, q_0)}. \quad (3.21)$$

Тоді

$$\frac{\partial(p, \dot{q})}{\partial(p_0, q_0)} = \frac{\partial(p, \dot{q})}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial(\dot{p}, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \frac{\partial(\dot{p}, q)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} \quad (3.23)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \left(\frac{\partial \dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} \right) \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)}. \quad (3.24)$$

Враховуючи рівняння руху (3.4), з яких випливає

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} = - \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \quad (3.25)$$

або

$$\left(\frac{\partial \dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} \right) = 0, \quad (3.26)$$

і значить

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = 0. \quad (3.27)$$

Тобто якобіан стала величина, яка в початковий момент часу дорівнювала одиниці і значить завжди будемо мати

$$\frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = 1, \quad (3.28)$$

що також доводить теорему Ліувілля.

3.4 Опис стану квантової системи

В нерелятивістському наближенні квантової механіки система описується хвильовою функцією $\psi(q, t)$. Хвильова функція задовільняє рівняння Шрьодінгера

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (3.29)$$

де \hat{H} – гамільтоніан системи. Якщо \hat{H} явно не залежить від часу, то система може знаходитися у стаціонарному стані. Тоді $\psi(q, t) = \psi(q)e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t}$ і, підставляючи в (3.27), приходимо до стаціонарного рівняння Шрьодінгера

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi, \quad (3.30)$$

де ε – власне значення енергії.

3.5 Фазовий об'єм і кількість мікростанів

3.5.1 Класична система

Об'єм g фазового простору однієї частинки, що вільно рухається в об'ємі V фізичного простору і має енергію в інтервалі $[0, \varepsilon_0]$, дорівнює

$$g = \int dg = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (3.31)$$

Положення частинки в просторі ніяк не пов'язане з її імпульсом, тому інтегруємо по просторовим і імпульсним змінним незалежно:

$$g = \int_V dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = V \int dp_x dp_y dp_z. \quad (3.32)$$

Згадаємо зв'язок між енергією і імпульсом

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.33)$$

Для знаходження меж зміни проекцій імпульсів врахуємо, що якщо $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$, то $0 \leq p \leq p_0$, де $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$. Тому маємо:

$$-p_0 \leq p_x \leq p_0, \quad -p_0 \leq p_y \leq p_0, \quad -p_0 \leq p_z \leq p_0 \quad (3.34)$$

У будь-який момент

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2. \quad (3.35)$$

Дозволені мікростани частинки заповнюють в підпросторі імпульсів кулю радіусом p_0 , об'єм якої

$$\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi}{3} p_0^3. \quad (3.36)$$

Для фазового об'єму одержимо вираз

$$g = \frac{4\pi}{3} V (2m\varepsilon_0)^{3/2}. \quad (3.37)$$

Звідки випливає, що всім мікростанам частинки з енергіями в інтервалі $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ відповідає фазовий об'єм

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.38)$$

3.5.2 Квантова система

Відома з квантової механіки задача про частинку в прямокутному ящику, на яку не діє будь-яке поле після розв'язання рівняння Шрьодінгера приводить до виразу для можливих рівнів енергії цієї частинки:

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (3.39)$$

де a – довжина ребра ящика, n_1 , n_2 і n_3 – квантові числа, що визначають енергію і стан частинки. При великих значеннях квантових чисел вираз (3.37) можна розглядати як неперервну функцію від n_1 , n_2 і n_3 . Визначимо кількість квантових станів частинки в інтервалі $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$. введемо величину $n_0^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$. Тоді

$$n_0 = \left(\frac{2ma^2\varepsilon_0}{\pi^2\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (3.40)$$

Кожній точці з цілими значеннями n_1 , n_2 і n_3 відповідає один стан. ($1 \leq n_i \leq n_0$, $i = 1, 2, 3$). Тобто такі точки знаходяться лише у першому октанті у межах сфери радіуса n_0 . Кількість цих точок при достатньо великому значенні n_0 буде дуже близькою до величини об'єму частини кулі, що знаходиться в першому октанті. Звідси, кількість станів дорівнює

$$\zeta = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n_0^3 = \frac{V(2m\varepsilon_0)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3}; \quad V = a^3. \quad (3.41)$$

Для фазового об'єму одержимо

$$d\zeta = \frac{\partial\zeta}{\partial\varepsilon} d\varepsilon = \frac{mV}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon = 4\pi \frac{mV}{h^3} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.42)$$

Тобто класичний і квантовий об'єми пов'язані співвідношенням

$$d\zeta = \frac{dg}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{dg}{h^3}. \quad (3.43)$$

3.5.3 Кількість квантових станів

Формулу (3.41) легко узагальнити для систем, що мають f ступенів вільності. Кількість квантових станів $d\Omega$, що відповідає елементу об'єму фазового простору $d\Gamma$, визначається у квазікласичному наближенні співвідношенням

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}, \quad (3.44)$$

де

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f. \quad (3.45)$$

Для макроскопічних систем $\Delta\Gamma \approx (2\pi\hbar)^f = h^f$. Для поступального руху одноатомного газу

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{d\Gamma}{h^{3N}} \quad (3.46)$$

і

$$\Omega = \frac{\Gamma}{h^{3N}}. \quad (3.47)$$

Множником $N!$ врахуємо тотожність частинок, яка зменшує кількість станів. Тоді $\Omega = \frac{\Gamma}{h^{3N}N!}$. З врахуванням спінових станів $\Omega = \frac{\Gamma}{h^{3N}N!}(2s+1)$. Для ферміонів зі спіном $s = \frac{1}{2}$ маємо $\Omega = \frac{2\Gamma}{h^{3N}N!}$.

Розділ 4

Статистичні розподіли

4.1 Мікроканонічний розподіл

Стан системи зображується точкою у фазовому просторі. З часом він описує деяку фазову траєкторію. Якщо уявити, що цей рух відбувається з постійною енергією, як це відбувається в ізольованих системах в термодинаміці, то фазова траєкторія належить відповідній гіперповерхні визначеної енергії у фазовому просторі. Таким чином, розподіл має вигляд δ -функції.

Знайдемо вигляд функції $w(x)$ ізольованої системи. Енергія системи дорівнює її середній енергії, тобто

$$E = \bar{H} = \bar{E}(T). \quad (4.1)$$

Але будь-яка середня величина

$$\bar{F} = \int_{\Gamma} F(x)w(x)(dx)^{6N} = f(\bar{E}) \quad (4.2)$$

також повинна бути функцією енергії або температури. Тому функція розподілу $w(x)$ може бути вибрана у вигляді $w(H(x))$, де через x позначені усі $6N$ змінних.

У якості функції, що задовільняє умові постійності енергії ізольованої системи беремо δ -функцію. Запишемо її наступним чином

$$w(x) = \delta(E(x) - E_0). \quad (4.3)$$

Тобто система може мати лише такі мікростани x , щоб її механічна енергія E дорівнювала постійній E_0 . Всі ці стани займають деякий об'єм

$\Gamma_0(E)$ у фазовому просторі, який входить в умову нормування цієї функції розподілу. Тому цей розподіл записується як

$$w(x) = \frac{\delta(E(x) - E_0)}{\Gamma_0(E)}. \quad (4.4)$$

Знайдена функція розподілу задовільняє вимогу $E = E_0$. Дійсно,

$$\bar{E} = \int_{\Gamma} E(x)w(x)(dx)^{6N} = \int_{\Gamma_0(E)} E(x) \frac{\delta(E(x) - E_0)}{\Gamma_0(E)} (dx)^{6N} = E_0. \quad (4.5)$$

Будь-яка середня величина для прийнятого розподілу (4.3) буде визначатися співвідношенням:

$$\bar{F} = \int_{\Gamma_0} F(x)w(x)(dx)^{6N} = F(E_0). \quad (4.6)$$

Знайдена функція розподілу для ізольованої системи називається мікромканончним розподілом.

Якщо енергія лише приблизно постійна (реальні фізичні системи ізольовані лише приблизно) і лежить в деякому інтервалі, то розподіл набуває вигляду

$$\rho = \begin{cases} \text{const}, & \text{якщо } E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \\ 0, & \text{в інших випадках} \end{cases} \quad (4.7)$$

Так як $dw = \rho dq dp = \rho d\Gamma$, то маємо $w = \int \rho d\Gamma = \rho \int d\Gamma = \rho \Delta\Gamma$. Тобто ймовірність знайти систему в деякому об'ємі фазового простору пропорційна величині цього об'єму, що відповідає цьому інтервалу енергій.

4.1.1 Статистична ентропія

Розглянемо функцію об'єму фазового простору $\Delta\Gamma$

$$\sigma \equiv \ln \Delta\Gamma,$$

яку будемо називати статистичною ентропією. Такий вигляд функції забезпечує адитивність цієї величини. Об'єм фазового простору зазвичай дуже великий для систем, що включають багато частинок, тому величина, що оперує порядком фазового об'єму більш зручна. Системи великої кількості частинок характеризуються декількома макроскопічними параметрами, тому є сенс говорити про мікростани, що відповідають цим

величинам. Велика кількість мікростанів з точки зору макроопису системи можуть не відрізнятися один від одного. Одному макростану може відповідати дуже багато мікростанів.

Також, вимоги розмірності більш доречно задовільнити або додаванням відповідної константи, або безпосередньо під знаком логарифму шукати співвідношення однорозмірних величин, наприклад, відношення до якого-небудь визначеного об'єму. З принципу невизначеності (1.46) $\Delta\Gamma = (\Delta q \Delta p)^f \geq h^f$. Введемо $W = \frac{\Delta\Gamma}{h^f}$ і запишемо вираз для ентропії

$$S \equiv \ln \frac{\Delta\Gamma}{h^f} = \ln W \quad (4.8)$$

Статистична ентропія σ , що залежить від об'єму фазового простору, таким чином може залежити від будь-яких термодинамічних величин, що впливають або пов'язані з $\Delta\Gamma$. У першу чергу, враховуючи як побудовано фазовий простір, треба враховувати залежність від енергії. З серед інших величин, що також впливають на $\Delta\Gamma$ далі розглядаємо лише об'єм і кількість частинок, що теж безпосередньо мають відношення до будови фазового простору, а також допоможуть встановити зв'язок даної теоретичної конструкції з термодинамікою:

$$\sigma = \sigma(E, V, N) \quad (4.9)$$

Запишемо (як в термодинаміці) для цієї величини формулу Пфаффа

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (4.10)$$

Величина σ статистично відповідає кількості загалом можливих мікростанів в даній системі. Це дуже велике, але обмежене число. Кожному макростану відповідає деяка кількість мікростанів, що приводять до певних значень макропараметрів. Шукаємо макростан, якому відповідає найбільша кількість мікростанів. Ця величина обмежена, тому що загальна кількість мікростанів системи обмежена, а вона є лише її частиною. Оскільки такий макростан існує, то його існування визначає екстремальні (максимум) властивості статистичної ентропії

$$d\sigma = 0 \quad (4.11)$$

Зрозуміло, що такому мікростану відповідає найбільша величина $\Delta\Gamma$. Статистична ентропія – екстенсивна величина. Загалом статистична ентропія складається з суми статистичних ентропій усіх макростанів. Для простоти розгляду далі поділяємо замкнену систему лише на дві частини.

4.1.2 Термічна рівновага

Статистична ентропія замкненої системи, що складається з двох підсистем, які можуть обмінюватися лише внутрішніми енергіями, є

$$\sigma = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2). \quad (4.12)$$

Тоді $d\sigma = d\sigma_1 + d\sigma_2$. При досягненні екстремума (максимуму) цієї величини $d\sigma = 0$ і $d\sigma_1 = -d\sigma_2$. Якщо об'єм і кількість частинок не змінюються $dV_1 = dV_2 = 0$, $dN_1 = dN_2 = 0$, то

$$d\sigma_1 = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} dE_1 \quad d\sigma_2 = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} dE_2 \quad (4.13)$$

і маємо

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} dE_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} dE_2 = 0 \quad (4.14)$$

Так як загальна енергія системи, що ізольована, $E = E_1 + E_2$ зберігається, то $dE_1 + dE_2 = 0$. Підставимо в (4.14)

$$\left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} \right] dE_1 = 0 \quad (4.15)$$

тобто

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} \quad (4.16)$$

Введемо позначення

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{\theta} \quad (4.17)$$

Часто вводять також позначення $\frac{1}{\theta} = \beta$. З рівності (4.16) випливає, що при досягненні максимуму статистичної ентропії

$$\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} = 0, \quad (4.18)$$

що приводить до $\theta_1 = \theta_2$.

Цю величину можна пов'язувати з температурою. Наприклад, якщо $\theta_2 > \theta_1$, тоді

$$\left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) dE_1 > 0. \quad (4.19)$$

Так як в цьому випадку $\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} > 0$, то повинно бути $dE_1 > 0$, а тому $dE_2 < 0$, тобто відбувається обмін енергією між підсистемами (перехід тепла від підсистеми 2 до підсистеми 1) з різними температурами.

4.1.3 Механічна рівновага

Припустимо, що не змінюється лише кількість частинок в підсистемах $dN_1 = dN_2 = 0$. Тоді форма Пфаффа для статистичної ентропії приводить до величини її змінення

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)_{E,N} dV_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)_{E,N} dV_2 + \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial E_1}\right)_{V,N} dE_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial E_2}\right)_{V,N} dE_2 \quad (4.20)$$

Якщо в системі встановилася теплова рівновага, то два останніх доданки компенсують один одного і маємо

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)_{E,N} dV_1 + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)_{E,N} dV_2 = 0 \quad (4.21)$$

Так як $V = V_1 + V_2$ і $dV_1 + dV_2 = 0$, то

$$\left[\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial V_1}\right)_{E,N} - \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial V_2}\right)_{E,N} \right] dV_1 = 0 \quad (4.22)$$

Введемо позначення

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{\pi}{\theta} \quad (4.23)$$

і будемо вважати π статистичним тиском. Для підсистем, що знаходяться в термічній рівновазі $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ тоді одержимо умову механічної рівноваги $\frac{1}{\theta}(\pi_1 - \pi_2)dV_1 = 0$, або $\pi_1 = \pi_2$. Припустимо, що $\pi_1 > \pi_2$. Тоді

$$\frac{1}{\theta}(\pi_1 - \pi_2)dV_1 > 0. \quad (4.24)$$

Тобто $dV_1 > 0$. Значить, об'єм підсистеми з більшим π буде і далі збільшуватись.

4.1.4 Хімічна рівновага

Розглянемо систему при умові обміном частинками між підсистемами. Загальна кількість частинок незмінна $N_1 + N_2 = N$. Тоді при умові максимальної статистичної ентропії маємо

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)_{E,V} + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\right)_{E,V} dN_2 = 0 \quad (4.25)$$

і з $dN_1 + dN_2 = 0$ одержуємо

$$\left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} \right] dN_1 = 0 \quad (4.26)$$

Введемо позначення для величини

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mathcal{M}}{\theta}, \quad (4.27)$$

\mathcal{M} - статистичний хімічний потенціал. З рівняння (4.26) одержуємо

$$-\frac{\mathcal{M}_1}{\theta_1} + \frac{\mathcal{M}_2}{\theta_2} = 0 \quad (4.28)$$

При термічній рівновазі $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ приходимо до умови $\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}_2$. Якщо будемо мати, наприклад, $\mathcal{M}_2 > \mathcal{M}_1$, то з (4.26) витікає $\frac{1}{\theta} (\mathcal{M}_2 - \mathcal{M}_1) dN_1 > 0$ і тому $dN_1 > 0$. Тобто частинки будуть перетікати з системи 2 в систему 1.

В результаті одержано умови

$$\theta_1 = \theta_2, \quad (4.29)$$

$$\pi_1 = \pi_2, \quad (4.30)$$

$$\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}_2, \quad (4.31)$$

що відповідають в термодинаміці термічній, механічній і хімічній рівновагам і разом визначають термодинамічну рівновагу.

4.1.5 Відповідність статистичних і термодинамічних величин

Форма Пфаффа в статистичному представленні

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} dE + \frac{\pi}{\theta} dV - \frac{1}{\theta} \mathcal{M} dN \quad (4.32)$$

Нехай $dN = 0$, тоді

$$dE = \theta d\sigma - \pi dV, \quad (4.33)$$

що нагадує об'єднану форму першого і другого начал термодинаміки, якщо вважати $E = U$, де U - внутрішня енергія, а $\pi = p$, тобто статистичний тиск співпадає з термодинамічним тиском. Але не можна отожднювати статистичну ентропію з термодинамічною. Бачимо лише, що $\theta d\sigma = T dS$.

Об'єм фазового простору

$$\Delta\Gamma = \int dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \int dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \dots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} \quad (4.34)$$

Інтегрування за звичайними координатами, що характеризують місце знаходження молекули, приводить до об'єму системи для кожної з N частинок.

$$\Delta\Gamma = V^N \Delta\Gamma(p) \quad (4.35)$$

$\Delta\Gamma(p)$ – фазовий об'єм в просторі імпульсів. $\Delta\Gamma(p)$ є функцією імпульсів і тим самим кінетичної енергії. Калоричне рівняння стану ідеального газу стверджує, що його енергія не залежить від об'єму.

$$\sigma = N \ln V + \ln \Delta\Gamma(p) \quad (4.36)$$

З рівняння (4.36) маємо

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{N}{V}, \quad (4.37)$$

а з визначення статистичного тиску

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{\theta}, \quad (4.38)$$

Об'єднуючи ці дві рівності

$$pV = N\theta. \quad (4.39)$$

Термічне рівняння стану ідеального газу $pV = NkT$. Порівнюємо і приходимо до

$$\theta = kT, \quad (4.40)$$

а значить

$$kd\sigma = dS \quad (4.41)$$

або

$$\sigma = \frac{S}{k}. \quad (4.42)$$

З рівнянь (4.27), (4.40) і (4.42) одержуємо

$$\mathcal{M} = -\theta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{E,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}, \quad (4.43)$$

де n – число молів речовини, а N – число молекул. Так як $n = N/N_A$, де N_A – число Авогадро, то $dn/dN = 1/N_A$ і

$$\mathcal{M} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{E,V} \frac{dn}{dN} = \mu \frac{dn}{dN} = \frac{\mu}{N_A} \quad (4.44)$$

Тобто статистичний хімічний потенціал – це термодинамічний хімічний потенціал, що розрахований не на один моль, а на одну молекулу. Іноді зручно термодинамічний хімічний потенціал теж відносити до однієї молекули.

4.1.6 Термодинамічна ймовірність

Термодинамічна ймовірність макроскопічного стану дорівнює кількості мікростанів системи, за допомогою яких даний макростан здійснюється.

$$W_T = \Omega. \quad (4.45)$$

Кількість мікростанів називається ще статистичною вагою макростану. Цю величину зазвичай не нормують на одиницю, із-за її дуже великого значення.

Припущення рівноймовірності всіх мікростанів довільної ізольованої системи має наслідком твердження: ймовірність здійснення макростану системи пропорційна кількості мікростанів, які сумісні з ним:

$$W \sim \Omega. \quad (4.46)$$

Ймовірність даного мікростану всій системи дорівнює добутку ймовірностей для мікростанів підсистем. Так як вважаємо усі такі добутки рівними, то це означає рівну ймовірність всіх мікростанів системи. Звідси витікає, що в хаотичній зміні мікростанів є закономірність: система буде довше знаходитись в тих макроскопічних станах, які забезпечиваються більшою кількістю мікростанів. Тому відношення термодинамічних ймовірностей макростанів несуть інформацію про ймовірності їх реалізації.

Можна узагальнити ці міркування на неперервні стани. Кількість квантових станів для деякого інтервалу зміни неперервних класичних параметрів є

$$\Delta W_T = \Delta \Omega = \frac{\Delta \Gamma}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (4.47)$$

4.1.7 Статистичний зміст ентропії

Саме термодинамічну ймовірність з формули (4.8) має сенс використовувати при обчисленні ентропії

$$S = k \ln W_T. \quad (4.48)$$

При переході до неперервного спектру величин необхідно говорити про інтервал станів системи. Ентропія для станів з енергіями в полосі шириною ΔE визначаються формулою

$$S_{\Delta E} = k \ln \Delta W_T = k \ln \frac{\Delta \Omega}{dE} \Delta E, \quad (4.49)$$

де $\Omega(E)$ – кількість станів при всіх енергіях від 0 до E . Якщо врахувати об'єм комірки у фазовому просторі, що приходить на один квантовий стан, то маємо

$$\Omega(E) = \frac{\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^f} \quad (4.50)$$

і

$$S_{\Delta E} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} \frac{\Delta E}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (4.51)$$

В класичній статистиці для заданої енергії системи вважають:

$$S_{class} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} + const. \quad (4.52)$$

Як зазначалося в п.1.4.4 ентропія S_{class} завжди визначається з точністю до адитивної постійної.

4.2 Канонічний розподіл

4.2.1 Виведення формули канонічного розподілу

Знайдемо функцію розподілу $w(x)$ для ізотермічної системи, що знаходиться у термостаті. При цьому будемо розглядати цю ізотермічну систему як деяку частину ще більшої системи, яку називають термостатом.

Розіб'ємо частину системи, що розглядається на дві підсистеми x_1 і x_2 . Вважаємо, що функції розподілу $w(x)$ для першої і другої підсистем залежать від повної енергії підсистеми $H(x, a)$, тобто

$$w(x_1) = \varphi(H_1(x_1, a_1)), \quad w(x_2) = \varphi(H_2(x_2, a_2)). \quad (4.53)$$

Повну енергію представимо як суму повних енергій обох підсистем і енергії взаємодії між ними:

$$H(x, a) = H_1(x_1, a_1) + H_2(x_2, a_2) + U_{12}. \quad (4.54)$$

При цьому енергія взаємодії обраних підсистем U_{12} може бути зроблена малою величиною в порівнянні з H_1 і H_2 , якщо самі підсистеми обрати достатньо великими (внутрішня енергія підсистем пропорційна їх об'єму, а енергія взаємодії – їх поверхні). Тоді маємо $H = H_1 + H_2$. Використаємо теорему про добуток ймовірностей для незалежних підсистем x_1 і x_2 , одержимо вираз $\varphi(H_1 + H_2) = \varphi(H_1)\varphi(H_2)$, яке спочатку прологарифмуємо

$$\ln \varphi(H_1 + H_2) = \ln \varphi(H_1) + \ln \varphi(H_2), \quad (4.55)$$

потім візьмемо диференціали від лівої і правої частин:

$$d \ln \varphi(H_1 + H_2) = d \ln \varphi(H_1) + d \ln \varphi(H_2), \quad (4.56)$$

або

$$[\ln \varphi(H_1 + H_2)]' (dH_1 + dH_2) = [\ln \varphi(H_1)]' dH_1 + [\ln \varphi(H_2)]' dH_2. \quad (4.57)$$

Вважаючи, що dH_1 і dH_2 можуть незалежно обертатися в нуль, знайдемо

$$[\ln \varphi(H_1 + H_2)]' = [\ln \varphi(H_1)]' = [\ln \varphi(H_2)]' = \alpha, \quad (4.58)$$

де $\alpha = const$, так як похідні однієї і той же самої функції при різних аргументах можуть бути рівними лише тоді, коли вони будуть постійними.

Інтегруємо рівність (4.58):

$$\ln \varphi(H) = \alpha H + \beta, \quad (4.59)$$

де β – стала інтегрування. Звідси маємо

$$w(x) = e^{\alpha H(x,a) + \beta}. \quad (4.60)$$

Постійна α від'ємна з фізичних умов при нормуванні. Вводимо замість постійних α і β нові постійні θ і ψ

$$\beta = \frac{\psi}{\theta}, \quad \alpha = -\frac{1}{\theta}, \quad (4.61)$$

і запишемо функцію розподілу у вигляді

$$w(x) = e^{\frac{\psi - H(x,a)}{\theta}}, \quad (4.62)$$

що і буде канонічним розподілом.

Параметр θ називається модулем канонічного розподілу. Постійна ψ визначається з умови нормування функції розподілу:

$$\int_{\Gamma} w(x) (dx)^{6N} = 1. \quad (4.63)$$

В квантовому випадку треба врахувати тотожність частинок, тому треба виключити всі точки фазового простору, що відповідають різним перестановкам частинок. Так як в системі з N частинок можливо $N!$ перестановок, то фазовий простір системи тотожних частинок треба зменшити в $N!$ раз. Тоді запишемо канонічний розподіл Гіббса для точкових безструктурних частинок як

$$w(x) = \frac{1}{N!} e^{\frac{\psi-H}{\theta}}. \quad (4.64)$$

4.2.2 Виведення канонічного розподілу з мікроканонічного розподілу для більшої системи

Знайдемо функцію статистичного розподілу для системи в термостаті. Термостатом вважаємо систему великого розміру в порівнянні з системою, що досліджується.

Розглянемо ряд станів, в яких система має енергію ε , а термостат – $(E - \varepsilon)$. Якщо $\Omega(\varepsilon)$ – кількість станів системи, $\Omega_T(E - \varepsilon)$ – термостату, то кількість станів усієї, тобто загальної системи "термостат – досліджувана система" без урахування внеску поверхні розділу буде

$$\Omega_s(\varepsilon, E - \varepsilon) = \Omega(\varepsilon)\Omega_T(E - \varepsilon). \quad (4.65)$$

Згідно з мікроканонічним розподілом статистична вага реалізації станів, при яких енергія системи дорівнює ε , а термостата – $(E - \varepsilon)$, пропорційна $\Omega_s(\varepsilon, E - \varepsilon)$. Отже, ймовірність виявити систему в стані з енергією ε , згідно (4.46), дорівнює

$$W(\varepsilon) = \text{const} \cdot \Omega(\varepsilon)\Omega_T(E - \varepsilon). \quad (4.66)$$

Пронормуємо цій розподіл. Сума за усіма станами буде $\sum_{\varepsilon} \Omega_s(\varepsilon, E - \varepsilon)$, що дає кількість всіх станів загальної системи. Тому нормування на одиницю розподілу (4.66) має вигляд

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon)\Omega_T(E - \varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon)\Omega_T(E - \varepsilon)}. \quad (4.67)$$

Але це співвідношення включає як розрахунок станів системи, так і станів термостату, який нас не цікавить. Усунемо внесок термостату. Представимо зазвичай дуже велику величину Ω_T через експоненту:

$$\Omega_T = e^\sigma. \quad (4.68)$$

Припустимо, що енергія системи значно менше за енергію термостату. Це дозволяє розвинути допоміжну функцію $\sigma(E - \varepsilon)$ в ряд Тейлора. При всіх станах загальної системи має місце нерівність $\varepsilon \leq E$. Обмежувачись лінійним членом:

$$\sigma(E - \varepsilon) = \sigma(E) - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \varepsilon \quad (4.69)$$

одержимо

$$\Omega_T \approx e^{\sigma(E)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}, \quad (4.70)$$

де

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}. \quad (4.71)$$

Підставивши (4.70) в (4.67), приходимо до більш зручної формули:

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}} = \frac{1}{Z} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}. \quad (4.72)$$

де

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \quad (4.73)$$

– нормувальний множник, що називається статистичною сумою.

4.2.3 Виведення канонічного розподілу з принципу максимуму ентропії

Розглянемо стан системи, яка характеризується максимальною термодинамічною ймовірністю. Тоді

$$\ln W_{max} = \frac{S_{max}}{k} = const. \quad (4.74)$$

Розділимо систему на N підсистем. Енергія загальної системи, нехтуючи поверхневими ефектами, дорівнює:

$$E = \sum_{k=1}^N E_k, \quad (4.75)$$

тобто є сумою енергій окремих підсистем. Середню енергію по системи запишемо як середньозважену:

$$\bar{E} = \sum_{k=1}^N w_k E_k. \quad (4.76)$$

де w_k – ймовірність стану знаходження в N_k -тій підсистемі, тобто

$$w_k = \frac{N_k}{N}, \quad \sum_{k=1}^N w_k = 1. \quad (4.77)$$

Згідно з умовами

$$\left. \begin{aligned} N &= \text{const}, \\ \bar{E} &= \text{const}, \\ \ln W_T &= \text{const}. \end{aligned} \right\} \quad (4.78)$$

вважаємо середню енергію ансамблю постійною. З умов (4.78) витікають варіації введених величин:

$$\left. \begin{aligned} \delta N &= 0, \\ \delta \bar{E} &= 0, \\ \delta \ln W_T &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.79)$$

З умови нормування

$$\sum_{k=1}^N \delta w_k = 0. \quad (4.80)$$

Для варіації середньої енергії маємо

$$\delta \bar{E} = \sum_{k=1}^N E_k \delta w_k = 0. \quad (4.81)$$

Запишемо у виразі для термодинамічної ймовірності кількісь мікростанів, що реалізують даний макростан, тобто число різних перестановок по комірках з N частинок:

$$W_T = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}. \quad (4.82)$$

Скористаємося формулою Стірлінга $\ln x! \cong x \ln x - x$ і прологарифмуємо вираз (4.82):

$$\ln W_T = N \ln N - \sum_{k=1}^N N_k \ln N_k. \quad (4.83)$$

З формули для ймовірності (4.77) маємо $N_k = Nw_k$. За допомогою чого перетворюємо (4.83):

$$\begin{aligned}\ln W_T &= N \ln N - \sum_{k=1}^N w_k N \ln(w_k N) = \\ &= N \ln N - N \ln N \sum_{k=1}^N w_k - N \sum_{k=1}^N w_k \ln w_k,\end{aligned}\quad (4.84)$$

або

$$\ln W_T = -N \sum_{k=1}^N w_k \ln w_k,\quad (4.85)$$

так як $\sum_{k=1}^N w_k = 1$ з умови нормування (4.77). Варіюючи цей вираз і враховуючи, що $\delta N = 0$, знаходимо

$$\delta \ln W_T = -N \sum_{k=1}^N \ln w_k \delta w_k - N \sum_{k=1}^N \delta w_k = -N \sum_{k=1}^N \ln w_k \delta w_k = 0.\quad (4.86)$$

Остаточно маємо наступні варіації:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=1}^N \delta w_k &= 0, \\ \sum_{k=1}^N E_k \delta w_k &= 0, \\ \delta \ln W_T = \sum_{k=1}^N \ln w_k \delta w_k &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.87)$$

Застосуємо метод невизначених множників Лагранжа. Формально вводимо три множники λ , μ і χ , але користуючись довільністю вибору, один з них зафіксуємо при $\chi = 1$. Множимо рівності (4.87) на ці множники і складаємо. Тоді

$$\begin{aligned}\lambda \sum_{k=1}^N \delta w_k + \mu \sum_{k=1}^N E_k \delta w_k + \sum_{k=1}^N \ln w_k \delta w_k &= \\ &= \sum_{k=1}^N (\lambda + \mu E_k + \ln w_k) \delta w_k = 0.\end{aligned}\quad (4.88)$$

Звідси витікає:

$$\ln w_k + \mu E_k + \lambda = 0 \quad (4.89)$$

або

$$\ln w_k = -\lambda - \mu E_k. \quad (4.90)$$

Отже,

$$W_k = e^{\lambda + \mu E_k}. \quad (4.91)$$

Введемо змінні

$$\lambda = -\frac{\psi}{\theta}, \quad \mu = \frac{1}{\theta}. \quad (4.92)$$

Тоді остаточно знаходимо:

$$w_k = e^{\frac{\psi - E_k}{\theta}}. \quad (4.93)$$

Короткий запис

Якщо система може знаходитися в будь-якому з N станів, то ймовірність того, що система знаходиться в i -му стані позначимо через p_i . При цьому умова нормування має вигляд $\sum_{i=1}^N p_i = 1$. Нас цікавить максимум ентропії $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$ при цій умові. Тоді нам потрібно знайти максимум виразу

$$f = -k \sum_i (p_i \ln p_i - \alpha p_i) \quad (4.94)$$

за усіма p_i , де α – невизначений множник. Звідси знаходимо умову

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -k(\ln p_j + 1 - \alpha) = 0. \quad (4.95)$$

Отже, $\ln p_j = 1 - \alpha$ для всіх j . Тому всі p_j дорівнюють один одному.

Якщо шукати максимальну ентропію для системи в якій середнє значення деякої величини, наприклад енергії задано. Це додає до попереднього розгляду доданок пов'язаний з середньою енергією $\bar{E} = \sum_{i=1}^N p_i E_i$.

Замість (4.94) максимізуємо вираз

$$f = -k \sum_i (p_i \ln p_i - \alpha p_i + \beta p_i E_i), \quad (4.96)$$

де β – ще один невизначений множник. Маємо

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -k(\ln p_j + 1 - \alpha + \beta E_j) = 0. \quad (4.97)$$

Звідси знаходимо

$$\ln p_j + 1 - \alpha + \beta E_j = 0 \quad (4.98)$$

і далі

$$p_j = e^{\alpha-1} e^{-\beta E_j}. \quad (4.99)$$

Тоді результат можемо записати у вигляді

$$p_j = \frac{1}{\Sigma} e^{-\beta E_j}, \quad (4.100)$$

де статистична сума:

$$\Sigma = \sum_j e^{-\beta E_j}. \quad (4.101)$$

4.2.4 Термодинамічний зміст параметрів канонічного розподілу

Модуль канонічного розподілу θ має сенс абсолютної температури

1. Приведемо в контакт дві ізотермічні системи, функції розподілу ймовірності яких мають вигляд

$$W_1(\varepsilon) = \frac{1}{Z_1(\theta_1)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_1}} \Omega_1(\varepsilon), \quad W_2(\varepsilon) = \frac{1}{Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_2}} \Omega_2(\varepsilon). \quad (4.102)$$

Нехай якась підсистема із системи 1 взаємодіє з деякою підсистемою із системи 2. Підсистеми, що знаходяться в контакті створюють одну об'єднану підсистему. Якщо ця підсистема виявляється в стані статистичної рівноваги, то розподіл ймовірностей для її станів буде канонічним і тоді для нього запишемо вираз

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z(\theta)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon). \quad (4.103)$$

Цей розподіл ймовірностей можемо знайти також іншим шляхом. Якщо підсистеми, які розглянуті вище, систем 1 і 2 слабо взаємодіють між собою, то вони є квазінезалежні. Тоді ймовірність того, що одна з них має енергію ε_1 , а інша – ε_2 , запишеться у вигляді:

$$W(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{1}{Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon_2). \quad (4.104)$$

Знайдемо ймовірність того, що енергія об'єднаної підсистеми дорівнює ε :

$$W(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1} W(\varepsilon_1, \varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon_1} \frac{1}{Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\theta_2}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) =$$

$$= \frac{1}{Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_2}} \sum_{\varepsilon_1} e^{\varepsilon_1 \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1). \quad (4.105)$$

Для того, щоб розподіли (4.103) і (4.105) тотожно співпадали, необхідно виконання рівності $\theta_1 = \theta_2 = \theta$. Дійсно, за цієї умови вираз (7.105) переходить в (7.103), оскільки

$$\sum_{\varepsilon_1} e^{\varepsilon_1 \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \Omega(\varepsilon) \quad (4.106)$$

і

$$\begin{aligned} Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2) &= Z_1(\theta)Z_2(\theta) = \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \sum_{\varepsilon_2} \Omega_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta}} = \\ &= \sum_{\varepsilon_1} \sum_{\varepsilon_2} e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\theta}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon_2) = \sum_{\varepsilon} \sum_{\varepsilon_1} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \\ &= \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon) = Z(\theta). \end{aligned} \quad (4.107)$$

Якщо ж $\theta_1 \neq \theta_2$, то вираз (7.103) не співпадає з (7.105), і рівновага в об'єднаній підсистемі відсутня.

Тобто, якщо привести в контакт дві рівноважні системи при $\theta_1 = \theta_2$, то одержимо також рівноважну об'єднану систему. Інакше (при $\theta_1 \neq \theta_2$) вона виявиться нерівноважною, тобто у випадку систем з різними модулями при тепловому контакті між ними почнеться обмін енергією і створена система не буде знаходитись у рівновазі. Звідси робимо висновок, що модуль канонічного розподілу θ має властивості термодинамічної температури.

2. Звернемось до першого началу термодинаміки (2.8) і спробуємо показати, що вираз

$$\frac{\delta Q}{\theta} = \frac{dU + \sum A_k da_k}{\theta} \quad (4.108)$$

буде повним диференціалом деякої функції. Скористаємось двома формулами, які будуть одержані далі (в п. 5.1.4):

$$U = \psi - \theta \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_a, \quad (4.109)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a_k} \right)_\theta = -\bar{A}_k = \left(\frac{\partial \psi}{\partial a_k} \right)_\theta \quad (4.110)$$

Перепишемо (4.103) у вигляді

$$\frac{\delta Q}{\theta} = \frac{d \left(\psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) - \sum \frac{\partial \psi}{\partial a_k} da_k}{\theta}. \quad (4.111)$$

Диференціюємо і одержуємо

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{\theta} &= \frac{\frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\theta + \sum \frac{\partial \psi}{\partial a_k} da_k - \frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\theta - \theta d\left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right) - \sum \frac{\partial \psi}{\partial a_k} da_k}{\theta} = \\ &= d\left(-\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right). \end{aligned} \quad (4.112)$$

Тобто множник $\frac{1}{\theta}$ дійсно є інтегруючим для приросту кількості теплоти системи δQ . Це означає, що модуль канонічного розподілу θ має основні властивості абсолютної температури.

Параметр канонічного розподілу ψ має зміст вільної енергії

Знов звернемося до співвідношення (4.105). Врахуємо, що $\theta = kT$ і $a = V$. Тоді

$$U = \psi - T \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_V, \quad (4.113)$$

що називається рівнянням Гіббса – Гельмгольца. Зв'язок параметра ψ з вільною енергією помітний також з виразу еквівалентному TdS :

$$\delta Q = \theta d \left(- \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right)_V = T d \left(- \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_V. \quad (4.114)$$

Звідки з точністю до постійної

$$- \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_V = S. \quad (4.115)$$

Множимо цю рівність на T :

$$-T \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_V = -\theta \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_a = TS. \quad (4.116)$$

Порівнюємо з (4.109):

$$\psi = U - TS, \quad (4.117)$$

або

$$\psi = \bar{H} - TS, \quad (4.118)$$

тобто має вигляд термодинамічного потенціалу вільної енергії.

4.3 Великий канонічний розподіл

4.3.1 Квазізамкнена система

Може статися, що система може не лише обмінюватись енергією з термостатом. Деякі частинки можуть переходити від системи до термостату і навпаки. Тобто треба розглянути систему в якій змінюється кількість частинок. Тоді корисно ввести поняття резервуару частинок, за який будемо вважати систему, що підтримує сталий хімічний потенціал.

Для систем зі змінною кількістю частинок згадаємо, що хімічний потенціал μ виражається через вільну енергію наступним чином:

$$\mu = \left(\frac{\partial \psi}{\partial N} \right)_{V,T}. \quad (4.119)$$

Тоді можемо записати $\psi = \mu N + \Omega(\mu, V, T)$, де Ω – новий термодинамічний потенціал.

4.3.2 Опис великого канонічного розподілу з канонічного розподілу

Для системи з будь-яким фіксованим числом тотожних частинок N дійсний канонічний розподіл Гіббса у $6N$ -вимірному фазовому просторі. Запишемо цей розподіл:

$$dW(x) = \frac{1}{N!} e^{\frac{\psi-H}{kT}} (dx)^{6N} = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega+\mu N-H}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (4.120)$$

Для системи з іншим фіксованим числом частинок N_1 канонічний розподіл

$$dW_1(x) = \frac{1}{N_1!} e^{\frac{\Omega+\mu N_1-H}{kT}} (dx)^{6N_1} \quad (4.121)$$

буде вже у $6N_1$ -вимірному фазовому просторі. Таких систем з фіксованим числом частинок може бути нескінченно багато, так як в системі зі змінною кількістю частинок N може змінюватись від нуля і практично до нескінченності.

Системи зі змінною кількістю частинок називають відкритими системами, на відміну від закритих систем, кількість частинок в яких не змінюється. Узагальнення канонічного розподілу на випадок закритих систем приводить до великого канонічного розподілу. Функція

$$w(N) = \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega+\mu N-H}{kT}} \quad (4.122)$$

визначає такий розподіл для системи зі змінною кількістю частинок, який називається великим канонічним розподілом Гіббса. Величина $\Omega(V, T, \mu)$ називається великим термодинамічним потенціалом, який визначається з умови нормування:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N} = 1. \quad (4.123)$$

Середнє значення будь-якої величини $F(N, x)$ для системи зі змінним числом частинок можна визначити як

$$\bar{F} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} F(N, x) e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (4.124)$$

Приклади інших середніх:

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} N e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N}, \quad (4.125)$$

$$U = \bar{H} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} H e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (4.126)$$

4.3.3 Виведення великого канонічного розподілу з принципу максимуму ентропії

Використаємо короткий запис, що привів подібним шляхом до канонічного розподілу (4.100). До виразу (4.96), який потрібно максимізувати додаємо член, що пов'язаний з кількістю частинок (аналогічно як вводили доданок для енергії):

$$f = -k \sum_i (p_i \ln p_i - \alpha p_i + \beta p_i E_i + \gamma p_i N_i), \quad (4.127)$$

де γ – ще один невизначений множник. Маємо

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -k(\ln p_j + 1 - \alpha + \beta E_j + \gamma N_j) = 0. \quad (4.128)$$

Тоді

$$\ln p_j + 1 - \alpha + \beta E_j + \gamma N_j = 0 \quad (4.129)$$

і знаходимо, що

$$p_j = e^{\alpha-1} e^{-\beta E_j - \gamma N_j}. \quad (4.130)$$

Результат може бути записаний у вигляді

$$p_j = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_j - \gamma N_j}, \quad (4.131)$$

де велика статистична сума:

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta E_j - \gamma N_j}. \quad (4.132)$$

4.3.4 Виведення великого канонічного розподілу з мікроканонічного розподілу

В даному випадку ми узагальнюємо вивід з параграфу 4.2.3 на системи зі змінною кількістю частинок. Визначимо ймовірність $W(\varepsilon, n)$ того, що система має енергію ε і кількість частинок n . Застосуємо закон мікроканонічного розподілу до всієї складної системи:

$$W(\varepsilon, n) \sim \Omega(\varepsilon, n) \Omega_T(E - \varepsilon, N - n), \quad (4.133)$$

де $\Omega_T(E - \varepsilon, N - n)$ – число станів термостату. Сума $\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)$ дає повну кількість станів складної системи або велику статистичну суму. Тому нормований розподіл (4.129) буде мати вигляд

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)}. \quad (4.134)$$

Введемо допоміжну функцію σ :

$$\Omega_T = e^{\sigma}. \quad (4.135)$$

Таким чином, більш детально ця функція запишеться у вигляді

$$\sigma(E - \varepsilon, N - n) = \ln \Omega_T(E - \varepsilon, N - n). \quad (4.136)$$

Припустимо, що $\varepsilon \ll E$ і $n \ll N$. Тоді функцію σ можна розвинути в ряд Тейлора за малими параметрами ε і n . З точністю до лінійних членів

$$\sigma(E - \varepsilon, N - n) = \sigma(E, N) - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \varepsilon - \frac{\partial \sigma}{\partial N} n. \quad (4.137)$$

введемо позначення:

$$\beta = \frac{\partial \sigma}{\partial E}, \quad \gamma = \frac{\partial \sigma}{\partial N}. \quad (4.138)$$

Після підстановки (4.133) в (4.130) одержуємо:

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)e^{-\beta\varepsilon-\gamma n}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n)e^{-\beta\varepsilon-\gamma n}}. \quad (4.139)$$

Якщо згадати (4.42):

$$\sigma(E, N) = \frac{1}{k} S(E, N) \quad (4.140)$$

і переписати (4.32) як

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{A}{T} da + \frac{\mu}{T} dN, \quad (4.141)$$

то звідки маємо

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}. \quad (4.142)$$

Таким чином,

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \gamma = -\frac{\mu}{kT}. \quad (4.143)$$

Для розподілу (4.135) остаточно знаходимо вираз

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n)e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}. \quad (4.144)$$

4.3.5 Зміст термодинамічного потенціалу Ω

Перепишемо (4.119) у вигляді

$$e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!} \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{kT}} (dx)^{6N} = 1. \quad (4.145)$$

звідки

$$\Omega = -kT \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!} \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (4.146)$$

Для з'ясування термодинамічного змісту Ω , знайдемо його частинні похідні:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{1}{T} (\Omega + \mu \bar{N} - \bar{H}) = \frac{1}{T} (\psi - U) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right) = -S, \quad (4.147)$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_T = -p, \quad (4.148)$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{V,T} = -\bar{N}. \quad (4.149)$$

Тобто маємо вирази для добре відомих величин через похідні потенціалу Ω

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (4.150)$$

Запишемо також інтеграл стану (статистичний інтеграл) для великого канонічного розподілу Гіббса

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{kT}}}{N!} \int_{\Gamma} e^{-\frac{H}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (4.151)$$

Розділ 5

Газ

5.1 Ідеальний газ

5.1.1 Зв'язок термодинамічних потенціалів із статистичною сумою

Запишемо статистичну суму як

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} \quad (5.1)$$

і прологарифмуємо її:

$$\ln Z = \sum_E [\ln \Omega(E) - E/kT]. \quad (5.2)$$

Тепер здиференціюємо її за температурою:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = \\ &= \sum_E \Omega(E) \frac{\partial}{\partial T} e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{1}{kT^2} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Знайдемо також похідну від логарифму статсуми:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \frac{1}{Z} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (5.4)$$

Внутрішню енергію знайдемо як середню енергію

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (5.5)$$

Порівнюючи праві частини двох останніх рівнянь, знаходимо

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{kT^2} U. \quad (5.6)$$

Звідки внутрішня енергія виражається через статистичну суму як

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (5.7)$$

Вільну енергію будемо шукати з умови нормування канонічного розподілу

$$\int_x w(x) dx = 1. \quad (5.8)$$

Підстановка канонічного розподілу

$$w(x) \sim e^{\frac{\Psi - H}{\theta}} = e^{\frac{\Psi}{\theta}} e^{-\frac{H}{\theta}} \quad (5.9)$$

і врахування статистичного інтегралу

$$Z = \int_x e^{-\frac{H}{\theta}} dx \quad (5.10)$$

дає змогу записати цю умову нормування як

$$e^{-\frac{\Psi}{\theta}} = \int_x e^{-\frac{H}{\theta}} dx \quad (5.11)$$

і одержати

$$e^{-\frac{\Psi}{\theta}} = Z. \quad (5.12)$$

Звідки

$$\Psi = -\theta \ln Z. \quad (5.13)$$

Враховуючи сенс параметрів канонічного розподілу, знаходимо.

$$F = -kT \ln Z. \quad (5.14)$$

Пригадуючи зв'язок ентропії з кількістю мікростанів

$$S = k \ln \Omega(\bar{E}) = k \ln \Omega(U) = k \ln(Z e^{\frac{U}{kT}}). \quad (5.15)$$

Одержимо вираз для ентропії

$$S = k \ln Z + k \frac{U}{kT} = \frac{U}{T} + k \ln Z. \quad (5.16)$$

5.1.2 Статистичний метод обчислення внутрішньої енергії

Енергія одноатомного ідеального газу представляє собою сумарну кінетичну енергію його молекул. Рівняння цієї поверхні має вигляд

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2}{2m} = E. \quad (5.17)$$

Це рівняння гіперсфери з радіусом $R = \sqrt{2mE}$ в просторі імпульсів. Інтегрування за імпульсами для знаходження об'єму фазового простору

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \\ &= V^N \int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \end{aligned} \quad (5.18)$$

дає об'єм цієї гіперсфери (Додаток В.2). Так як підпростір імпульсів $3N$ -вимірний, то об'єм гіперсфери пропорційний величині $R^{3N} = (2mE)^{3N/2}$. Тобто

$$\int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \text{const } E^{\frac{3N}{2}}. \quad (5.19)$$

Тоді з рівнянь (5.18) і (5.19) знайдемо, що

$$\Gamma = \text{const } E^{\frac{3N}{2}} V^N. \quad (5.20)$$

Звідки

$$d\Gamma = \text{const } V^N E^{\frac{3N}{2}-1} dE \quad (5.21)$$

або

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial E} = \text{const } V^N E^{\frac{3N}{2}-1}. \quad (5.22)$$

Для канонічного розподілу густина ймовірності є

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \quad (5.23)$$

Підставимо в цю формулу похідну з (5.22):

$$\rho(E) = \text{const} \frac{V^N}{Z(2\pi\hbar)^f} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1}. \quad (5.24)$$

Статистичний інтеграл знаходимо як

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = \text{const} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^f} \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1} dE. \quad (5.25)$$

Інтеграл з формули (5.25) у загальному випадку (Додаток С.3, формула (С.23)) дорівнює

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}. \quad (5.26)$$

Враховуючи, що N дуже велике число, можемо вважати його числом цілим і тоді

$$Z = \text{const} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^f} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)! (kT)^{\frac{3N}{2}}. \quad (5.27)$$

Підставляємо це значення в формулу (5.24), знайдемо

$$\rho(E) = \frac{1}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! (kT)^{3N/2}} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1}. \quad (5.28)$$

Якщо продиференціювати це рівняння

$$\frac{\partial \rho}{\partial E} = E^{\frac{3N}{2}-2} e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{3N}{2} - 1 - \frac{E}{kT}\right), \quad (5.29)$$

то знаходимо максимальну енергію

$$E_{max} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT \approx \frac{3}{2} NkT. \quad (5.30)$$

Тепер знайдемо середню енергію.

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E \rho(E) dE. \quad (5.31)$$

Підставляємо в цю формулу $\rho(E)$ з формули (5.28):

$$\begin{aligned} U &= \bar{E} = \frac{1}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! (kT)^{3N/2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}} dE = \\ &= \frac{1}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! (kT)^{3N/2}} \left(\frac{3N}{2}\right)! (kT)^{\frac{3N}{2}+1} = \frac{3}{2} NkT. \end{aligned} \quad (5.32)$$

5.1.3 Статистична сума ідеального газу

Функція Гамільтона, яка для ідеального газу визначається сумою енергій окремих частинок, тобто

$$H = \sum_{k=1}^N \left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k(x) \right). \quad (5.33)$$

де $U_k(x)$ – потенціальна енергія k -ої частинки. Всі частинки ідеального газу вільно рухаються всередині об'єму V , але не можуть вийти за його межі. Запишемо потенціальну енергію як

$$U = \begin{cases} 0, & \text{частинка в } V; \\ \infty, & \text{частинка зовні } V. \end{cases} \quad (5.34)$$

Так як всі частинки незалежні, вираз для інтегралу станів має вигляд

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{H}{kT}} (dx)^{6N} = \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{\sum_k \left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k \right)}{kT}} (dx)^{6N} = \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k(x_k, y_k, z_k) \right)}{kT}} dp_{k_x} dp_{k_y} dp_{k_z} dx dy dz \right]^N = \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} Z_k^N, \end{aligned} \quad (5.35)$$

де Z_k – інтеграл станів для однієї частинки. Для цього інтегралу маємо

$$Z_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\left(\frac{p_k^2}{2m} + U_k(x_k, y_k, z_k) \right)}{kT}} dp_{k_x} dp_{k_y} dp_{k_z} dx dy dz \quad (5.36)$$

або

$$Z_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{k_x}^2}{2mkT}} dp_{k_x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{k_y}^2}{2mkT}} dp_{k_y} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{k_z}^2}{2mkT}} dp_{k_z} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz. \quad (5.37)$$

Для інтеграла Пуассона (Додаток С.2)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = \sqrt{2\pi mkT}. \quad (5.38)$$

Враховуючи вигляд потенційної енергії, знаходимо

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz = \int_V 1 \cdot dx dy dz = V. \quad (5.39)$$

Тоді

$$Z_k = (2\pi mkT)^{3/2} V. \quad (5.40)$$

Для інтегралу станів (статистичної суми) всієї системи маємо

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} V^N. \quad (5.41)$$

5.1.4 Термодинамічні потенціали ідеального газу

Для знаходження вільної енергії треба знайти логарифм статистичної суми

$$\ln Z = -\ln N! + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right). \quad (5.42)$$

Використуємо формулу Стірлінга для великих N

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (5.43)$$

і одержимо

$$\ln Z \approx N - N \ln N + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right). \quad (5.44)$$

Перетворимо цей вираз:

$$\ln Z = N \ln \left[\frac{V e}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.45)$$

Для вільної енергії знаходимо

$$F = -kNT \ln \left[\frac{V e}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.46)$$

Можна знайти і інші величини для ідеального газу, користуючись одержаними виразами. З формули для внутрішньої енергії (5.7) маємо

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (5.47)$$

З виразу для тиску

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (5.48)$$

можна знайти

$$pV = NkT = RT. \quad (5.49)$$

Формула для ентропії

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{U}{T} + k \ln Z \quad (5.50)$$

приводить до

$$S = kN \ln \frac{V e^{5/2}}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (5.51)$$

Для ентальпії одержимо

$$H = U + pV = \frac{5}{2} NkT. \quad (5.52)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса:

$$G = H - TS = -NkT \left[\frac{1}{p} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \right]. \quad (5.53)$$

5.1.5 Виведення термодинамічних потенціалів ідеального газу через хімічний потенціал

На відміну від внутрішньої енергії хімічний потенціал залежить від деякого елементарного об'єму, з якого складаються комірочки фазового простору. Враховуючи співвідношення невизначенностей оберемо у якості такого об'єму $h^3 = (2\pi\hbar)^3$. Почнемо розгляд з виразу для кількості частинок

$$N = g \int e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{g e^{\frac{\mu}{kT}}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma, \quad (5.54)$$

де $g = 2s + 1$. Знайдемо звідси

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{g}{N(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma = \frac{gZ}{N(2\pi\hbar)^3} \quad (5.55)$$

і після перетворень

$$\mu = kT \ln \frac{N(2\pi\hbar)^3}{gZ} = kT \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.56)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса $G = N\mu$ з урахуванням (5.49) співпадає з (5.53):

$$G = NkT \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.57)$$

Вільна енергія $F = G - pV$ співпадає з (5.46). Ентропія на одну частинку:

$$s = \frac{S}{N} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -k \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} e^{-5/2} \right]. \quad (5.58)$$

Тоді для ентропії маємо (порівняти з (5.51))

$$S = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = kN \ln \left[\frac{gV}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right]. \quad (5.59)$$

Ентальпія буде визначатися (порівняти з (5.52))

$$H = \mu N + TS = \frac{5}{2} NkT \quad (5.60)$$

і нарешті внутрішня енергія

$$U = H - pV = \frac{5}{2} NkT - NkT = \frac{3}{2} NkT, \quad (5.61)$$

що співпадає з (5.32) і (5.47).

5.1.6 Виведення рівняння Гіббса - Гельмгольца з умови нормування канонічного розподілу

Запишемо умову нормування у вигляді

$$\int e^{\frac{\Psi(\theta, a) - H(x, a)}{\theta}} dx = 1. \quad (5.62)$$

Диференціюючи її за параметром a_k одержимо

$$\frac{1}{\theta} \int \left[\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} - \frac{\partial H}{\partial a_k} \right] e^{\frac{\Psi - H}{\theta}} dx = 0. \quad (5.63)$$

Звідки випливає, що вираз у дужках дорівнює нулеві. Також врахуємо, що частинна похідна від Ψ за будь-яким зовнішнім параметром a_k дорівнює зовнішній силі A_k , що взята з оберненим знаком:

$$\bar{A}_k = - \frac{\partial H}{\partial a_k} = - \frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \quad (5.64)$$

Тепер здиференціюємо (5.62) за параметром θ :

$$\frac{1}{\theta^2} \int \left[\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - (\Psi - H) \right] e^{\frac{\Psi - H}{\theta}} dx = 0. \quad (5.65)$$

знов таки прирівнюємо вираз у дужках нулеві:

$$\bar{H} = \Psi - \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}. \quad (5.66)$$

Так як Ψ – статистичний аналог термодинамічної вільної енергії F , а $\theta = kT$, то це рівняння є статистичним аналогом рівняння Гіббса–Гельмгольца:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,a} \quad (5.67)$$

Інший спосіб

Введемо змінну $x = 1/\theta$. Тоді можемо знайти похідну

$$\frac{d\theta}{dx} = -\theta^2, \quad (5.68)$$

а також похідну від статистичного інтегралу

$$Z = \int e^{-xE} d\Omega \quad (5.69)$$

за змінною x :

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = - \int E e^{-xE} d\Omega. \quad (5.70)$$

Тоді знайдемо середню енергію

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial x} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dx} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}. \quad (5.71)$$

Згадуємо вираз для вільної енергії $\Psi = -\theta \ln Z$. Для середньої енергії тоді знаходимо

$$\bar{E} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{\Psi}{\theta} \right) = \theta^2 \frac{\Psi - \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}}{\theta^2} = \Psi - \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}. \quad (5.72)$$

При тих самих позначеннях знов одержуємо вираз (5.67).

5.1.7 Розподіл Максвелла – Больцмана

Розподіл молекул за імпульсами і координатами

Ймовірність знаходження системи з енергією E в елементі фазового простору $(dx)^{6N}$:

$$dW = e^{\frac{\Psi - E}{\theta}} (dx)^{6N} = \text{const} e^{-\frac{E}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (5.73)$$

Якщо частинки не взаємодіють, то енергію E можна представити як суму енергій окремих частинок $E = \sum_{i=1}^N E_i$. Запишемо вираз (5.73) у вигляді

$$dW(x) = \text{const} e^{-\frac{E_1}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots e^{-\frac{E_N}{kT}} dx_N dy_N dz_N dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N}. \quad (5.74)$$

Інтегруємо за всіма змінними, окрім i -ої, і одержимо ймовірність для i -ої частинки

$$dW(x_i, y_i, z_i, p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}) = \text{const} e^{-\frac{E_i}{kT}} dx_i dy_i dz_i dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}. \quad (5.75)$$

Енергія окремої частинки

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z). \quad (5.76)$$

Підставимо цей вираз в (5.75) і знаходимо розподіл Максвелла – Больцмана

$$dW(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = \text{const} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{U(x, y, z)}{kT}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz. \quad (5.77)$$

Цей розподіл можна розглядати як два незалежних розподіла в тривимірному просторі імпульсів

$$dW(p_x, p_y, p_z) = A e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \quad (5.78)$$

і в тривимірному просторі координат

$$dW(x, y, z) = B e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz. \quad (5.79)$$

Тут A і B – постійні, що визначаються з умови нормування розподілів:

$$A = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \right]^{-1} = (2\pi mkT)^{3/2}, \quad (5.80)$$

$$B = \left[\iiint_V e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \right]^{-1}. \quad (5.81)$$

Розподіл молекул за швидкостями

Перетворимо розподіл за імпульсами в розподіл за швидкостями:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (5.82)$$

Представимо його як добуток трьох розподілів ймовірності для проекцій швидкості:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z), \quad (5.83)$$

$$dW(v_\alpha) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_\alpha^2}{2kT}} dv_\alpha, \quad \alpha = x, y, z. \quad (5.84)$$

Перейдемо до сферичних координат v, θ, φ за формулами

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi; \quad v_y = v \sin \theta \sin \varphi; \quad v_z = v \cos \theta. \quad (5.85)$$

Якобіан переходу

$$\frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} = v^2 \sin \theta. \quad (5.86)$$

Розподіл Максвелла за швидкостями в нових змінних має вигляд

$$dW(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (5.87)$$

Інтегрування за кутовими змінними можна провести незалежно. Тоді, якщо врахуємо, що $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi$, то

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (5.88)$$

Розподіл молекул за енергіями

Використаємо формулу $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$ для того, щоб одержати з розподілу (5.88)

$$dW(v) = 4\pi \frac{m}{2\pi kT} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} v dv \quad (5.89)$$

і остаточно для розподілу за енергіями

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (5.90)$$

Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння

Якщо потенційна енергія залежить лише від однієї змінної, наприклад

$$U(z) = mgz, \quad (5.91)$$

то можна проінтегрувати (5.79) по двом іншим змінним і одержати

$$dW(z) = Be^{-\frac{mgz}{kT}} dz. \quad (5.92)$$

Кількість частинок $n(z)$ пропорційна функції розподілу (густині ймовірності), тобто

$$n(z) = \text{const} e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (5.93)$$

Нормування в цьому випадку відбувається за допомогою припущення, що при $z = 0$ в одиниці об'єму буде n_0 частинок:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (5.94)$$

Якщо врахувати, що в газі тиск пропорційний густині, то звідси одержуємо барометричну формулу

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (5.95)$$

5.2 Неідеальний газ

Для системи частинок, що взаємодіють енергія

$$H(x, a) = E_{kin} + U_{int} \quad (5.96)$$

складається з кінетичної енергії частинки E_{kin} і з потенційної енергії взаємодії частинок U_{int} . Будемо вважати, що енергія взаємодії системи дорівнює сумі енергій окремих парних взаємодій всіх частинок:

$$U_{int} = U_{12} + U_{13} + \dots = \sum_{i < k} \Phi_{ik}. \quad (5.97)$$

Запишемо гамільтоніан системи з N частинок в цьому випадку

$$H(x, a) = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^N \Phi_{ik}. \quad (5.98)$$

Інтегруємо інтеграл станів за імпульсами

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(x,a)}{kT}} (dx)^{6N} = \int_{\Gamma} e^{-\sum \frac{p^2}{2mkT} - \frac{U_{int}}{kT}} (dx)^{6N}. \quad (5.99)$$

Для статистичного інтегралу маємо

$$Z = (2\pi mkT)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U_{int}(x)}{kT}} dx_1 \dots dx_{3N}. \quad (5.100)$$

Введемо величину

$$Z_{int} = \frac{1}{V^N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U_{int}(x)}{kT}} dx_1 \dots dx_{3N}. \quad (5.101)$$

Запишемо інтеграл станів системи частинок, що взаємодіють у вигляді:

$$Z = Z_0 Z_{int}, \quad (5.102)$$

де Z_0 – інтеграл станів ідеального газу.

Тепер вільна енергія складається з двох відповідних доданків:

$$\Psi = -kT \ln Z = -kT \ln Z_0 - kT \ln Z_{int} = \Psi_0 + \Psi_{int}. \quad (5.103)$$

5.3 Електричні і магнітні властивості газів

5.3.1 Орієнтаційна поляризація дипольних газів

Під дією постійного зовнішнього поля \mathbf{E} молекули газу орієнтуються так, що їхні дипольні моменти \mathbf{d} намагаються стати паралельними до електричного поля \mathbf{E} . Тепловий рух молекул перешкоджає цьому. В результаті в рівноважному стані виникає деяка поляризація \mathbf{P} , що направлена уздовж електричного поля. Це явище називають орієнтаційною поляризацією.

Потенційна енергія електричного диполя \mathbf{d} в електричному полі з напруженністю \mathbf{E} дорівнює

$$\mathcal{U}(\theta) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = -dE \cos \theta, \quad (5.104)$$

де θ – кут між напрямками диполя \mathbf{d} і електричного поля \mathbf{E} .

Орієнтаційна поляризація обумовлена обертанням молекули, тому достатньо розглядати лише обертальну частину функції Гамільтона. Запишемо її для двоатомної молекули як

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{1}{2I} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \vartheta} \right) + \mathcal{U}(\theta), \quad (5.105)$$

де p_ϑ і p_φ – узагальнені імпульси, що спряжені до полярних кутів ϑ і φ , що визначають орієнтацію осі молекули, I – момент інерції молекули відносно прямої, які перпендикулярна до її осі і проходить через центр тяжіння.

Вільна енергія

$$\mathcal{F} = -kT \ln Z = -NkT \ln Z_{rot}, \quad (5.106)$$

де Z_{rot} – обертальна частина статистичного інтегралу, N – кількість молекул. Для статистичного інтегралу, що пов'язаний з обертальною частиною функції Гамільтона запишемо

$$Z_{rot} = \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \exp \left[-\frac{1}{2IkT} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} \right) + a \cos \vartheta \right], \quad (5.107)$$

де безрозмірний параметр $a = dE/kT$. Інтегруємо, використовуючи, у тому числі, інтеграли Пуассона (Додаток С.2)

$$Z_{rot} = 4\pi^2 IkT \int_0^\pi e^{a \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (5.108)$$

З новою змінною інтегрування $x = \cos \vartheta$ одержуємо

$$Z_{rot} = 4\pi^2 IkT \int_{-1}^1 e^{ax} dx = 8\pi^2 IkT \frac{\text{sh } a}{a}. \quad (5.109)$$

Вільна енергія тоді буде дорівнювати

$$\mathcal{F} = -NkT [\ln \text{sh } a - \ln a + \ln T + \text{const}], \quad (5.110)$$

при цьому const не залежить від температури і електричного поля.

Для поляризації знаходимо

$$P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E} \right)_T = nd L(a), \quad (5.111)$$

де $n = N/V$ – концентрація молекул, а

$$L(a) = \text{cth } a - \frac{1}{a} \quad (5.112)$$

називають функцією Ланжевена.

Якщо $a = dE/kT \gg 1$, то $ctha \rightarrow 1$, тому $L(a) \rightarrow 1$. Відносно великим електричним полям (або низким температурам), коли $a \gg 1$, відповідає насичення поляризації $P = nd$.

Якщо $a = dE/kT \ll 1$, то гіперболічний котангенс можна розвинути у ряд

$$ctha = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots, \quad (5.113)$$

тому в лінійному наближенні $L(a) = a/3$ і для поляризації отримуємо

$$P = \frac{nd^2 E}{3kT} = n\alpha E, \quad (5.114)$$

де $\alpha = d^2/3kT$ – поляризованість молекули. З виразу для діелектричної індукції

$$D = \varkappa E = E + 4\pi P = \left(1 + \frac{4\pi nd^2}{3kT}\right) E \quad (5.115)$$

знаходимо діелектричну сталу

$$\varkappa = 1 + \frac{4\pi nd^2}{3kT}. \quad (5.116)$$

Здиференціюємо (5.101) за температурою:

$$S = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_E = Nk \left\{ \ln \frac{sha}{a} - a ctha + \ln T + const \right\}. \quad (5.117)$$

Це частина ентропії дипольного газу, що обумовлена орієнтацією його молекул. Для малих значень параметру $a = dE/kT$

$$ctha = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} + \dots, \quad sha = a + \frac{a^3}{3} + \dots, \quad \ln \left(1 + \frac{a^2}{6}\right) = \frac{a^2}{6}, \quad (5.118)$$

одержуємо

$$S = const - \frac{1}{6} Nk \left(\frac{dE}{kT}\right)^2. \quad (5.119)$$

Тобто, орієнтація молекул в електричному полі (впорядкування системи) пов'язана зі зменшенням її ентропії.

5.3.2 Парамагнітний газ в магнітному полі

При розміщенні парамагнетика у магнітному полі напруженості \mathbf{H} кожна одиниця його об'єму набуває магнітний момент \mathbf{M} , який називають вектором намагнічення. Намагнічення парамагнітного газу пов'язано з орієнтацією в полі \mathbf{H} магнітних диполей молекул $\boldsymbol{\mu}$. Це нагадує

розглянуту вище поляризацію газів і також інші схожі процеси впорядкування, наприклад сегнетоелектричні. Розгляд парамагнетизму можна проводити аналогічно застосованому в попередньому підрозділі. В даному підрозділі розглянемо інший спосіб розрахунку, який можна також застосовувати для поляризаційних і сегнетоелектричних явищ.

Якщо молекули, що мають постійний магнітний момент μ , знаходяться в однородному магнітному полі напруженості \mathbf{H} , то їхня потенційна енергія визначається за формулою

$$\mathcal{U}(\theta) = -\mu H, \quad (5.120)$$

де θ – кут між напрямками магнітного моменту μ і поля \mathbf{H} .

Для класичних частинок напрям магнітного моменту в просторі може змінюватись безперервно, так що можливі будь-які його орієнтації. Тоді використовуємо розподіл Больцмана для розподілу по напрямкам μ

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\beta \mathcal{U}(\theta)} d\Omega}{\int e^{-\beta \mathcal{U}(\theta)}}, \quad (5.121)$$

де $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ – елемент тілесного кута, $\beta = \frac{1}{kT}$. Інтегруючи по φ , одержимо розподіл по θ :

$$\frac{dN(\theta)}{N} = \frac{e^{\beta \mu H \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta \mu H \cos \theta} \sin \theta d\theta}. \quad (5.122)$$

Статистична сума в знаменнику дорівнює

$$Z(\beta) = \int_0^\pi e^{\beta \mu H \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{2sh(\beta \mu H)}{\beta \mu H}. \quad (5.123)$$

Середні значення проекції моменту на напрями, що перпендикулярні полю, дорівнюють нулеві. Для середніх значень проекції магнітного моменту за напрямком поля маємо

$$\begin{aligned} \overline{\mu \cos \theta} &= \mu \int \cos \theta \frac{dN(\theta)}{N} = \\ &= \mu \frac{\int_0^\pi e^{\beta \mu H \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta \mu H \cos \theta} \sin \theta d\theta} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \end{aligned} \quad (5.124)$$

Підставляємо значення $Z(\beta)$ з (5.114):

$$\overline{\mu \cos \theta} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{\text{sh}(\beta \mu H)}{\beta} = \mu \left[\text{cth}(\beta \mu H) - \frac{1}{\beta \mu H} \right]. \quad (5.125)$$

Для намагнічення $M = N \mu \overline{\cos \theta}$ одержуємо

$$M = N \mu L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) = M_0 L \left(\frac{\mu H}{kT} \right), \quad (5.126)$$

де $M_0 = N \mu$ – максимальне значення намагнічення, що досягається при $H \rightarrow \infty$ або $T \rightarrow 0$, а $L(x) = \text{cth} x - 1/x$ – функція Ланжевена.

В сильних полях і при низьких температурах $x = \mu H/kT \gg 1$ одержуємо

$$L(x) \approx 1 - \frac{1}{x} \rightarrow 1, \quad (5.127)$$

тобто маємо насичення.

В слабких полях і при високих температурах $x = \mu H/kT \ll 1$ скориставшись розвиненням

$$\text{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}, \quad (5.128)$$

одержимо

$$L(x) \approx \frac{x}{3} \ll 1. \quad (5.129)$$

Ступінь орієнтації магнітних диполів мала при слабких полях і високих температурах.

В квантовому підході, який саме потребує опис магнетизму, вираз для намагнічення має вигляд

$$M = M_0 L_j \left(\frac{\mu H}{kT} \right), \quad (5.130)$$

де j – спінове квантове число, а квантові функції Ланжевена (функції Брілюена) визначаються як

$$L_j(x) = \left(1 + \frac{1}{2j} \right) \text{cth} \left[\left(1 + \frac{1}{2j} \right) x \right] - \frac{1}{2j} \text{cth} \left(\frac{x}{2j} \right) \quad (5.131)$$

і співпадають з класичною при $j \rightarrow \infty$.

5.4 Квантовий газ

Умова

$$\frac{Vp^3}{(2\pi\hbar)^3} \gg N \quad (5.132)$$

забезпечує малість кількості частинок у порівнянні з кількістю квантових станів, які частинки можуть займати. Якщо ця умова не виконується газ називається виродженим. Частинки взаємодіють одна з однією з-за тотожності частинок. Такі гази описуються квантовими розподілами. Нехай

$$\frac{Vp^3}{(2\pi\hbar)^3} \lesssim N, \quad (5.133)$$

де p – характерний імпульс частинки. Ця умова еквівалентна тому, що

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \gtrsim a \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \quad (5.134)$$

Це означає, що неможливо представити стан частинок хвильовими пакетами так, щоб усі вони не перетиналися один з одним.

Розділ 6

Рівняння стану

Рівноважні внутрішні параметри в термодинаміці є функціями зовнішніх параметрів і температури, що приводить до існування рівнянь стану системи, які пов'язують температуру T , зовнішні параметри a_i з рівноважними внутрішніми параметрами. Якщо внутрішнім параметром є внутрішня енергія U (або споріднена величина, що має розмірність енергії) то рівняння

$$U = U(a_1, \dots, a_n; T) \quad (6.1)$$

називають калоричним рівнянням стану. Наприклад, для простої системи

$$U = U(a, T). \quad (6.2)$$

Якщо внутрішнім параметром є спряжена зовнішньому параметру a_i узагальнена сила A_i , то рівняння

$$A_i = A_i(a_1, \dots, a_n; T) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.3)$$

називаються термічними рівняннями стану. Наприклад, для простої системи

$$A = A(a, T). \quad (6.4)$$

Якщо $A = p$ – тиск, тоді $a = V$ – об'єм системи. Відповідні рівняння стану

$$U = U(V, T), \quad p = p(V, T). \quad (6.5)$$

Так як врахування температури в багатьох випадках складна задача, то часто розглядають ізотермічні рівняння стану $U = U(V)$ і $p = p(V)$.

6.1 Газ

6.1.1 Ідеальний газ

Визначимо залежність між тиском p , об'ємом V і температурою T для ідеального газу. Тиск газу пов'язаний з передачею імпульсів атомів стінкам при відображенні. При дзеркальному відображенні атома одна з складових швидкості (позначимо її v_x) змінює свій знак, а інші (тобто v_y і v_z) зберігають його. Тоді зміна імпульса атома дорівнює $2p_x = 2mv_x$. Знайдемо суму змінення імпульсів всіх атомів:

$$p = \int 2mv_x dj, \quad (6.6)$$

де

$$dj = \frac{N}{V} v_x w_x dv_x dv_y dv_z, \quad (6.7)$$

а

$$w_v = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}. \quad (6.8)$$

Інтегруємо (див. Додаток) і знаходимо

$$p = \frac{N}{V} kT. \quad (6.9)$$

Це є рівняння стану ідеального газу

$$pV = NkT. \quad (6.10)$$

6.1.2 Реальний газ

В ідеальному газі не враховується взаємодія між частинками, що складають газ. Врахування цієї взаємодії надто складна задача, але існують багато наближених підходів, які часто мають емпіричний або напівемпіричний характер. Тому на даний час запропоновано більш старі рівнянь стану, що описують реальні гази при зростанні густини, коли зростає також взаємодія між частинками. Також відомі спроби обґрунтувати деякі з цих рівнянь теоретично з квантовомеханічних уявлень.

Найбільш відомим з таких рівнянь стану є рівняння Ван-дер-Ваальса, яке для одного молу газу має вигляд

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (6.11)$$

В цьому рівнянні a і b – сталі, що не залежать від p , V і T . Вони вносять поправки до рівняння стану ідеального газу. Величина b враховує об'єм,

що займають атоми. В ідеальному газі, коли ця поправка зникає вважається, що атоми мають майже нульовий об'єм. Насправді цей об'єм дуже малий, але ненульовий і при зближенні частинок виникає відштовхування.

Величина a/V^2 дає поправку до тиску. Вона визначає зростання тиску з-за взаємного тяжіння частинок. Шар, що вміщує деяку кількість частинок притягується до сусіднього шару. Додатковий тиск пропорційний кількості частинок в обох шарах, тобто пропорційний квадрату концентрації газу $n^2 = N^2/V^2$, або зворотно пропорційний V^2 .

Серед інших рівнянь стану реальних газів, що більш-менш часто використовуються, згадаємо перше

$$p(V - b) = RT e^{-a/(RTV)} \quad (6.12)$$

і друге

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right) (V - b) = RT \quad (6.13)$$

рівняння Дітерічі.

Рівняння такого типу називаються двопараметричними. Ці два параметри, як і у випадку рівняння Ван-дер Ваальсу, уточнюють індивідуальні властивості речовини і для даної речовини вважаються постійними. Параметр a в цих рівняннях характеризує інтенсивність сил тяжіння між молекулами, а величина b обумовлена відштовхуванням молекул на малих відстанях. Рівняння Дітерічі мають більш широку область прикладення, тому що параметри рівняння Ван-дер-Ваальсу більш суттєво залежать від температури, а так як ці параметри вважаються постійними, то рівняння Ван-дер-Ваальса скоріше входить в суперечність з експериментальними даними. Але якісну картину поведінки газів, і навіть рідини, рівняння Ван-дер-Ваальсу дає, але, окрім температури, слід враховувати ще вплив тиску і густини речовини.

Також дуже поширений підхід - використання віріального рівняння стану

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \frac{B_4(T)}{V^3} + \dots, \quad (6.14)$$

тобто розглядається розвинення по ступеням зворотнього об'єму. Можливо розглядати також розвинення за ступенями тиску

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (6.15)$$

Коефіцієнти $B_2(T)$, $B_3(T)$ і т.д. називають другим, третім і т.д. віріальними коефіцієнтами (вважають, що перший віріальний коефіцієнт дорівнює одиниці). Для ідеального газу всі віріальні коефіцієнти, окрім

першого, дорівнюють нулеві. Таким чином, віріальні коефіцієнти описують ступінь відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального газу при заданій температурі.

Область прикладення віріального розвинення визначається збіжністю ряду. Наприклад, в критичній точці і для рідини віріальне розвинення розходиться. Найбільш корисно застосовувати віріальне рівняння для газів малої і помірної густини, коли величина $1/V$ є малим параметром і члени розкладення швидко зменшуються. Статистична теорія газів дає теоретичну інтерпретацію віріальним коефіцієнтам. Другий, третій і т.д. віріальні коефіцієнти характеризують відхилення від властивостей ідеального газу, що обумовлені наявністю подвійних, потрійних і т.д. зіткнень у реальному газі. Таким чином, стає можливим теоретичний розрахунок віріальних коефіцієнтів, якщо потенціал міжмолекулярної взаємодії відомий.

6.1.3 Конфігураційний інтеграл

Енергія взаємодії змінюється в залежності від розташування частинок, яке називається конфігурацією системи. Для одноатомної системи N однакових частинок функція Гамільтона є

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (6.16)$$

Для статистичного інтегралу

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\frac{H}{kT}} dp_{x1} \dots dp_{zN} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2mkT}} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \times \\ &\times \int \dots \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (6.17) \end{aligned}$$

Якщо система має внутрішні ступені вільності, то в першому наближенні внутрішні стани можна вважати такими, що не залежать від конфігурації системи, і розглядати їх як у випадку ідеального газу. Тоді в статистичній сумі треба враховувати статистичну суму внутрішніх ступенів

вільності Z_{int} :

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{N!} \frac{Z_{int}^N}{N!} \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (6.18)$$

Внесок внутрішніх ступенів вільності у статистичну суму розглядається в Розділі 8.2. Конфігураційний інтеграл

$$Z_{conf} = \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (6.19)$$

береться по всім можливим конфігураціям системи. Статистичний інтеграл реальної системи можна записати у вигляді

$$Z = \frac{Z_{int}^N}{\lambda^{3N} N!} Z_{conf}, \quad (6.20)$$

де

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}, \quad (6.21)$$

Для ідеального газу $U = 0$ і

$$Z_{conf} = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = V^N \quad (6.22)$$

$$Z_{id} = \frac{Z_{int}^N}{\lambda^{3N} N!} V^N \quad (6.23)$$

Тоді

$$Z = Z_{id} \frac{Z_{conf}}{V^N}. \quad (6.24)$$

6.2 Рідина

6.2.1 Калоричне рівняння стану

Для рідин будемо використовувати квазікласичне наближення. Тому одержуємо

$$\bar{T} = \frac{3}{2} NkT \quad (6.25)$$

для середньої кінетичної енергії руху частинок і

$$\bar{U} = \int_V \dots \int_V U e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (6.26)$$

для середньої енергії міжмолекулярної взаємодії. Перетворимо останній вираз, враховуючи лише двочастинкові потенціали

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{1}{Z_{conf}} \int_V \cdots \int_V \sum_{i<j} u(r_{ij}) e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \frac{1}{Z_{conf}} \sum_{i<j} \int_V \cdots \int_V u(r_{ij}) e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.\end{aligned}\quad (6.27)$$

Сума складається з $\frac{1}{2}N(N-1)$ доданків (враховується число пар в системі) і, вважаючи функціональну залежність $u(r_{ij})$ однаковою для всіх пар частинок, запишемо

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{N(N-1)}{2} \int_V \int_V u(r_{12}) \left[\frac{1}{Z_{conf}} \int_V \cdots \int_V e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \simeq \\ &\simeq \frac{N^2}{2V^2} \int_V \int_V u(r_{12}) F_2(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.\end{aligned}\quad (6.28)$$

Функція $F_2(r_{12}) = F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (рівність виконується за відсутністю зовнішнього поля) – двочастинковий варіант корелятивної функції s частинок

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = \frac{V^s}{Z_{conf}} \int_V \cdots \int_V \exp[-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/kT] d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (6.29)$$

Якщо $n = N/V$ – кількість частинок в одиниці об'єму, то

$$\bar{U} = \frac{n^2}{2} \int_V \int_V u(r_{12}) F_2(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (6.30)$$

Ймовірність знаходження частинки на відстані r від заданої, тобто в сферичному шарі товщини dr при хаотичному розподілі є

$$dw(r) = \frac{4\pi r^2 dr}{V}. \quad (6.31)$$

В рідині, на відміну від газу, ймовірність певного розташування частинки залежить від того, де розташовані інші частинки. Тобто існують кореляції в розподілі частинок в об'ємі, хоч і не такі жорсткі як у твердому тілі. Щоб врахувати наявність кореляцій вводять радіальну функцію розподілу $g(r)$

$$dw(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}. \quad (6.32)$$

Ця радіальна функція $g(r)$ розподілу співпадає з бінарною корелятивною функцією $F_2(r_{12})$. Інтегрування (6.16) по координатам першої частинки дає об'єм V . Введемо позначення $r_{12} = r$ і перейдемо до сферичних координат

$$\bar{U} = \frac{Vn^2}{2} \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr = \frac{Nn}{2} \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr. \quad (6.33)$$

Ця формула пов'язує середню потенціальну енергію рідини і радіальну функцію розподілу при заданому потенціалі парної взаємодії молекул при заданій температурі і густині рідини. Враховуючи, що $\bar{E} = \bar{T} + \bar{U}$ і формули (6.11) і (6.19) для середньої повної енергії одержуємо

$$\frac{\bar{E}}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{n}{2kT} \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr. \quad (6.34)$$

6.2.2 Термічне рівняння стану

Для зручності в подальших перетвореннях припустимо, що рідина знаходиться в посудині, що має форму куба. Так як тиск макроскопічної системи не залежить від форми посудини, то це не завадить загальності результатів. Начало координат вважаємо знаходиться в одній з вершин куба, осі координат суміщені з ребрами. Конфігураційний інтеграл представимо у вигляді

$$Z_{conf} = \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \cdots \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} e^{-\frac{U}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N. \quad (6.35)$$

Будемо знаходити тиск використовуючи співвідношення

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (6.36)$$

Використаємо заміну змінних

$$x_i = \sqrt[3]{V} \tilde{x}_i, \quad y_i = \sqrt[3]{V} \tilde{y}_i, \quad z_i = \sqrt[3]{V} \tilde{z}_i, \quad (i = 1, \dots, N) \quad (6.37)$$

і запишемо конфігураційний інтеграл в нових змінних

$$Z_{conf} = V^N \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 e^{-\frac{U}{kT}} d\tilde{x}_1 d\tilde{y}_1 d\tilde{z}_1 \dots d\tilde{x}_N d\tilde{y}_N d\tilde{z}_N. \quad (6.38)$$

Тоді радіусу-вектору r_{ij} j -тої частинки, коли початок координат знаходиться в положенні i -тої частинки в нових координатах буде відповідати радіус-вектор \tilde{r}_{ij}

$$\begin{aligned} r_{ij} &= \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} = \\ &= \sqrt[3]{V} \sqrt{(\tilde{x}_i - \tilde{x}_j)^2 + (\tilde{y}_i - \tilde{y}_j)^2 + (\tilde{z}_i - \tilde{z}_j)^2} = \sqrt[3]{V} \tilde{r}_{ij}, \end{aligned} \quad (6.39)$$

де

$$\tilde{r}_{ij} = \sqrt{(\tilde{x}_i - \tilde{x}_j)^2 + (\tilde{y}_i - \tilde{y}_j)^2 + (\tilde{z}_i - \tilde{z}_j)^2}. \quad (6.40)$$

Функція

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (6.41)$$

в нових змінних має вигляд

$$U = \sum_{i < j} u(\sqrt[3]{V} \tilde{r}_{ij}). \quad (6.42)$$

Так як

$$\left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial V} \right)_{\tilde{r}_{ij}} = \tilde{r}_{ij} \frac{\partial \sqrt[3]{V}}{\partial V} = \frac{1}{3} \tilde{r}_{ij} V^{-2/3} = \frac{1}{3V} \tilde{r}_{ij} \sqrt[3]{V} = \frac{r_{ij}}{3V}, \quad (6.43)$$

то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tilde{r}_{ij}} = \sum_{i < j} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial V} \right)_{\tilde{r}_{ij}} = \sum_{i < j} \frac{r_{ij}}{3V} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}. \quad (6.44)$$

Диференціюємо (6.24):

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial Z_{conf}}{\partial V} \right)_{T,N} = \\ &= NV^{N-1} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 e^{-\frac{U}{kT}} d\tilde{x}_1 d\tilde{y}_1 d\tilde{z}_1 \dots d\tilde{x}_N d\tilde{y}_N d\tilde{z}_N - \\ &- \frac{V^N}{kT} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \frac{\partial U}{\partial V} e^{-\frac{U}{kT}} d\tilde{x}_1 d\tilde{y}_1 d\tilde{z}_1 \dots d\tilde{x}_N d\tilde{y}_N d\tilde{z}_N. \end{aligned} \quad (6.45)$$

Повертаючись до старих змінних і підставляючи значення для похідної з (6.30):

$$\left(\frac{\partial Z_{conf}}{\partial V} \right)_{T,N} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N}{V} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \cdots \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} e^{-\frac{U}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N - \\
&- \sum_{i < j} \frac{1}{3VkT} \times \\
&\times \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \cdots \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} \int_0^{\sqrt[3]{V}} r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} e^{-\frac{U}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = \\
&= \frac{N}{V} Z_{conf} - \frac{N(N-1)}{6VkT} \frac{Z_{conf}}{V^2} \times \\
&\times \int_V \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \left[\frac{V^2}{Z_{conf}} \int_V \cdots \int_V e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\
&= Z_{conf} \left[\frac{N}{V} - \frac{N^2}{6V^3kT} \int_V \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} F_2(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] = \\
&= Z_{conf} \left[\frac{N}{V} - \frac{N^2}{6V^2kT} \int_0^\infty ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr \right] \quad (6.46)
\end{aligned}$$

Таким чином,

$$\frac{p}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N}{V} \left[1 - \frac{N}{6VkT} \int_0^\infty ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr \right]. \quad (6.47)$$

Остаточно, рівняння стану є

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{n}{6kT} \int_0^\infty ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr. \quad (6.48)$$

6.3 Тверде тіло

Рівняння стану зазвичай пов'язують тиск p , об'єм V і температуру T твердого тіла, проте для твердих тіл, як і для рідин, температура має набагато менше вплив на співвідношення $p-V$ і часто вважають такими, що дають малу поправку в ізотермічне рівняння стану. В теоретичних дослідженнях твердих тіл часто зручно використовувати рівняння стану з (формально) $T = 0$ і, у разі потреби, застосовувати температурні поправки.

При низьких тисках співвідношення $p - V$ твердих тіл (і рідин) може бути представлено в термінах постійної нестисненості (обернена до стисненості), що називаємо об'ємним модулем пружності

$$K = -V \frac{dp}{dV} = \rho \frac{dp}{d\rho}, \quad (6.49)$$

де ρ – густина. При використанні поняття об'ємного модуля застосовують індекси: для модуля при постійній температурі – K_T , для адіабати – K_S . Якщо розглядається область тисків, що є малою у порівнянні з K , припускають що K мало змінюється, тобто є сталим при малих стисканнях, що позначають як K_0 . Саме для таких стиснень, інтегруючи (6.49), одержимо

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \exp\left(\frac{p}{K_0}\right), \quad \text{або} \quad \frac{V}{V_0} = \exp\left(-\frac{p}{K_0}\right). \quad (6.50)$$

Залежність густини від тиску стає більш складною зі збільшенням тиску. Найпростіше співвідношення такого роду, що задовільняє цієї вимозі, відоме як рівняння Мурнагхана

$$K = K_0 + K'_0 p, \quad (6.51)$$

$$K' = K'_0 = \left(\frac{dK}{dp}\right)_{p=0}. \quad (6.52)$$

В цьому і подальшому наближеннях вважається, що K' не залежить від тиску. Рівняння Мурнагхана (6.51) має обмежену область дії. В загальному випадку спираються на розвинення:

$$K = K_0 + K'_0 p + \frac{1}{2} K''_0 p^2 + \dots \quad (6.53)$$

при цьому K''_0 від'ємне, що впливає з вивчення залежності $K(p)$.

В термінах теорії деформації при стисненні від рівноважного об'єму V_0 з густиною речовини ρ_0 до об'єму V з густиною речовини ρ одержимо

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = (1 + 2\epsilon)^{3/2} = (1 - 2f)^{3/2}, \quad (6.54)$$

де ϵ – деформація і

$$f = -\epsilon = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3} \right] = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} \right]. \quad (6.55)$$

Вільна енергія як функція від f запишеться у вигляді розвинення

$$\psi = A_2 f^2 + A_3 f^3 + A_4 f^4 + \dots \quad (6.56)$$

Продифференціюємо

$$\frac{df}{dV} = -\frac{1}{3V_0} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1/3} = \left(-\frac{1}{3V_0}\right) \frac{1}{\sqrt{1-2f}}. \quad (6.57)$$

Для знаходження інших величин треба використати формули

$$p = -\frac{d\psi}{dV} = -\left(\frac{d\psi}{df}\right) \left(\frac{df}{dV}\right), \quad (6.58)$$

$$K = V \frac{dp}{dV}, \quad (6.59)$$

$$K' = \frac{dK}{dp}, \quad (6.60)$$

$$K'' = \frac{d^2 K}{dp^2}. \quad (6.61)$$

Перепишемо їх в термінах густини:

$$\begin{aligned} p &= \frac{3}{2} K_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3}\right] \left\{1 + \frac{3}{4} K_0' \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3}\right] + \right. \\ &+ \left. \frac{3}{8} \left(K_0 K_0'' + K_0' + K_0'^2 - \frac{1}{9}\right) \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3}\right]^2 + \dots \right\}, \quad (6.62) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K &= K_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} \left\{1 + \frac{1}{2} (3K_0' - 1) \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3}\right] + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{8} (9K_0 K_0'' + 9K_0'^2 - 1) \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3}\right]^2 + \dots \right\}, \quad (6.63) \end{aligned}$$

$$K' = \frac{3}{2} K_0 K_0'' \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-2/3}\right] + \dots \quad (6.64)$$

В цих рівняннях деформація визначається відносно недеформованого стану і називається деформацією Лагранжа. Можна також розглядати,

навпаки, деформацію відносно деформованого стану, що називається деформацією Ойлера. Аналогічно (6.54) запишемо

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = (1 - 2\epsilon^*)^{3/2} = (1 + 2f^*)^{3/2}. \quad (6.65)$$

Для ойлерової деформації запишемо вільну енергію як

$$\psi = c_2 f^{*2} + c_3 f^{*3} + c_4 f^{*4} + \dots \quad (6.66)$$

і аналогічні рівнянням (6.62)–(6.64) рівняння в ойлерових деформаціях

$$p = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{7/3} - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}[K'_0 - 4] \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right] + \right. \\ \left. + \frac{3}{8} \left(K_0 K''_0 + (K'_0 - 4)(K'_0 - 3) + \frac{35}{9} \right) \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \dots \right\}, \quad (6.67)$$

$$K = K_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{5/3} \left\{ 1 + \left(\frac{3}{2}K'_0 - \frac{5}{2} \right) \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right] + \right. \\ \left. + \frac{9}{8} \left(K_0 K''_0 + K'_0 [K'_0 - 4] + \frac{35}{9} \right) \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \dots \right\}, \quad (6.68)$$

$$K' = K'_0 + \frac{3}{2}K_0 K''_0 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right] + \dots \quad (6.69)$$

Наведемо деякі з рівнянь стану, які найчастіше використовують при обробці як експериментальних, так і розрахункових даних у фізиці твердого тіла. Рівняння стану Мурнагхана, що застосовують для не дуже великих стиснень:

$$P = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{K'_0} - 1 \right]. \quad (6.70)$$

В ойлеровому підході також виникає рівняння стану Бірча

$$P = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right], \quad (6.71)$$

коли залишаються лише внески другого порядку, при цьому фіксоване значення $K'_0 = 4$. Також можна використовувати більш точні рівняння вищих порядків: рівняння стану Бірча – Мурнагхана третього порядку

$$P = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (6.72)$$

і рівняння стану Бірча – Мурнагхана четвертого порядку

$$P = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] + \right. \\ \left. + \frac{3}{8} \left[K_0 K''_0 + (K'_0 - 4)(K'_0 - 3) + \frac{35}{9} \right] \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \dots \right\}. \quad (6.73)$$

В лагранжевому підході згадаємо універсальне рівняння стану (Вінета та інших)

$$P = 3K_0 r^2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) \exp \left[1.5(K'_0 - 1) \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right], \quad (6.74)$$

де $r = V_0/V$.

Розділ 7

Статистичний зміст начал термодинаміки

7.1 Виведення з умови нормування канонічного розподілу об'єднаного першого і другого начал термодинаміки

З умови нормування статистичного розподілу одержимо

$$e^{-\frac{\Psi}{\theta}} = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega, \quad (7.1)$$

так як функція $\Psi = \Psi(\theta)$ загальна для всього ансамблю, тобто вона не залежить від координат і імпульсів, але може залежати від θ . Енергія системи $E = E(a, \theta)$ при рівновазі є функцією зовнішніх параметрів і статистичної температури θ . Знайдемо диференціал лівої та правої частин рівності (7.1). Для лівої частини маємо:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} e^{-\frac{\Psi}{\theta}} d\theta &= \frac{-\theta \frac{d\Psi}{d\theta} + \Psi \frac{d\theta}{d\theta}}{\theta^2} e^{-\frac{\Psi}{\theta}} d\theta = \\ &= e^{-\frac{\Psi}{\theta}} \left(-\frac{1}{\theta} \frac{d\Psi}{d\theta} d\theta + \frac{\Psi}{\theta^2} d\theta \right) = \\ &= e^{-\frac{\Psi}{\theta}} \left(-\frac{1}{\theta} d\Psi + \frac{\Psi}{\theta^2} d\theta \right). \end{aligned} \quad (7.2)$$

Введемо позначення

$$G = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega. \quad (7.3)$$

Тоді

$$dG = \frac{\partial G}{\partial \theta} d\theta + \sum_k \frac{\partial G}{\partial a_k} da_k. \quad (7.4)$$

Для правої частини тепер маємо

$$dG = d \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega = \frac{1}{\theta^2} d\theta \int E e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega - \frac{1}{\theta} \sum_k da_k \int \frac{\partial E}{\partial a_k} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega. \quad (7.5)$$

Далі прирівняємо праві частини (7.2) і (7.5), що є диференціалами рівняння (7.1):

$$e^{-\frac{E}{\theta}} \left(-\frac{1}{\theta} d\Psi + \frac{\Psi}{\theta^2} d\theta \right) = \frac{1}{\theta^2} d\theta \int E e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega - \frac{1}{\theta} \sum_k da_k \int \frac{\partial E}{\partial a_k} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega. \quad (7.6)$$

Помножимо обидві частини цієї рівності на $\theta e^{\frac{\Psi}{\theta}}$ і врахуємо, що $-\frac{\partial E}{\partial a_k} = A_k$. Тоді (7.6) запишеться як

$$-d\Psi + \frac{\Psi}{\theta} d\theta = \frac{1}{\theta} d\theta \int E e^{\frac{\Psi-E}{\theta}} d\Omega + \sum_k da_k \int A_k e^{\frac{\Psi-E}{\theta}} d\Omega. \quad (7.7)$$

Інтеграли, що входять в цю рівність є середніми величинами

$$\bar{E} = \int E e^{\frac{\Psi-E}{\theta}} d\Omega, \quad \bar{A}_k = \int A_k e^{\frac{\Psi-E}{\theta}} d\Omega. \quad (7.8)$$

Тому формула (7.7) може бути представлена у вигляді

$$-d\Psi + \frac{\Psi}{\theta} d\theta = \frac{1}{\theta} \bar{E} d\theta + \sum_k \bar{A}_k da_k. \quad (7.9)$$

Показник в функції канонічного розподілу позначимо через η :

$$\eta = \frac{\Psi - E}{\theta}. \quad (7.10)$$

Його середнє значення для всього ансамблю систем є

$$\bar{\eta} = \frac{\Psi - \bar{E}}{\theta}, \quad (7.11)$$

так як Ψ і θ однакові для усіх систем ансамблю і усереднюється лише енергія.

З рівняння (7.9) одержуємо

$$-d\Psi + \frac{\Psi - \bar{E}}{\theta} d\theta = \sum_k \bar{A}_k da_k, \quad (7.12)$$

або

$$-d\Psi + \bar{\eta} d\theta = \sum_k \bar{A}_k da_k. \quad (7.13)$$

З формули (5.24) маємо:

$$\bar{\eta}\theta = \psi - \bar{E}, \quad (7.14)$$

так що

$$\bar{\eta} d\theta + \theta d\bar{\eta} = d\Psi - d\bar{E}, \quad (7.15)$$

звідки

$$d\Psi = \bar{\eta} d\theta + \theta d\bar{\eta} + d\bar{E}. \quad (7.16)$$

Підставляємо (7.16) в (7.13):

$$\bar{\eta} d\theta - \bar{\eta} d\theta - \theta d\bar{\eta} - d\bar{E} = \sum_k \bar{A}_k da_k, \quad (7.17)$$

звідки

$$-\theta d\bar{\eta} = d\bar{E} + \sum_k \bar{A}_k da_k. \quad (7.18)$$

Порівняємо цю формулу з об'єднаним першим і другим початками термодинаміки

$$TdS = dU + \sum_k A_k da_k. \quad (7.19)$$

Праві частини аналогічні одна однієї. Повну аналогію можна досягти, якщо припустити, що диференціал $-d\bar{\eta}$ є аналогом диференціалу ентропії dS . Звідси витікає, що для статистичної ентропії маємо:

$$\bar{\sigma} = -\bar{\eta} = \frac{\bar{E} - \Psi}{\theta}. \quad (7.20)$$

З цього рівняння витікає, що

$$\Psi = \bar{E} - \theta\bar{\sigma}, \quad (7.21)$$

що визначає функцію Ψ . Відоме з термодинаміки рівняння

$$F = \bar{E} - TS \quad (7.22)$$

довершує цю аналогію. Крім того, порівнюючи (7.21) з (7.22), знаходимо

$$\bar{\sigma} = S/k. \quad (7.23)$$

7.2 Виведення другого начала термодинаміки

Запишемо формулу (4.48), що виражає ентропію через кількість мікростанів:

$$S = k \ln \Omega(E, a). \quad (7.24)$$

При цьому мікростан задається сукупністю зовнішніх параметрів a і енергією E . В системах де фіксована не енергія, а температура, ймовірності різних станів знаходяться за допомогою канонічного розподілу. Ентропія системи в цьому випадку визначається як середня по канонічному розподілу

$$S = k \overline{\ln \Omega(E, a)}. \quad (7.25)$$

Тоді через внутрішню енергію $U = \bar{E}$ ентропію можна обчислити як

$$S = k \ln \Omega(U, a). \quad (7.26)$$

В результаті ентропія однозначно виражена як функція термодинамічного стану системи.

Змінення ентропії в довільному рівноважному процесі дорівнює

$$dS = \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega \right)_a dE + \left(\frac{\partial}{\partial a} \ln \Omega \right)_E da. \quad (7.27)$$

Згідно з (4.71)

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, a) = \frac{1}{\theta}. \quad (7.28)$$

Тому вираз (7.27) запишемо як

$$dS = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} A da, \quad (7.29)$$

де

$$A = \theta \left(\frac{\partial}{\partial a} \ln \Omega \right)_U. \quad (7.30)$$

З формули (7.29) витікає

$$dU = \frac{\theta}{k} dS - A da. \quad (7.31)$$

Порівнюємо з першим началом термодинаміки (2.6) і знаходимо, що

$$\frac{\theta}{k} dS = \delta Q, \quad (7.32)$$

або

$$dS = \frac{k\delta Q}{\theta}. \quad (7.33)$$

Бачимо, що зліва стоїть повний диференціал функції стану системи. Тому величина $\frac{k}{\theta}$ є інтегруючим множником для кількості теплоти δq . Також з цих формул знову одержуємо $\theta = kT$. Тоді

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (7.34)$$

7.3 Виведення третього начала термодинаміки

Згідно з теоремою Нернста ентропія газу при $T = 0K$ – величина стала, яка не залежить від будь-яких змінних параметрів. У багатьох випадках вона дорівнює нулеві, тому часто її формулюють як

$$S(T = 0) = 0. \quad (7.35)$$

З формули Больцмана для ентропії рівноважного стану $S = k \ln W_{max}$, або, так як при $T = 0$ енергія газу повинна бути мінімальною, то

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln \Omega(\varepsilon_{min}). \quad (7.36)$$

Всі частинки в системі бозонів займають найнижчий енергетичний рівень, а в системі ферміонів частинки займають n найнижчих енергетичних рівнів. Тоді при $T \rightarrow 0$ з відомих комбінаторних виразів (Додаток D) одержуємо

$$W_F = \frac{g_n!}{N_n!(g_n - N_n)!}, \quad W_B = \frac{(N + g_1 - 1)!}{N!(g_1 - 1)!}. \quad (7.37)$$

У випадку відсутності виродження взагалі реалізується (7.31). Для системи ферміонів тоді маємо невироджений рівень $i = n$, тобто $g_n = 1$. З першої формули в (7.33) одержуємо $W_F = \frac{1!}{1!0!} = 1$. Для системи бозонів невиродженим буде основний рівень $g_1 = 1$ і з другої формули в (7.33) одержуємо $W_B = \frac{N!}{N!0!} = 1$. Тобто стан газу ферміонів або бозонів визначений однозначно, так як ніякі перестановки частинок у границях однієї комірки не приводять до нового стану газу. Використовуючи формулу Больцмана одержуємо (7.31).

Якщо кратності g_1 і g_n не дорівнюють одиниці (наприклад, система частинок зі спіном), то ентропія при $T = 0$ може не дорівнювати нулеві,

але бути сталою величиною, тобто не залежити від тиску, об'єму або інших змінних. У випадку системи ферміонів

$$S(T = 0) = k \ln \frac{g_n!}{N_n!(g_n - N_n)!} \quad (7.38)$$

і використовуючи формулу Стірлінга знаходимо

$$S(T = 0) = k [g_n \ln g_n - N_n \ln N_n - (g_n - N_n) \ln(g_n - N_n)]. \quad (7.39)$$

Якщо рівень $i = n$ заповнений повністю $N_n = g_n$, то

$$S(T = 0) = -k(g_n - N_n) \ln(g_n - N_n), \quad (7.40)$$

що приводить до невизначеності $0 \cdot \infty$, яка за допомогою правила Лопітала

$$\lim_{x \rightarrow +0} (x \cdot \ln x) = \lim_{x \rightarrow +0} \frac{\ln x}{x^{-1}} = \lim_{x \rightarrow +0} \frac{\frac{1}{x}}{-\frac{1}{x^2}} = - \lim_{x \rightarrow +0} x = 0 \quad (7.41)$$

приводить до співпадіння з попереднім результатом. Якщо рівень $i = n$ недозаповнений, то

$$S(T = 0) \leq k g_n \ln g_n. \quad (7.42)$$

У випадку системи бозонів маємо

$$S(T = 0) = k \ln \frac{(N + g_1 - 1)!}{N!(g_1 - 1)!}. \quad (7.43)$$

Тоді, використовуючи формулу Стірлінга, знаходимо

$$S(T = 0) = k [(N + g_1 - 1) \ln(N + g_1 - 1) - N \ln N - (g_1 - 1) \ln(g_1 - 1)] \quad (7.44)$$

і, враховуючи $N \gg g_1$, маємо

$$S(T = 0) = k [(N + g_1 - 1) \ln N - N \ln N] = k(g_1 - 1) \ln N. \quad (7.45)$$

7.4 Рівнорозподіл енергії за ступенями вільності

Виведемо теорему про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності з канонічного розподілу. Середнє значення кінетичної енергії, що приходить на одну ступінь вільності за канонічним розподілом є

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m_i} \bar{p}_i^2 = \frac{1}{2m_i} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}. \quad (7.46)$$

Інтеграли в чисельнику і знаменнику запишемо як

$$\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int p_i^2 e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\Gamma^*, \quad (7.47)$$

$$\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\Gamma^*, \quad (7.48)$$

де в $d\Gamma^*$ виключений диференціал dp_i , так як по змінній p_i інтегрування проводиться окремо, а енергія є

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U. \quad (7.49)$$

Другі множники в виразах справа в (7.47) і (7.48) дорівнюють один одному і тому

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2m_i} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} d\Gamma}. \quad (7.50)$$

Згідно з Додатком С.2 інтеграли мають значення:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_i^2 e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2m_i kT)^{3/2} \quad (7.51)$$

і

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i = \sqrt{2\pi m_i kT}. \quad (7.52)$$

Підстановка в (7.50) дає

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2m_i} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2m_i kT)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_i kT}} = \frac{1}{2} kT. \quad (7.53)$$

7.4.1 Застосування теореми в класичній теорії теплоємності

Серед прикладень теореми про рівний розподіл енергії за ступенями вільності згадаємо лише визначення теплоємності багатоатомного газу. У тривимірному просторі вважаємо, що молекула має три поступальні, три обертальні та f коливальних ступенів вільності. При малих зсувах від положення рівноваги усі коливання можна вважати гармонічними. У

цьому випадку потенціальна енергія, що входить в повну енергію (7.49), теж може бути виділена з загального розрахунку, а так як вона теж квадратична (але не за імпульсами, а за загальними координатами), то аналогічний підрахунок приводить до додавання на кожну ступінь вільності ще по $\frac{1}{2}kT$ і враховуючи доданок від кінетичної енергії загалом по kT на кожну коливальну ступінь вільності. Тоді для енергії газу маємо

$$E = N\bar{\varepsilon} = N \left(\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT + fkT \right) = NkT(f + 3), \quad (7.54)$$

а для теплоємності

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk(f + 3). \quad (7.55)$$

Розділ 8

Квантова теорія теплоємності ідеального газу

8.1 Обчислення статистичної суми за станами однієї молекули

Запишемо статистичну суму вважаючи, що верхню границю можна покласти рівній нескінченності

$$Z = \sum_{E=0}^{\infty} \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (8.1)$$

Цю статистичну суму можна представити у вигляді добутку статистичних сум окремих частинок, так як в ідеальному газі немає взаємодії між частинками. Розглянемо спочатку приклад системи, що складається з двох молекул.

Запишемо статистичну суму такої системи у вигляді

$$Z = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon - (\varepsilon - \varepsilon_1)}{kT}}. \quad (8.2)$$

Врахуємо, що

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon} \zeta(\varepsilon_1) \zeta(\varepsilon - \varepsilon_1). \quad (8.3)$$

Тут $\varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_1$. Одержимо для статистичної суми

$$Z = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon_2=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}}. \quad (8.4)$$

Так як розглядається квантовий випадок, то для кількості станів використовуємо символ ζ , при цьому однакові як частинки, так і умови, в яких вони знаходяться і значить $\zeta_1(\varepsilon_1) = \zeta_2(\varepsilon_2) = \zeta(\varepsilon)$. Крім того, у молекул однаковий спектр енергетичних рівнів і тому

$$Z = \left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2. \quad (8.5)$$

Квантові частинки не лише однакові, вони – тотожні, тобто нерозрізненіми є стани системи при перестановках частинок за квантовими станами. У випадку двох частинок це приводить до вдвічі меншої кількості станів ніж добуток $\zeta(\varepsilon_1)\zeta(\varepsilon_2)$. Таким чином

$$Z = \frac{1}{2} \left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2. \quad (8.6)$$

Узагальнимо цей вираз на систему, що складається з N частинок:

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^N. \quad (8.7)$$

Тобто достатньо обчислити суму по станам однієї молекули

$$Z_1 = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (8.8)$$

8.2 Поділ теплоємності на складові

З квантової механіки відомо, що поступальний рух молекули як цілого можна відокремити від внутрішнього руху. Наближено внутрішній рух можна представити, розглядаючи окремо коливання ядер і обертання молекули як цілого. Повну механічну енергію частинки в цьому наближенні запишемо як

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rot}. \quad (8.9)$$

Відповідно, статистична сума

$$Z = Z_{tr} Z_{vib} Z_{rot}, \quad (8.10)$$

де

$$Z_{tr} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega_{tr}(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (8.11)$$

$$Z_{vib} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega_{vib}(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (8.12)$$

$$Z_{rot} = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega_{rot}(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (8.13)$$

В квантовому випадку для N частинок статистична сума буде

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{tr} Z_{vib} Z_{rot})^N. \quad (8.14)$$

Теплоємність газу знаходимо з формули

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (8.15)$$

Внутрішня енергія, що виражена через статистичну суму, є

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (8.16)$$

Її представимо як суму енергій поступального, коливального і обертального руху частинок

$$U = U_{tr} + U_{vib} + U_{rot}. \quad (8.17)$$

Для цих величин запишемо співвідношення:

$$U_{tr} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{N!} (Z_{tr})^N, \quad (8.18)$$

$$U_{vib} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{vib}, \quad (8.19)$$

$$U_{rot} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{rot}. \quad (8.20)$$

Для теплоємності маємо суму

$$C_V = C_{tr} + C_{vib} + C_{rot}, \quad (8.21)$$

де

$$C_{tr} = \frac{\partial U_{tr}}{\partial T}, \quad (8.22)$$

$$C_{vib} = \frac{\partial U_{vib}}{\partial T}, \quad (8.23)$$

$$C_{rot} = \frac{\partial U_{rot}}{\partial T}. \quad (8.24)$$

8.3 Поступальний рух

При поступальному русі рівні енергії квазінеперервні, тому можемо перейти від статистичної суми до статистичного інтегралу

$$Z_{tr} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega(\varepsilon), \quad (8.25)$$

де

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f} \quad (8.26)$$

– кількість квантових станів.

Переходимо до інтегрування за загальними координатами та імпульсами:

$$Z_{tr} = \int e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (8.27)$$

Для поступального руху $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, $f = 3$. В декартових координатах (8.27) приймає вигляд

$$\begin{aligned} Z_{tr} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V. \end{aligned} \quad (8.28)$$

З (8.18) і (8.22) одержуємо

$$\begin{aligned} C_{tr} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[kT^2 \frac{3N}{2} \frac{1}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{2} kTN \right] = \frac{3}{2} kN. \end{aligned} \quad (8.29)$$

8.4 Коливальний рух

У якості моделі такого руху візьмемо гармонічний осцилятор з частотою ω . Рівні енергії одновимірного осцилятора не вироджені, тобто $\Omega_{vib}(\varepsilon) = 1$. Значення енергії відомі з квантової механіки:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right); \quad n = 0, 1, \dots \quad (8.30)$$

Тоді коливальна статистична сума є

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}. \quad (8.31)$$

Застосуємо формули суми нескінченної спадної геометричної прогресії для обчислення цієї суми:

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \quad (8.32)$$

Введемо позначення $\theta = \frac{\hbar\omega}{k}$. Цей параметр називається характеристичною температурою. Підставляючи його в (8.32), одержимо

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\theta}{2T}} - e^{-\frac{\theta}{2T}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\theta}{2T}}. \quad (8.33)$$

Враховуючи (8.19) і (8.23), знаходимо для теплоємності:

$$\begin{aligned} C_{vib} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\theta}{2T}} \right] = \\ &= -Nk \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \operatorname{cth} \frac{\theta}{2T} \left(-\frac{\theta}{2T^2} \right) \right] = Nk \frac{\theta}{2} \frac{\partial}{\partial T} \operatorname{cth} \frac{\theta}{2T} = \\ &= \frac{kN}{4} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{\theta}{2T}}. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Коливальна теплоємність – складна функція температури. Розглянемо граничні випадки. При $T \gg \theta$ маємо $\operatorname{sh} \frac{\theta}{2T} \approx \frac{\theta}{2T}$ і тоді

$$C_{vib} = \frac{kN}{4} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{4T^2}{\theta^2} = kN. \quad (8.35)$$

При $T \ll \theta$ маємо

$$\operatorname{sh} \frac{\theta}{2T} = \frac{e^{\frac{\theta}{2T}} - e^{-\frac{\theta}{2T}}}{2} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{\theta}{2T}} \quad (8.36)$$

і тоді

$$C_{vib} = \frac{kN}{4} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{4}{e^{\frac{2\theta}{T}}} = kN \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}. \quad (8.37)$$

При $T = 0$ маємо $C_{vib} = 0$. Зауважимо, що при кімнатних і ще нижчих температурах коливальною теплоємністю можна знехтувати.

8.5 Обертальний рух

Двухатомна молекула подібна до квантового ротатора з постійним моментом інерції. З квантової механіки відомо, що енергія ротатора приймає дискретний ряд значень:

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2M} j(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (8.38)$$

де M – момент інерції відносно центра мас системи. Рівні енергії вироджені, так як при заданій енергії (і моменті імпульсу) може бути $(2j+1)$ станів з різною проекцією моменту імпульсу:

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2MkT}}. \quad (8.39)$$

Введемо характеристичну температуру $\theta = \frac{\hbar^2}{2Mk}$.

При $T \gg \theta$ рівні енергії можна вважати квазінеперервними, так як інтервали між рівнями виявляються набагато менше ніж kT . У цьому випадку підсумовування наближено замінюється інтегруванням:

$$\begin{aligned} Z_{rot} &\approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} dj = \left[\begin{array}{l} x = j(j+1) \\ dx = (2j+1) dj \end{array} \right] = \\ &= \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta}{T} x} dx = \frac{T}{\theta}. \end{aligned} \quad (8.40)$$

Використовуємо (8.20) і (8.24) для знаходження обертальної теплоємності

$$\begin{aligned} C_{rot} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{T}{\theta} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\theta}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{T}{\theta} \right] = \frac{\partial}{\partial T} [NkT] = Nk. \end{aligned} \quad (8.41)$$

При $T \ll \theta$ в сумі (8.39) можна залишити лише перші два доданки, а рештою знехтувати.

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} \approx 1 + 3e^{-\frac{2\theta}{T}} \quad (8.42)$$

Для теплоємності тепер будемо мати вираз

$$C_{rot} = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 + 3e^{-\frac{2\theta}{T}} \right) \right]. \quad (8.43)$$

Враховуючи формулу $\ln\left(1 + 3e^{-\frac{2\theta}{T}}\right) \approx 3e^{-\frac{2\theta}{T}}$ і інтегруючи, одержимо

$$\begin{aligned} C_{rot} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 3e^{-\frac{2\theta}{T}} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{2\theta}{T} \right) \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[6Nk\theta e^{-\frac{2\theta}{T}} \right] = 6Nk\theta e^{-\frac{2\theta}{T}} \frac{2\theta}{T^2} = \\ &= 12Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{2\theta}{T}}. \end{aligned} \tag{8.44}$$

При $T \rightarrow 0$ маємо $C_{rot} \rightarrow 0$.

Розділ 9

Квантові розподіли

9.1 Розподіл Фермі–Дірака

9.1.1 Виведення статистичного розподілу Фермі–Дірака з великого канонічного розподілу

Для того, щоб обчислити середнє значення кількості частинок \bar{n}_α в одночастинковому стані α зручно використати великий канонічний розподіл Гіббса. Прикладемо його до системи, що складається з усіх атомів газу, що знаходяться в квантовому стані α . Решта утворює термостат. Ймовірність того, що дана підсистема має n частинок і енергію ε дорівнює

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum_\varepsilon \sum_n \Omega(\varepsilon, n) e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}. \quad (9.1)$$

Так як усі частинки у стані α мають однакову енергію ε_α , енергія даної підсистеми буде

$$\varepsilon = n\varepsilon_\alpha. \quad (9.2)$$

Крім того, не важливо, які саме з n частинок з N можливих входять в систему, що досліджується. Кожному набору з n атомів з-за тотожності частинок відповідає один і лише один стан підсистеми. Тому $\Omega(\varepsilon, n) = \Omega(n) = 1$. Звідси витікає

$$W(\varepsilon, n) = W(n) = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}}{\sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}}. \quad (9.3)$$

Для розрахунку \bar{n}_α скористаємося формулою

$$N = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln G. \quad (9.4)$$

Потенційну енергію запишемо як

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln G + \mu N. \quad (9.5)$$

Згідно (9.3) велика статистична сума має вигляд

$$G = \sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}. \quad (9.6)$$

Тому

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n} \quad (9.7)$$

або, якщо ввести нову змінну

$$x = e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} \quad (9.8)$$

одержимо

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n x^n. \quad (9.9)$$

Границі для кількості частинок у системі для системи ферміонів не перевищують одиниці (не більше однієї частинки в кожному квантовому стані). Нижня границя, очевидно, дорівнює нулеві.

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^1 x^n = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} \right) \quad (9.10)$$

і тоді

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{1}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}} \cdot \frac{1}{kT} e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}. \quad (9.11)$$

Ця формула визначає розподіл Фермі – Дірака.

9.1.2 Виведення статистичного розподілу Фермі–Дірака з принципу максимуму ентропії

Припустимо, що маємо систему з N частинок, наприклад, одноатомний ідеальний газ певного об'єму, на який не впливають зовнішні поля. Нехай в i -ому стані знаходиться n_i частинок. Квантові стани поділимо на групи за значеннями енергії. Енергія всіх частинок в α -ій групі дорівнює ε_α , в цю групу входять g_α станів і N_α частинок. Кількість способів,

яким можна розподілити частинки по енергіям визначається (Додаток D.1, формула (D.2)) як

$$\Omega_\alpha = \frac{g_\alpha!}{N_\alpha!(g_\alpha - N_\alpha)!}. \quad (9.12)$$

Тому повна кількість мікростанів для ферміонного газу дорівнює

$$\Omega = \prod_\alpha \Omega_\alpha = \prod_\alpha \frac{g_\alpha!}{N_\alpha!(g_\alpha - N_\alpha)!}. \quad (9.13)$$

Використовуємо формулу Больцмана для ентропії

$$S = k \ln W_T = k \ln \Omega. \quad (9.14)$$

Статистична вага стану виражається формулою (9.13). Тоді для ентропії маємо

$$S = k \sum_\alpha \{\ln g_\alpha! - \ln N_\alpha! - \ln(g_\alpha - N_\alpha)!\}. \quad (9.15)$$

Якщо виконуються нерівності $g_\alpha \gg 1$, $N_\alpha \gg 1$ і $g_\alpha \gg N_\alpha$, то, враховуючи $\ln x! = x \ln x - x$, з достатньою точністю маємо

$$\begin{aligned} S &= k \sum_\alpha \{g_\alpha \ln g_\alpha - g_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha + N_\alpha - \\ &\quad - (g_\alpha - N_\alpha) \ln(g_\alpha - N_\alpha) + g_\alpha - N_\alpha\}. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Спростуємо цей вираз

$$S = k \sum_\alpha \{g_\alpha \ln g_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha - (g_\alpha - N_\alpha) \ln(g_\alpha - N_\alpha)\}. \quad (9.17)$$

Для знаходження розподілу частинок в рівноважному стан системи треба знайти максимум ентропії, що залежить від всіх N_α . Тобто знайти $\frac{\partial S}{\partial N_\alpha} = 0$. Також треба врахувати закони збереження кількості частинок і збереження енергії:

$$\sum_\alpha N_\alpha = N, \quad \sum_\alpha \varepsilon_\alpha N_\alpha = E, \quad (9.18)$$

з яких витікають умови

$$\sum_\alpha \delta N_\alpha = 0, \quad \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \delta N_\alpha = 0. \quad (9.19)$$

Диференціюємо (9.17) по N_α і прирівнюємо результат до нуля.

$$k \sum_{\alpha} \left\{ -\ln N_\alpha - \frac{N_\alpha}{N_\alpha} - (-1) \ln(g_\alpha - N_\alpha - (-1) \frac{g_\alpha - N_\alpha}{g_\alpha - N_\alpha}) \right\} \delta N_\alpha = 0 \quad (9.20)$$

і далі скорочуємо до виразу

$$\sum_{\alpha} \{ \ln(g_\alpha - N_\alpha) - \ln N_\alpha \} \delta N_\alpha = 0. \quad (9.21)$$

Якщо б усі δN_α були незалежними, то значення N_α можна було б знайти, прирівнюючи нулеві коефіцієнти при δN_α у співвідношенні (9.21), але ще треба врахувати обмеження, що витікають з (9.19). Помножимо перше з них на довільну сталу γ , а друге – на β і складемо з рівністю (9.21), Одержуємо

$$\sum_{\alpha} \{ \ln(g_\alpha - N_\alpha) - \ln N_\alpha + \gamma + \beta \varepsilon_\alpha \} \delta N_\alpha = 0. \quad (9.22)$$

Всі δN_α тепер можна вважати незалежними і тоді треба прирівняти до нуля коефіцієнти при δN_α в (9.22). Звідки знаходимо

$$\ln \frac{g_\alpha - N_\alpha}{N_\alpha} = -\gamma - \beta \varepsilon_\alpha \quad (9.23)$$

і тоді

$$\frac{g_\alpha}{N_\alpha} = e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} + 1. \quad (9.24)$$

Звідси витікають значення чисел N_α , при яких досягається максимум ентропії ферміонного газу:

$$N_\alpha = \frac{g_\alpha}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} + 1}. \quad (9.25)$$

Середня кількість частинок, що приходить на один квантовий стан, буде

$$\bar{n}_\alpha = \frac{N_\alpha}{g_\alpha} = \frac{1}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} + 1}. \quad (9.26)$$

Знов приходимо до розподілу Фермі–Дірака.

9.1.3 Ентропія системи ферміонів

Скористаємося формулою (9.17) для ентропії фермі-газу

$$S = k \sum_{\alpha} \{ g_\alpha \ln g_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha - (g_\alpha - N_\alpha) \ln(g_\alpha - N_\alpha) \} \quad (9.27)$$

і введемо величину

$$x_\alpha = e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha}. \quad (9.28)$$

Знаходимо для величин, що нас цікавлять в (9.27)

$$N_\alpha = \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1}, \quad (9.29)$$

$$g_\alpha - N_\alpha = \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1}. \quad (9.30)$$

Тепер можемо переписати (9.27) як

$$S = k \sum_\alpha \left\{ g_\alpha \ln g_\alpha - \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} \ln \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} - \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \ln \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \right\}. \quad (9.31)$$

Проводимо подальші перетворення

$$\begin{aligned} S = & k \sum_\alpha \left\{ \left(\frac{g_\alpha(x_\alpha + 1)}{x_\alpha + 1} - \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} - \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \right) \ln g_\alpha + \right. \\ & \left. + \left(\frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} + \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \right) \ln(x_\alpha + 1) - \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \ln x_\alpha \right\}. \end{aligned} \quad (9.32)$$

Групуємо доданки

$$S = k \sum_\alpha \left\{ g_\alpha \ln(x_\alpha + 1) - g_\alpha \ln x_\alpha + \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} \ln x_\alpha \right\}. \quad (9.33)$$

Так як

$$\ln x_\alpha = -\gamma - \beta \varepsilon_\alpha, \quad (9.34)$$

то для ентропії фермі-газу одержимо

$$S = k \sum_\alpha \left\{ -\frac{(\gamma + \beta \varepsilon_\alpha) g_\alpha}{x_\alpha + 1} + g_\alpha \ln \left(1 + \frac{1}{x_\alpha} \right) \right\}. \quad (9.35)$$

Якщо врахувати вирази для загальної кількості частинок і енергії

$$\sum_\alpha \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} = N, \quad \sum_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha g_\alpha}{x_\alpha + 1} = E, \quad (9.36)$$

то остаточно маємо

$$S = -k\gamma N - k\beta E + k \sum_\alpha g_\alpha \ln \left(1 + e^{\gamma + \beta \varepsilon_\alpha} \right). \quad (9.37)$$

9.2 Розподіл Бозе–Айнштайна

9.2.1 Виведення статистичного розподілу Бозе–Айнштайна з великого канонічного розподілу

На відміну від розподілу для ферміонів кількість частинок в системі бозонів у будь-якому стані необмежена. Якщо $N \gg 1$, то вважають, що можна покласти замість верхньої границі нескінченність. Виходячи з формули (9.9) запишемо

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^{\infty} x^n. \quad (9.38)$$

Ряд в (9.37) стає нескінченною геометричною прогресією з початковим з початковим членом 1 і знаменником x :

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}}. \quad (9.39)$$

Звідси

$$\begin{aligned} \bar{n}_\alpha &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}} \right) = \\ &= -kT \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}} \left(-\frac{1}{kT} \right) e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Ця формула називається розподілом Бозе – Айнштайна.

9.2.2 Виведення статистичного розподілу Бозе–Айнштайна з принципу максимуму ентропії

Кількість способів, яким можна розподілити частинки по енергіям визначається (Додаток D.2, формула (D.5)) як

$$\Omega_\alpha = \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha! (g_\alpha - 1)!}. \quad (9.41)$$

Тому повна кількість мікростанів для ферміонного газу дорівнює

$$\Omega = \prod_{\alpha} \Omega_\alpha = \prod_{\alpha} \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha! (g_\alpha - 1)!}. \quad (9.42)$$

Використовуємо формулу Больцмана для ентропії

$$S = k \ln W_T = k \ln \Omega. \quad (9.43)$$

Статистична вага стану виражається формулою (9.42). Тоді для ентропії маємо

$$S = k \sum_{\alpha} \{ \ln(g_{\alpha} + N_{\alpha} - 1)! - \ln N_{\alpha} - \ln(g_{\alpha} - 1)! \}. \quad (9.44)$$

Будемо вважати, що всі $N_{\alpha} \gg 1$ і всі $g_{\alpha} \gg 1$. Знов користуємось формулою Стірлінга $\ln x! = x \ln x - x$ і знаходимо для ентропії

$$\begin{aligned} S &= k \sum_{\alpha} \{ (N_{\alpha} + g_{\alpha}) \ln(N_{\alpha} + g_{\alpha}) - \\ &\quad - N_{\alpha} - g_{\alpha} - N_{\alpha} \ln N_{\alpha} + N_{\alpha} - g_{\alpha} \ln g_{\alpha} + g_{\alpha} \}. \end{aligned} \quad (9.45)$$

Спростуємо цей вираз:

$$S = k \sum_{\alpha} \{ (N_{\alpha} + g_{\alpha}) \ln(N_{\alpha} + g_{\alpha}) - N_{\alpha} \ln N_{\alpha} - g_{\alpha} \ln g_{\alpha} \}. \quad (9.46)$$

Умова екстремума $\delta S = 0$. Знов, як і випадку для ферміонів, треба знаходити $\frac{\partial S}{\partial N_{\alpha}} = 0$ при тих самих додаткових умовах:

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} = N, \quad \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} N_{\alpha} = E, \quad (9.47)$$

з яких витікають потрібні в подальших перетвореннях суми варіацій

$$\sum_{\alpha} \delta N_{\alpha} = 0, \quad \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \delta N_{\alpha} = 0. \quad (9.48)$$

Диференціюємо (9.46) за N_{α} і результат прирівнюємо нулеві

$$k \sum_{\alpha} \left\{ \ln(N_{\alpha} + g_{\alpha}) + \frac{N_{\alpha} + g_{\alpha}}{N_{\alpha} + g_{\alpha}} - \ln N_{\alpha} - \frac{N_{\alpha}}{N_{\alpha}} \right\} \delta N_{\alpha} = 0. \quad (9.49)$$

Після спрощення маємо

$$\sum_{\alpha} \{ \ln(N_{\alpha} + g_{\alpha}) - \ln N_{\alpha} \} \delta N_{\alpha} = 0. \quad (9.50)$$

Враховуємо (9.48) з відповідними коефіцієнтами і додаємо до (9.51):

$$\sum_{\alpha} \left\{ \ln \frac{N_{\alpha} + g_{\alpha}}{N_{\alpha}} + \gamma + \beta \varepsilon_{\alpha} \right\} \delta N_{\alpha} = 0. \quad (9.51)$$

Так як усі δN_α незалежні, то прирівнюємо до нуля коефіцієнти при них і знаходимо

$$\ln \frac{N_\alpha + g_\alpha}{N_\alpha} + \gamma + \beta \varepsilon_\alpha = 0. \quad (9.52)$$

Звідки маємо

$$\frac{N_\alpha + g_\alpha}{N_\alpha} = e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} \quad (9.53)$$

і потім

$$N_\alpha = \frac{g_\alpha}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} - 1}. \quad (9.54)$$

Середня кількість частинок, що приходить на один квантовий стан, дорівнює

$$\bar{n}_\alpha = \frac{N_\alpha}{g_\alpha} = \frac{1}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} - 1}. \quad (9.55)$$

Це є розподіл Бозе–Айнштейна

9.2.3 Ентропія системи бозонів

Скористаємося формулою (9.46) для ентропії бозе-газу

$$S = k \sum_{\alpha} \{(N_\alpha + g_\alpha) \ln(N_\alpha + g_\alpha) - N_\alpha \ln N_\alpha - g_\alpha \ln g_\alpha\}. \quad (9.56)$$

Аналогічно випадку фермі-газу вводимо допоміжну величину

$$x_\alpha = e^{-\gamma - \beta \varepsilon_\alpha} \quad (9.57)$$

і знаходимо для потрібних величин вирази

$$N_\alpha = \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1}, \quad (9.58)$$

$$N_\alpha + g_\alpha = \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1}. \quad (9.59)$$

Тепер можемо переписати (9.56) як

$$S = k \sum_{\alpha} \left\{ \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} - \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} - g_\alpha \ln g_\alpha \right\}. \quad (9.60)$$

Перетворюємо цей вираз далі як

$$S = k \sum_{\alpha} \left\{ \left(\frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} - \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} - g_\alpha \right) \ln g_\alpha + \right.$$

$$+ \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln x_\alpha + \left(\frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} - \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} \right) \ln(x_\alpha - 1) \Big\}. \quad (9.61)$$

Групуємо доданки

$$S = k \sum_\alpha \left\{ \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln x_\alpha - g_\alpha \ln(x_\alpha - 1) \right\}. \quad (9.62)$$

Так як

$$\ln x_\alpha = -\gamma - \beta \varepsilon_\alpha, \quad (9.63)$$

то для ентропії бозе-газу одержимо

$$S = k \sum_\alpha \left\{ \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln x_\alpha + g_\alpha \ln x_\alpha - g_\alpha \ln(x_\alpha - 1) \right\}, \quad (9.64)$$

що зручніше представити як

$$S = k \sum_\alpha \left\{ -\frac{(\gamma + \beta \varepsilon_\alpha) g_\alpha}{x_\alpha - 1} - g_\alpha \ln \left(1 - \frac{1}{x_\alpha} \right) \right\}. \quad (9.65)$$

Якщо врахувати вирази для загальної кількості частинок і енергії

$$\sum_\alpha \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} = N, \quad \sum_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha g_\alpha}{x_\alpha - 1} = E, \quad (9.66)$$

то остаточно маємо

$$S = -k\gamma N - k\beta E - k \sum_\alpha g_\alpha \ln(1 - e^{\gamma + \beta \varepsilon_\alpha}). \quad (9.67)$$

9.2.4 Об'єднане I і II начала термодинаміки для квантових систем

Формули для ентропії квантових ідеальних газів можна записати у вигляді одного співвідношення:

$$S = -k\gamma N - k\beta E \pm k \sum_\alpha g_\alpha \ln(1 \pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_\alpha}), \quad (9.68)$$

де знак '+' відповідає ферміонам, а знак '-' – бозонам.

Обчислимо похідні від ентропії $\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V}$ і $\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V}$. Обчислимо ці величини. Спочатку знаходимо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} = -kN - k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} -$$

$$- k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} \pm k \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{1 \pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}} (\pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}) \quad (9.69)$$

Так як

$$N = \pm \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{1 \pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}} (\pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}), \quad (9.70)$$

то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V}. \quad (9.71)$$

Тепер обчислимо

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} &= -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} - kE - \\ &- k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} \pm k \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{1 \pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}} (\pm \varepsilon_{\alpha} e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}). \end{aligned} \quad (9.72)$$

Так як

$$E = \pm \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{1 \pm e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}} (\pm \varepsilon_{\alpha} e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}), \quad (9.73)$$

то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V}. \quad (9.74)$$

Помножимо (9.71) на $d\gamma$, а (9.74) на $d\beta$ і складемо одержані вирази:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} d\beta &= -\gamma k \left[\left(\frac{\partial N}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} d\beta \right] - \\ &- \beta k \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{\gamma, V} d\beta \right] \end{aligned} \quad (9.75)$$

або

$$dS_{(V)} = -k\gamma dN_{(V)} - k\beta dE_{(V)}. \quad (9.76)$$

Згадаємо основну термодинамічну рівність (об'єднане перше та друге начала), але з урахуванням змінної кількості частинок

$$TdS = dU + PdV - \mu dN. \quad (9.77)$$

При цьому треба врахувати, що $V = const$, тоді

$$TdS = dU - \mu dN. \quad (9.78)$$

Цей вираз запишемо як

$$dS = \frac{dU - \mu dN}{T} = -\frac{\mu}{T} dN_{(V)} + \frac{1}{T} dU_{(V)}. \quad (9.79)$$

Порівнюючи з (9.76) знаходимо

$$\gamma = \frac{\mu}{kT}, \quad \beta = -\frac{1}{kT}. \quad (9.80)$$

Остаточно розподіли фермі і бозе частинок мають вигляд

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (9.81)$$

9.2.5 Фотонний газ

Фотони зі спіном, що дорівнює одиниці описуються статистикою Бозе–Айнштайна. Фотони випромінюються і поглинаються без будь-яких обмежень, тому їхня кількість не фіксована. Розглянемо рівноважне випромінювання, тобто фотонний газ в стані рівноваги. Стан рівноважного випромінювання повністю визначається температурою, від якої і залежать всі внутрішні параметри даної системи. Середнє число фотонів знаходимо за допомогою середніх чисел заповнення

$$\bar{N} = \sum_\alpha \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}. \quad (9.82)$$

Кількість коливань в інтервалі частот для електромагнітного випромінювання

$$dN(\omega) = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} d\omega. \quad (9.83)$$

Якщо врахувати

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad (9.84)$$

то одержимо

$$dN(\varepsilon) = V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 c^3 \hbar^3}. \quad (9.85)$$

Тоді

$$\bar{N} = \int_0^\infty \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} \quad (9.86)$$

є функцією лише температури, але у виразі (9.86) є також параметр μ . Тому потрібно покласти

$$\mu = 0, \quad (9.87)$$

щоб кількість фотонів не залежала від μ . Для фотонного газу середнє число фотонів з данною енергією ε визначається як

$$n_\varepsilon = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (9.88)$$

Використовуючи формули (9.85) і (9.88), одержимо

$$u(\varepsilon)d\varepsilon = \varepsilon n_\varepsilon dN(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}, \quad (9.89)$$

або, враховуючи (9.84),

$$u(\omega)d\omega = \frac{V \hbar \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 \left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)}. \quad (9.90)$$

Тобто одержуємо відому формулу Планка.

9.2.6 Бозе-конденсат

Середнє число частинок, що мають енергії від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ є

$$dn = \frac{dN(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}, \quad (9.91)$$

де $dN(\varepsilon)$ – кількість енергетичних рівнів в даному інтервалі. Обчислюючи кількість рівнів в імпульсному просторі

$$dN(p) = 4\pi p^2 dp \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} = \frac{p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3} V, \quad (9.92)$$

перейдемо до енергії $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, звідки $p^2 dp = \sqrt{2m^3 \varepsilon} d\varepsilon$ і для кількості енергетичних рівнів в енергетичному просторі одержимо

$$dN(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3} V}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (9.93)$$

Інтегруємо (9.90) від нуля до нескінченності і знаходимо

$$N = \frac{\sqrt{2m^3} V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}, \quad (9.94)$$

звідки можна знайти хімічний потенціал μ .

Так як і середнє число частинок dn , і кількість енергетичних рівнів dN додатні, то

$$\mu < 0, \quad (9.95)$$

так як інакше при $0 < \varepsilon < \mu$ знаменник в (9.89) від'ємний і тому dn також від'ємне, що неприпустимо.

Хімічний потенціал μ монотонно зменшується з ростом температури. За правилами диференціювання неявних функцій одержимо (зручно перейти до змінної $\theta = kT$)

$$\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = - \frac{\frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1}}{\frac{\partial}{\partial \mu} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1}} = - \frac{\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon-\mu}{\theta^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1)^2}}{\int_0^{\infty} \frac{1}{\theta} \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}} - 1)^2}}. \quad (9.96)$$

Але через (9.95) $\varepsilon - \mu > 0$, тоді, підінтегральні вирази в даній формулі додатні при всіх значеннях ε і тому

$$\frac{\partial \mu}{\partial \theta} < 0. \quad (9.97)$$

При зменшенні температури μ може лише зростати від більш від'ємних значень до більш високих, аж до максимального значення $\mu = 0$.

Максимальне, тобто нульове, значення μ , досягається при деякій критичній температурі T_0 . Якщо покласти в рівнянні (9.94) $\mu = 0$, то

$$N = \frac{\sqrt{2m^3V}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta_0} - 1} = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \theta_0^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}. \quad (9.98)$$

Інтеграл в (9.98) наближено дорівнює

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = 2.31. \quad (9.99)$$

Для критичної температури маємо

$$\theta_0 = \frac{2^{1/3}\pi^{4/3}}{(2.31)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (9.100)$$

Ця температура мала, але вона ненульова, тобто існує область температур нижчих за критичну. Для таких температур $\mu = 0$, так як хімічний потенціал не зменшується при зменшенні температури через (9.97) і не

може стати додатним через (9.95). Для $\theta < \theta_0$ умова (9.94) виконується лише при кількості частинок N_1 меншої за N . Якщо додати ще умову $\mu = 0$, то (9.94) переходить в (9.98) і тоді

$$\frac{N_1}{N} = \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{3/2}. \quad (9.101)$$

Так як число частинок в системі постійно, то вважають, що при $\theta < \theta_0$ лише N_1 частинок з повної кількості N розподіляється за енергетичними рівнями у відповідності з (9.91), тобто як

$$dn(\varepsilon) = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1} = \frac{N_1}{2.31\theta^{3/2}} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1}. \quad (9.102)$$

Залишок з $N - N_1$ частинок знаходиться на найнижчому рівні, тобто перебуває в конденсованій фазі. Його називають бозе-конденсатом.

Тобто ідеальний газ, що складається з частинок з цілим спіном, при низьких температурах може знаходитися в двох макроскопічно різних станах або в двох фазах: в звичайній газоподібній з розподілом по рівням, згідно з (9.102), і в 'конденсованій', що знаходиться на найнижчому можливому рівні.

Розділ 10

Конденсовані тіла

10.1 Тверді тіла

10.1.1 Формула Айнштайна

Якщо не вводити характеристичну температуру, як в п. 8.4 коливальна частина вільної енергії буде

$$F_{vib} = -NkT \ln Z_{vib} = \frac{1}{2}Nh\nu + NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right), \quad (10.1)$$

а ентропія запишеться як

$$S_{vib} = -Nk \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) + Nk \frac{\frac{h\nu}{kT} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (10.2)$$

Звідки внутрішня енергія, яку для врахування тривимірності простору домножимо на 3, має вигляд

$$U_{vib} = \frac{3}{2}Nh\nu + 3Nh\nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (10.3)$$

Здиференціюємо її за температурою і одержимо

$$c_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (10.4)$$

При високих температурах ($\frac{h\nu}{kT} \ll 1$) з цього виразу одержуємо закон Дюлонга і Пті

$$c_V = 3Nk, \quad (10.5)$$

а при низьких температурах, коли $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ і $e^{-\frac{h\nu}{kT}} \ll 1$ маємо

$$c_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (10.6)$$

тобто при $T \rightarrow 0$ теплоємність добігає нуля, що узгоджується з експериментом, але темп спадання теплоємності з падінням температури завищений в порівнянні з експериментальними даними. В підході Айнштейна всі атоми твердого тіла коливаються незалежно один від одного з однаковою частотою. Ніякі збурення з боку інших атомів не впливають на коливання будь-якого обраного атому. Такі уявлення приводять до переключеної залежності теплоємності від температури.

10.1.2 Формула Дебая

Спектральна густина нормальних коливань

З теорії пружності кількість коливань певного вигляду

$$g_i(\nu) d\nu = 4\pi\nu \frac{\nu^2}{c_i^3} d\nu. \quad (10.7)$$

В твердому тілі розповсюджуються три моди коливань: одна поздовжня і дві поперечні. Повна кількість коливань

$$g(\nu) d\nu = [g_l(\nu) + 2g_t(\nu)] d\nu = 4\pi\nu^2 \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) d\nu, \quad (10.8)$$

де c_l - швидкість поздовжніх, а c_t - поперечних коливань. Для спрощення вираз у дужках пов'яжемо з деякою середньою швидкістю

$$\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} = \frac{3}{c^3}. \quad (10.9)$$

Тоді

$$g(\nu) d\nu = 12\pi\nu \frac{\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (10.10)$$

В моделі Дебая цей спектр частот обривається при $\nu = \nu_{max}$ з умовою нормування на повну кількість нормальних коливань у кристалі

$$\int_0^{\nu_{max}} g(\nu) d\nu = 3N. \quad (10.11)$$

Інтегруємо відповідний вираз

$$\frac{12\pi v}{c^3} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu = 3N, \quad (10.12)$$

звідки

$$\nu_{max}^3 = \frac{3Nc^3}{4\pi v}. \quad (10.13)$$

З цієї формули знаходимо

$$c^3 = \frac{4\pi v}{3N} \nu_{max}^3 \quad (10.14)$$

і далі

$$g(\nu) d\nu = 9N \frac{\nu^2}{\nu_{max}^3} d\nu. \quad (10.15)$$

Тобто спектральна густина нормальних коливань, яка є кількістю нормальних коливань кристала в інтервалі частот ν і $\nu + d\nu$, що відповідає одиничному інтервалу дорівнює

$$g(\nu) = 9N \frac{\nu^2}{\nu_{max}^3}. \quad (10.16)$$

Теплоємність твердого тіла

Статистична сума кристалу має вигляд

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} z_i, \quad (10.17)$$

де

$$z_i = \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (10.18)$$

є статистичною сумою i -того осцилятора в гармонічному наближенні. Прологарифмуємо статистичну суму кристала

$$\ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \ln z_i = \sum_{i=1}^{3N} \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (10.19)$$

і перейдемо від підсумовування до інтегрування (враховуючи, що N – велике число):

$$\ln Z = \int_0^{\nu_{max}} g(\nu) \ln \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \quad (10.20)$$

де $g(\nu)$ - кількість коливань, що знаходяться в інтервалі від ν до $\nu + d\nu$, треба взяти з (10.16). Тоді

$$\begin{aligned}\ln Z &= -\frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3}{2kT} d\nu - \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) d\nu = \\ &= -\frac{9N}{8} \frac{h\nu_{max}}{kT} - \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) d\nu.\end{aligned}\quad (10.21)$$

Введемо характеристичну температуру $\theta = \frac{h\nu_{max}}{k}$ і перейдемо до нової змінної $x = \frac{h\nu}{kT}$.

$$\begin{aligned}\ln Z &= -\frac{9}{8} N \frac{\theta}{T} - 9N \left(\frac{h}{k\theta}\right)^3 \int_0^{x_{max}} \left(\frac{kT}{h} x\right)^2 \ln(1 - e^{-x}) \left(\frac{kT}{h}\right) dx = \\ &= -\frac{9}{8} N \frac{\theta}{T} - 9N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx.\end{aligned}\quad (10.22)$$

Інтегруємо за частинами

$$\begin{aligned}\int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &= \left[\begin{array}{l} u = \ln(1 - e^{-x}), \quad dv = x^2 dx \\ du = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})} dx, \quad v = \frac{x^3}{3} \end{array} \right] = \\ &= \frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^{\theta/T} - \frac{1}{3} \int_0^{\theta/T} x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{1}{3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.\end{aligned}\quad (10.23)$$

Тоді маємо

$$\ln Z = -\frac{9}{8} N \frac{\theta}{T} - 3N \ln(1 - e^{-\theta/T}) + 3N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (10.24)$$

і вільна енергія запишеться як

$$\begin{aligned}F &= -kT \ln Z = \\ &= \frac{9}{8} Nk\theta + 3NkT \ln(1 - e^{-\theta/T}) - 3Nk \frac{T^4}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.\end{aligned}\quad (10.25)$$

Звертаючись до диференціювання інтегралу за верхньою границею (Додаток С.1) знаходимо

$$\frac{d}{dT} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^3}{e^{\theta/T} - 1} \frac{d}{dT} \left(\frac{\theta}{T}\right) = -\frac{\frac{\theta^4}{T^5}}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (10.26)$$

Тоді маємо для ентропії

$$\begin{aligned} S &= \frac{\partial F}{\partial T} = -3Nk \ln(1 - e^{-\theta/T}) - 3NkT \frac{-e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \frac{\theta}{T^2} + \\ &+ 12Nk \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + 3Nk \frac{T^4}{\theta^3} \left(-\frac{\theta^4}{T^5}\right) \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} = \\ &= -3Nk \ln(1 - e^{-\theta/T}) + 12Nk \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (10.27)$$

для внутрішньої енергії

$$\begin{aligned} U = F + TS &= \frac{9}{8}Nk\theta + 3NkT \ln(1 - e^{-\theta/T}) - 3Nk \frac{T^4}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \\ &- 3NkT \ln(1 - e^{-\theta/T}) + 12NkT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \\ &= \frac{9}{8}Nk\theta + 9Nk \frac{T^4}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (10.28)$$

для теплоємності

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 36Nk \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - 9Nk \frac{\theta}{T} \frac{1}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (10.29)$$

У випадку високих температур, коли $T \gg \theta$ маємо $e^{\theta/T} \approx 1 + \frac{\theta}{T}$ і $e^x = 1 + x$ при $x \ll 1$. Для інтегралу одержуємо

$$\int_e^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\theta/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3, \quad (10.30)$$

а для логарифму

$$\ln(1 - e^{-\theta/T}) = \ln \frac{\theta}{T}. \quad (10.31)$$

Для вільної енергії маємо

$$F = NkT \left(\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln \frac{\theta}{T} - 1 \right), \quad (10.32)$$

для ентропії

$$S = Nk \left(4 - 3 \ln \frac{\theta}{T} \right), \quad (10.33)$$

для внутрішньої енергії

$$U = 3NkT \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\theta}{T} \right) \approx 3NkT \quad (10.34)$$

і для теплоємності

$$C_V = 36Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 - 9Nk \frac{\theta}{T} \frac{1}{\theta/T} = 12Nk - 9Nk = 3Nk, \quad (10.35)$$

що відповідає закону Дюлонга – Пті.

При низьких температурах, коли $T \ll \theta$ маємо $e^{\theta/T} \rightarrow \infty$ і $\frac{1}{e^{\theta/T}} \rightarrow 0$. Також $\ln(1 - e^{-\theta/T}) = \ln 1 = 0$. Для інтегралу у цьому випадку одержуємо (Додаток С.4, формула (С.39))

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (10.36)$$

При цьому вільна енергія є

$$F = \frac{9}{8} Nk\theta - \frac{1}{5} \pi^4 Nk \frac{T^4}{\theta^3}, \quad (10.37)$$

ентропія –

$$S = \frac{4}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta} \right), \quad (10.38)$$

внутрішня енергія –

$$U = \frac{9}{8} Nk\theta + \frac{3}{5} \pi^4 Nk \frac{T^4}{\theta^3}. \quad (10.39)$$

Для теплоємності маємо

$$36Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = aT^3. \quad (10.40)$$

Теплоємність кристалу при низьких температурах пропорційна кубу температури, що виражає закон T^3 Дебая.

10.1.3 Метали

Для опису властивостей металів зручно використовувати модель вільних електронів. Метал представляє собою ґратку з позитивних іонів і електронний газ валентних електронів розмазаних по кристалу. Термодинамічні характеристики металів часто визначаються властивостями електронної підсистеми. Опис електронів в твердих тілах потребує квантових уявлень.

10.1.4 Вироджений фермі-газ у металах

Електрони в металі мають дискретний спектр. Розподіл електронів за енергетичними рівнями задовільняє принципу Паулі, тому починаючи з найнижчих рівнів на кожному рівні розміщується не більш двох електронів з-за виродження за спіном. Таким чином електрони мають статистику розподілу Фермі – Дірака і електрони є ферміонами з напівцілим спіном, а саме $s = 1/2$, тоді статистична вага $g = 2s + 1 = 2$.

$$N = \frac{2}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (10.41)$$

При $T = 0$ і $\varepsilon < \mu$ експонента $e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}$ обертається в нуль і тоді $N = 2$, а коли $\varepsilon > \mu$ експонента добігає нескінченності і $N = 0$. В залежності розподілу від енергії виникає так звана сходинка: при $T = 0$ рівні енергії заповнені (по два електрони на рівень) до певної енергії, вище якої всі енергетичні рівні вільні. Цей найвищий зайнятий енергетичний рівень дорівнює хімічному потенціалу

$$\mu = \varepsilon_{max} = \varepsilon_F \quad (10.42)$$

і називається рівнем або енергією Фермі.

Об'єм фазового простору

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dx dy dz p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (10.43)$$

що обмежений поверхнею Фермі сферичної форми

$$\Gamma(\varepsilon_F) = \int_V dV \int_0^{p_{max}} p^2 dp \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4}{3} \pi V p_F^3 = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon_F)^{3/2}. \quad (10.44)$$

Рівень Фермі знаходимо з умови

$$\frac{\Gamma(\varepsilon_F)}{h^3} = \frac{N}{2}. \quad (10.45)$$

Після підстановки маємо

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}. \quad (10.46)$$

Також до цього виразу можна прийти розглядаючи заповнені стани в імпульсному просторі. Для системи ферміонів заповнені всі стани від нуля до максимального імпульса p_{max} . Кількість квантових станів в інтервалі імпульсів від p до $p + dp$ дорівнює $g4\pi p^2 dp V/h^3$, де g – кратність спінового виродження, яку для електронного газу вважаємо $g = 2$. Обчислюємо кількість електронів з імпульсами від нуля до максимального значення p_{max}

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_{max}} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_{max}^3. \quad (10.47)$$

Граничний імпульс – імпульс Фермі – одержуємо як

$$p_{max} = p_F = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} h \quad (10.48)$$

Так як кожний рівень, що не перевищує ε_F при $T = 0$ заповнюється двома електронами, то енергія всіх електронів

$$E_0 = 2 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10.49)$$

В квазікласичному наближенні

$$g(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (10.50)$$

Тоді

$$E_0 = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{8}{5} \pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2}. \quad (10.51)$$

Підставляємо ε_F з (10.46):

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (10.52)$$

Теж саме знаходимо інтегруючи у імпульсному просторі

$$E_0 = \frac{4\pi V}{mh^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{4\pi V}{5mh^3} p_F^5. \quad (10.53)$$

Підставляємо (10.48) і приходимо до (10.52).

Середня енергія електрона дорівнює

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (10.54)$$

Для електронів при $T = 0$ маємо

$$C_V = \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (10.55)$$

10.1.5 Низькі температури

При низьких температурах

$$\frac{\mu}{kT} \gg 1. \quad (10.56)$$

Вираз для кількості заповнення рівней (10.41). При $T > 0$ і $\varepsilon = \mu$ одержуємо $e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} = 1$ і $N = 1$. Коли $\varepsilon < \mu$ маємо $0 < e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} < 1$ і при цьому $2 > N > 1$, а коли $\varepsilon > \mu$ маємо $1 < e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} < \infty$ і при цьому $1 > N > 0$.

Теплоємність

Енергія електронів, що займають рівні, які розташовані в інтервалі між ε і $\varepsilon + d\varepsilon$

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon N g(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon. \quad (10.57)$$

Зробимо заміну змінної в інтегралі, а потім проінтегруємо за частинами

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon &= \left[\begin{array}{l} x = \frac{\varepsilon-\mu}{kT} \\ dx = \frac{d\varepsilon}{kT} \end{array} \right] = kT \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{(kTx + \mu)^{3/2}}{e^x + 1} dx = \\ &= \left[\begin{array}{l} u = \frac{1}{e^x + 1}, \quad dv = (kTx + \mu)^{3/2} dx \\ du = \frac{e^x dx}{(e^x + 1)^2}, \quad v = \frac{2}{5} \frac{1}{kT} (kTx + \mu)^{5/2} \end{array} \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2}{5} \frac{(kTx + \mu)^{5/2}}{e^x + 1} \Big|_{-\mu/kT}^{\infty} + \frac{2}{5} \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} (kTx + \mu)^{5/2} dx = \\
&= \frac{2}{5} \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} (kTx + \mu)^{5/2} dx. \tag{10.58}
\end{aligned}$$

Враховуючи, що $\frac{\mu}{kT} \gg 1$ маємо $e^x = e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \approx 0$ і $\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \approx 0$ нижню границю при інтегруванні можна замінити на $-\infty$. Це означає, що величина інтегралу визначається значеннями підінтегрального виразу лише при малих x . Розвинемо другий множник в підінтегральному виразі

$$\varphi(x) = (kTx + \mu)^{5/2} \tag{10.59}$$

в ряд за степенями x .

$$\begin{aligned}
\varphi(x) &= \varphi(0) + \varphi'(0)x + \frac{1}{2}\varphi''(0)x^2 + \dots = \\
&= \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{2} \frac{T}{\mu} x + \frac{15}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \tag{10.60}
\end{aligned}$$

Для інтегралу маємо

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} d\varepsilon &= \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx + \frac{5}{2} \frac{kT}{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx + \right. \\
&\quad \left. + \frac{15}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx + \dots \right]. \tag{10.61}
\end{aligned}$$

Для першого інтегралу маємо

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = -\frac{1}{e^x + 1} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 1. \tag{10.62}$$

В другому інтегралі підінтегральний вираз є функцією непарною і тому

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 0. \tag{10.63}$$

В третьому інтегралі

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (10.64)$$

представимо підінтегральний вираз у вигляді ряду

$$\begin{aligned} \frac{x}{(x+1)^2} &= x(1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 + 5x^4 - \dots) = \\ &= x - 2x^2 + 3x^3 - 4x^4 + 5x^5 - \dots \end{aligned} \quad (10.65)$$

Інтеграл тоді має вигляд

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 2 \int_0^{\infty} (e^{-x} - 2e^{-2x} + 3e^{-3x} - 4e^{-4x} + \dots) dx \quad (10.66)$$

і користуючись формулою

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x} dx = \frac{2!}{\alpha^3} \quad (10.67)$$

одержуємо

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx &= 4 \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right) = \\ &= 4 \left[\left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots \right) - 2 \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{6^2} + \dots \right) \right] = \\ &= 4 \left[\zeta(2) - 2 \cdot \frac{1}{2^2} \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots \right) \right] = \\ &= 4 \left[\zeta(2) - \frac{1}{2} \zeta(2) \right] = 4 \cdot \frac{1}{2} \zeta(2) = 4 \cdot \frac{\pi^2}{12} = \frac{\pi^2}{3}. \end{aligned} \quad (10.68)$$

Підставляємо в вихідне рівняння

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} d\varepsilon = \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (10.69)$$

Для енергії маємо

$$E = \frac{8}{5} \pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (10.70)$$

В наближенні, коли $\mu \approx \varepsilon_{max}$ не лише при $T = 0$, а також враховуючи умову нормування

$$\frac{8}{3}\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon_{max}^{3/2} = N, \quad (10.71)$$

одержуємо

$$E = \frac{3}{5}N\mu \left[1 + \frac{5}{8}\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] \quad (10.72)$$

Для електронної теплоємності

$$C_{el} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{4}\pi^2 Nk \left(\frac{kT}{\mu}\right). \quad (10.73)$$

Тобто теплоємність електронного газу пропорційна температурі. Більш точний результат, що не використовує припущення $\mu \approx \varepsilon_{max}$ відрізняється від цього результату множителем $2/3$. Розглянемо цей випадок. В додатку С.5 обчислюються інтеграли M_n (С.44) вигляду

$$M_n = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \approx \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[1 + \frac{\pi^2 n(n+1)}{6} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]. \quad (10.74)$$

У випадку електронного газу для енергії і кількості частинок маємо

$$N = \frac{V}{4\pi(2m/h^2)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}, \quad (10.75)$$

$$E = \frac{V}{4\pi(2m/h^2)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}. \quad (10.76)$$

Тобто нас цікавлять два вирази

$$M_{1/2} = \frac{2}{3}\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right], \quad (10.77)$$

$$M_{3/2} = \frac{2}{5}\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right], \quad (10.78)$$

за допомогою яких ми знаходимо внутрішню енергію

$$\frac{E}{N} = \frac{M_{3/2}}{M_{1/2}} = \frac{3}{5}\mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2}, \quad (10.79)$$

так як множники перед інтегралами в (10.75), (10.76) співпадають. Величина $(\pi^2/8)(T/\mu)^2$ мала і тоді, користуючись наближеною формулою $1/(1+x) \approx 1-x$, одержуємо

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (10.80)$$

З формули (10.46) для ε_F і формули (10.79) одержуємо

$$\varepsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (10.81)$$

Користуючись тим, що величина $(\pi^2/8)(T/\mu)$ мала, застосуємо наближену формулу $(1+x)^{-2/3} \approx 1 - \frac{2}{3}x$ і покладемо $\mu \approx \varepsilon_F$ в цій величині:

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (10.82)$$

Підставляємо цей вираз в (10.80) і знаходимо

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (10.83)$$

Тоді для теплоємності електронного газу маємо

$$C_{el} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right). \quad (10.84)$$

10.1.6 Напівпровідники

Зонна теорія конденсованих тіл

Квантово-механічні розрахунки показують, що енергетичні рівні електрона в періодичному полі ґратки утворюють систему полос або зон, що відокремлені одна від однієї зонами енергій, що заборонені. Зони як дозволених, так і заборонених значень енергії утворюються з дискретних рівнів атомів, що складають ґратку. Ці атоми знаходяться на відстанях, що дозволяють атомам, а точніше його підсистемам (ядрам, електронам, іонам) взаємодіяти між собою і призводити до зміни енергетичного спектру створеної системи (конденсованого тіла).

Енергетична зона – це сукупність можливих станів електронів. Якщо така зона заповнена повністю, то зовнішній вплив не визиває перерозподілу електронів по станам, а тому не впливає на електрони. Якщо зона

заповнена лише частково, і частина рівнів залишається вільною, то зовнішній вплив визиває перерозподіл електронів за енергією і імпульсами. В таких системах (конденсованих тілах) порушується симетрія розподілу електронів за імпульсами, з'являється переважний рух в одному напрямку, виникає електричний струм.

Від характеру заповнення енергетичних зон залежать властивості речовини. Для визначення цього заповнення спочатку треба вирішити задачу знаходження цих енергетичних зон, що є досить складною обчислювальною проблемою і потребує в квантовому підході вирішення рівняння Шрьодінгера, або подібного до нього рівняння Кона–Шема. Електрони при $T = 0$ займають найнижчі квантові стани до деякої граничної енергії – енергії Фермі (у найпростішому випадку визначається з (10.46)). Випадок, коли енергія Фермі попадає у середину дозволеної зони, відповідає металічному стану речовини. В цьому випадку навіть як завгодно слабе поле буде викликати перерозподіл електронів, що знаходяться у верхній межі заповнених рівнів. Якщо енергія Фермі попадає між дозволеними зонами, то речовина має діелектричні (ізолюючі) властивості.

Речовини з вузькою забороненою зоною, у яких електропровідність з'являється в результаті нагрівання називаються власними напівпровідниками. Напівпровідникові властивості речовини проявляються часто через домішки або дефекти ґратки, наприклад, через вакансії. Заповнена зона нижче рівня Фермі називається валентною зоною, відповідно, незаповнена зона вище рівня Фермі – зона провідності. Окрім електронів провідності виникає поняття діркової провідності. Дірки – позитивно заряджені вакантні електронні стани в майже заповненій зоні. Якщо за рахунок, наприклад, домішок електрони додаються в зону провідності маємо донорний напівпровідник, якщо електрони з валентної зони потрапляють в заборонену зону, відповідно в валентній зоні виникає дірка – напівпровідник акцепторного типу.

Розподіл електронів за рівнями

Введемо позначення ε_{gap} для ширини забороненої зони. В цій зоні можуть виникати, як донорні так і акцепторні рівні. Якщо проводити відлік від нижньої межі зони провідності і відповідно верхньої межі забороненої зони, то енергія електрону на донорному рівні дорівнює $-\varepsilon_d$, а на акцепторному рівні буде $-\varepsilon_a$. Враховуючи кінетичну енергію дірки ε_h енергію в валентній зоні одержуємо як $-\varepsilon_{gap} - \varepsilon_h$, де ε_{gap} – ширина забороненої зони. Для енергії електрона в зоні провідності використаємо позначення ε .

Для електронів чинний розподіл Фермі – Дірака, тому ймовірність

знайти електрон в даному стані

$$w(\varepsilon) \equiv \bar{N} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}. \quad (10.85)$$

Якщо в даному стані немає електрону, тобто знаходиться дірка, то

$$w_h(\varepsilon) = 1 - w(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon)/kT} + 1}. \quad (10.86)$$

Для того щоб вивести хімічний потенціал треба врахувати умову електронейтральності: кількість електронів в зоні провідності + кількість електронів на акцепторних рівнях = кількість дірок у валентній зоні + кількість дірок на донорних рівнях.

Кількість електронів в зоні провідності дорівнює

$$N_{cond} = \int_0^{-\infty} \frac{2g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}. \quad (10.87)$$

Кількість електронів на акцепторних рівнях складає

$$N_a = \sum_a \frac{1}{e^{-(\varepsilon_a+\mu)/kT} + 1}. \quad (10.88)$$

Кількість дірок в валентній зоні дорівнює

$$N_{val} = \int_{-\infty}^{-\varepsilon_{gap}} \frac{2g(\varepsilon_h)d\varepsilon_h}{e^{(\mu+\varepsilon_{gap}+\varepsilon_h)/kT} + 1}. \quad (10.89)$$

Кількість дірок на донорних рівнях складає

$$N_d = \sum_d \frac{1}{e^{(\mu+\varepsilon_d)/kT} + 1}. \quad (10.90)$$

Підставимо ці вирази в умову електронейтральності

$$N_{cond} + N_a = N_{val} + N_d \quad (10.91)$$

і одержимо шукану формулу, з якої можна визначити хімічний потенціал

$$\begin{aligned} & \int_0^{-\infty} \frac{2g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} + \sum_a \frac{1}{e^{-(\varepsilon_a+\mu)/kT} + 1} = \\ & = \int_{-\infty}^{-\varepsilon_{gap}} \frac{2g(\varepsilon_h)d\varepsilon_h}{e^{(\mu+\varepsilon_{gap}+\varepsilon_h)/kT} + 1} + \sum_d \frac{1}{e^{(\mu+\varepsilon_d)/kT} + 1}. \end{aligned} \quad (10.92)$$

Власний напівпровідник

Для власного напівпровідника в якому відсутні акцепторні та донорні рівні умова електронейтральності має вигляд

$$N_{cond} = N_{val}. \quad (10.93)$$

Для густин станів в зоні провідності і в валентній зоні записуємо як і густину станів у металі

$$g(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (10.94)$$

і

$$g(\varepsilon_h) = 2\pi V \left(\frac{2m_h}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_h}, \quad (10.95)$$

де m_e і m_h – ефективні маси електрона в зоні провідності і дірки в валентній зоні. Будемо вважати, що в зоні провідності виконується нерівність

$$e^{-\mu/kT} \gg 1, \quad (10.96)$$

а в валентній зоні

$$e^{(\mu+\varepsilon_{gap})/kT} \gg 1. \quad (10.97)$$

Такий напівпровідник називається невідродженим.

Невідроджений напівпровідник

У випадку невідродженого напівпровідника можна знехтувати одиницею у відповідних виразах для кількості електронів в зоні провідності і дірок у валентній зоні.

$$\begin{aligned} N_{cond} &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \\ &= \left[\begin{array}{l} \varepsilon/kT = x^2 \quad \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 2(kT)^{3/2} x^2 dx \\ d\varepsilon = 2kT x dx \end{array} \right] = \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} 2(kT)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} 2(kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \\ &= 2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}. \end{aligned} \quad (10.98)$$

Аналогічно маємо

$$\begin{aligned}
N_{val} &= 4\pi V \left(\frac{2m_h}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{gap}}{kT}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon_h} e^{-\frac{\varepsilon_h}{kT}} d\varepsilon = \\
&= \left[\begin{array}{l} \varepsilon_h/kT = x^2 \\ d\varepsilon_h = 2kTx dx \end{array} \sqrt{\varepsilon_h} d\varepsilon_h = 2(kT)^{3/2} x^2 dx \right] = \\
&= 4\pi V \left(\frac{2m_h}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\varepsilon_{gap}}{kT}} 2(kT)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \\
&= 4\pi V \left(\frac{2m_h}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\varepsilon_{gap}}{kT}} 2(kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \\
&= 2V \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu+\varepsilon_{gap}}{kT}}. \tag{10.99}
\end{aligned}$$

З умови електронейтральності одержуємо

$$m_e^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} = m_h^{3/2} e^{-\frac{\mu+\varepsilon_{gap}}{kT}}. \tag{10.100}$$

Звідки для хімічного потенціалу маємо

$$\mu = -\frac{\varepsilon_{gap}}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h}{m_e}. \tag{10.101}$$

Підставляючи хімічний потенціал до виразів для кількості електронів і дірок знаходимо

$$N_{cond} = N_{val} = 2V \left(\frac{2\pi \sqrt{m_e m_h} kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_{gap}/2kT}. \tag{10.102}$$

Вироджений напівпровідник

Для кількості електронів в зоні провідності і дірок у валентній зоні маємо

$$N_{cond} = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}, \tag{10.103}$$

$$N_{val} = 4\pi V \left(\frac{2m_h}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon_h} d\varepsilon_h}{e^{(\mu+\varepsilon_{gap}+\varepsilon_h)/kT} + 1}. \tag{10.104}$$

Ці інтеграли приводяться до інтегралу Фермі $F_{1/2}(\eta)$.

Для першого інтегралу маємо

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} &= \left[\xi = \frac{\varepsilon}{kT}, \quad d\xi = \frac{d\varepsilon}{kT}, \quad \eta = \frac{\mu}{kT} \right] = \\ &= (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\xi^{1/2} d\xi}{e^{\xi-\eta} + 1}. \end{aligned} \quad (10.105)$$

Підставимо цей результат в (10.103)

$$\begin{aligned} N_{cond} &= 4\pi V \left(\frac{2m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\xi^{1/2} d\xi}{e^{\xi-\eta} + 1} = \\ &= 2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\xi^{1/2} d\xi}{e^{\xi-\eta} + 1} = \\ &= 2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta). \end{aligned} \quad (10.106)$$

Для другого інтегралу введемо позначення

$$\xi = \frac{\varepsilon_h}{kT}, \quad \eta_h = -\frac{\mu + \varepsilon_{gap}}{kT}. \quad (10.107)$$

Тоді

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon_h} d\varepsilon_h}{e^{(\mu + \varepsilon_{gap} + \varepsilon_h)/kT} + 1} &= (kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi i}}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\xi^{1/2} d\xi}{e^{\xi-\eta_h} + 1} = \\ &= (kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} F_{1/2}(\eta_h) \end{aligned} \quad (10.108)$$

і

$$N_{val} = 2V \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_h). \quad (10.109)$$

Значення N_{cond} і N_{val} треба підставити в умову електронейтральності $N_{cond} = N_{val}$ для знаходження хімічного потенціалу, а потім визначити самі ці кількості електронів і дірок з одержаних рівнянь (10.106), (10.109).

Напівпровідник донорного типу

Якщо заборонена зона досить велика, то електрони в зону провідності можуть потрапляти лише з донорних рівнів. Умова електронейтральності приймає вигляд

$$N_{cond} = N_d. \quad (10.110)$$

Припустимо, що напівпровідник неvirоджений. Кількість електронів в зоні провідності тоді визначається (10.98). Також будемо вважати, що всі донорні рівні однакові. Кількість дірок на донорних рівнях (10.90) у цьому випадку складає

$$N_d = \frac{N_d^0}{e^{(\mu+\varepsilon_h)/kT} + 1}, \quad (10.111)$$

де N_d^0 – кількість донорних центрів.

Запишемо умову електронейтральності

$$2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} = \frac{N_d^0}{e^{(\mu+\varepsilon_h)/kT} + 1}. \quad (10.112)$$

Розглянемо два граничних випадка.

1. $e^{(\mu+\varepsilon_d)/kT} \gg 1$.

Для неvirодженого напівпровідника $e^{\mu/kT} \gg 1$. Потрібно виконання умови $\frac{\mu+\varepsilon_d}{kT} \gg 1$. Так як $\mu < 0$, то $\varepsilon_d \gg |\mu|$ і тоді $\varepsilon_d/kT \gg 1$. Тобто в цьому випадку донорні рівні знаходяться досить далеко від нижнього края зони провідності. Умова електронейтральності приймає вигляд

$$2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} = N_d^0 e^{-(\mu+\varepsilon_d)/kT}. \quad (10.113)$$

З якого знаходимо хімічний потенціал

$$\mu = -\frac{\varepsilon_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{N_d^0}{2V} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT} \right)^{3/2} \right]. \quad (10.114)$$

Підставляємо μ в вираз для N_{cond} і одержуємо

$$\frac{N_{cond}}{V} = \sqrt{2} \left(2\pi \frac{m_e kT}{h^2} \right)^{3/4} \sqrt{\frac{N_d^0}{V}} e^{-\varepsilon_d/2kT}. \quad (10.115)$$

Бачимо, що концентрація електронів в зоні провідності пропорційна квадратному кореню від загальної концентрації донорних центрів.

2. $e^{(\mu+\varepsilon_d)/kT} \ll 1$.

Знов таки для невиродженого напівпровідника $e^{\mu/kT} \gg 1$, $\mu < 0$. Тепер сума $\mu + \varepsilon_d$ також повинна бути від'ємною, але $\varepsilon_d > 0$. Таким чином, ε_d не може бути більше $|\mu|$. Тобто в цьому випадку донорні рівні знаходяться досить близько до нижнього краю зони провідності. Тепер умова електронейтральності буде мати вигляд

$$2V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} = N_d^0, \quad (10.116)$$

звідки знаходимо хімічний потенціал

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N_d^0}{2V} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT} \right)^{3/2} \right]. \quad (10.117)$$

Тобто одержуємо

$$N_{cond} = N_d^0, \quad (10.118)$$

що означає, що кількість електронів в зоні провідності дорівнює загальній кількості донорних центрів, тобто всі донорні центри знаходяться в іонізованому стані.

Електрони і дірки в невиродженому власному напівпровіднику

У власному напівпровіднику повна енергія електронів та дірок виражається наступним чином

$$E = 2 \int_0^{\infty} \varepsilon w(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_0^{\infty} (\varepsilon_{gap} + \varepsilon_h) w_h(\varepsilon_h) g(\varepsilon_h) d\varepsilon_h. \quad (10.119)$$

Перший інтеграл представляє кінетичну енергію електронів в зоні провідності, а друга частина другого інтегралу

$$2 \int_0^{\infty} \varepsilon_h w_h(\varepsilon_h) g(\varepsilon_h) d\varepsilon_h \quad (10.120)$$

є кінетичною енергією дірок в валентній зоні. Інтеграл

$$2\varepsilon_{gap} \int_0^{\infty} w_h(\varepsilon_h) g(\varepsilon_h) d\varepsilon_h \quad (10.121)$$

– це енергія утворення всіх дірок в валентній зоні або електронів в зоні провідності і має сенс 'потенційної' енергії всіх дірок і електронів.

При тих же самих густинах станів (10.94) і (10.95) ймовірності заповнення цих рівнів для невиродженого напівпровідника є

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \approx e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \quad (10.122)$$

для електронів і

$$w_h(\varepsilon_h) = \frac{1}{e^{(\mu+\varepsilon_{gap}+\varepsilon_h)/kT} + 1} \approx e^{(\mu-\varepsilon_{gap}-\varepsilon_h)/kT} \quad (10.123)$$

для дірок.

З формул (10.114), (10.117) для хімічного потенціалу знаходимо для експонент

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_{gap}}{2kT}} \left(\frac{m_h}{m_e} \right), \quad (10.124)$$

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon_{gap}}{2kT}} \left(\frac{m_e}{m_h} \right). \quad (10.125)$$

Підставляємо значення $w(\varepsilon)$, $w_h(\varepsilon_h)$, $g(\varepsilon)$ і $g(\varepsilon_h)$. Використовуємо формули з додатку С.3:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{\pi}{2} (kT)^{3/2}, \quad (10.126)$$

$$\int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (kT)^{5/2}. \quad (10.127)$$

За допомогою яких можна знайти вирази для енергії

$$E = 2V \left(\frac{2\pi\sqrt{m_e m_h}}{h^2} \right)^{3/2} [\varepsilon_{gap} (kT)^{3/2} + 3(kT)^{5/2}] e^{-\varepsilon_{gap}/2kT} \quad (10.128)$$

і, диференціюючи її за температурою, для теплоємності

$$C_V = 2kV \left(\frac{2\pi\sqrt{m_e m_h kT}}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_{gap}/2kT} \left[\frac{15}{2} + 3\frac{\varepsilon_{gap}}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_{gap}}{kT} \right)^2 \right]. \quad (10.129)$$

Ця теплоємність експоненційно спадає зі зниженням температури і навіть при кімнатній температурі складає частку відсотка від теплоємності ґратки.

10.1.7 Розчини заміщення

Основи

У випадку розчинів, на відміну від чистих речовин, з'являється додаткові змінні, що характеризують склад. Таким чином, обчислення термодинамічних величин розчину значно ускладнюється. По-перше додаткові к звичайним у таких випадках величинам температури і тиску (або об'єму) збільшують об'єм обчислювальної роботи, тобто розрахунки стають більш затратними (потребують додаткових ресурсів). По-друге, на відміну від об'єму така характеристика системи як склад пов'язана з відомостями про будову системи. Такі відомості для рідин і газів не мають сенсу на будь-який значний проміжок часу, так як атоми, що складають систему змінюють свої положення відносно один одного і опис такої системи стає неможливим. У випадку твердого тіла задача значно спрощується, тому що атоми тривалий час залишаються біля визначених місць в більш-менш правильній просторовій решітці.

В найпростіших випадках така решітка, що називається кристалічною, має досить просту і симетричну структуру і складається з атомів одного сорту. Утворення кристалічної ґратки визначається взаємодією атомів, що складають її, тому важливі характеристики такої ґратки - розташування атомів у просторі і кількість різних сортів атомів. Тому термодинаміка розчинів може бути як завгодно складною обчислювальною задачею при збільшенні кількості сортів атомів і пониженням симетрії ґратки.

Для спрощення нашого розгляду будемо розглядати лише конфігураційну частину термодинамічних властивостей, враховувати взаємодію лише найближчих сусідів і розглядати лише бінарні розчини, в яких задіяні лише два сорти атомів.

Статистична (конфігураційна) сума розчину

$$Z = \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{E(N_A, N_B, X)}{kT}}, \quad (10.130)$$

де $E(N_A, N_B, X)$ – конфігураційна енергія розчину, $g(N_A, N_B, X)$ – кількість конфігурацій розчину. Конфігурації визначаються розташуванням частинок в кристалічній ґратці розчину.

Енергія розчину

У розчинах заміщення атоми одного з компонентів заміщуються атомами іншого. Припустимо, що z – координаційне число кристалічної ґратки. Обираємо параметр X таким чином, щоб кількість пар атомів А і В,

що займають сусідні місця в кристалічній ґратці, тобто кількість зв'язків А–В, дорівнювала zX . Число зв'язків А–А тоді є

$$\frac{zN_A - zX}{2} = \frac{z(N_A - X)}{2}, \quad (10.131)$$

а число зв'язків В–В є

$$\frac{zN_B - zX}{2} = \frac{z(N_B - X)}{2}, \quad (10.132)$$

де N_A і N_B – загальна кількість атомів А і В у розчині, відповідно. Розглянемо взаємодію між атомами, що знаходяться на сусідніх місцях кристалічної решітки. Позначимо енергію взаємодії двох атомів А через w_{AA} , двох атомів В через w_{BB} , а атомів А і В через w_{AB} . Ця енергія взаємодії дорівнює енергії, що потрібна для розриву відповідного зв'язку з оберненим знаком. Для енергії розчину тоді маємо

$$\begin{aligned} E &= \frac{z(N_A - X)}{2}w_{AA} + \frac{z(N_B - X)}{2}w_{BB} + zXw_{AB} = \\ &= \frac{zN_A}{2}w_{AA} + \frac{zN_B}{2}w_{BB} + \frac{zX}{2}(2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}). \end{aligned} \quad (10.133)$$

Введемо позначення

$$E_A = \frac{zN_0}{2}w_{AA}, \quad (10.134)$$

$$E_B = \frac{zN_0}{2}w_{BB}, \quad (10.135)$$

$$Q_{AB} = \frac{zN_0}{2}(2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}). \quad (10.136)$$

В цих формулах прийнято позначення N_0 для сталої Авогадро, щоб уникнути плутанини. E_A і E_B – енергії чистих А і В при умові, що вони мають ту саму будову, що і розчин (міжатомні відстані зберігаються), Q_{AB} – енергія змішування.

Енергія, що необхідна для видалення одного атому А з чистої речовини А дорівнює $-zw_{AA}$, а одного атому В з чистої речовини В дорівнює $-zw_{BB}$. При внесенні атому А на місце, що займав атом В у чистій речовині В або атому В на місце атому А в чистій речовині А звільниться енергія zw_{AB} . Тобто енергія, що необхідна на обмін місцями атомів А і В є $z(2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB})$ в чистих речовинах. Енергія змішення Q_{AB} більше в $N_0/2$ разів, тобто вона вираховується на моль речовини.

Підставимо ці величини в вираз для енергії розчину

$$E = E(n_A, n_B, X) = n_A E_A + n_B E_B + \frac{X}{N_0} Q_{AB}, \quad (10.137)$$

де числа молів компонентів А і В дорівнюють $n_A = N_A/N_0$ і $n_B = N_B/N_0$, відповідно.

Після усереднення по всім конфігураціям середня енергія розчину складає

$$\bar{E} = E(n_A, n_B) = n_A E_A + n_B E_B + \frac{\bar{X}}{N_0} Q_{AB}. \quad (10.138)$$

Середня кількість зв'язків А–В

Середня кількість зв'язків А–В є середнім значенням параметру X . Сусідні місця в кристалічній ґратці можуть займатися атомними парами А-А, А-В, В-А і В-В. Введемо відповідні ймовірності $P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB}$ заповнення відповідних сусідніх місць, які залежать від енергії взаємодії частинок. Будемо вважати ймовірності пропорційними больцманівському розподілу:

$$P_{AA} = C e^{-w_{AA}/kT}, \quad (10.139)$$

$$P_{AB} = P_{BA} = C e^{-w_{AB}/kT} \zeta, \quad (10.140)$$

$$P_{BB} = C e^{-w_{BB}/kT} \zeta^2. \quad (10.141)$$

Ймовірності залежать від складу розчину і взаємодії обраних частинок з іншими частинками розчину. Множник ζ враховує, що при даному оточенні обраної пари поява частинки В в обраній парі в ζ разів більш ймовірна аніж частинки А. Вважаємо, що ймовірність певного способу заповнення даної пари місць пропорційна середньому числу відповідних пар частинок, тобто, що

$$\frac{P_{AB} + P_{BA}}{P_{AA}} = \frac{z\bar{X}}{\frac{z(N_A - \bar{X})}{2}} = \frac{2\bar{X}}{N_A - \bar{X}} \quad (10.142)$$

і

$$\frac{P_{AB} + P_{BA}}{P_{BB}} = \frac{z\bar{X}}{\frac{z(N_B - \bar{X})}{2}} = \frac{2\bar{X}}{N_B - \bar{X}}, \quad (10.143)$$

де \bar{X} – шукане середнє по всім конфігураціям значення параметру X .

Підставляємо вирази для ймовірностей і одержуємо

$$\frac{2\bar{X}}{N_A - \bar{X}} = 2e^{-\frac{w_{AB} - w_{AA}}{kT}} \zeta \quad (10.144)$$

і

$$\frac{2\bar{X}}{N_B - \bar{X}} = 2e^{-\frac{w_{AB} - w_{BB}}{kT}} \frac{1}{\zeta}. \quad (10.145)$$

Перемножимо ці рівняння

$$\frac{\bar{X}^2}{(N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X})} = e^{-\frac{2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}}{kT}}, \quad (10.146)$$

але

$$2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB} = \frac{2Q_{AB}}{zN_0} \quad (10.147)$$

і тоді

$$\frac{\bar{X}^2}{(N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X})} = e^{-2Q_{AB}/zRT}. \quad (10.148)$$

Це рівняння – умова 'квазіхімічної' рівноваги. Якщо ввести

$$\eta = e^{-Q_{AB}/zRT}, \quad (10.149)$$

то записуємо цю умову в вигляді

$$\frac{\bar{X}^2}{(N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X})} = \eta^2. \quad (10.150)$$

Розглянемо часткові випадки цього рівняння.

1. $Q_{AB} = 0$.

В цьому випадку $\eta = 1$. Підставляємо в умову 'квазіхімічної' рівноваги і одержуємо

$$\bar{X} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}. \quad (10.151)$$

Тобто середнє число пар А–В дорівнює

$$z\bar{X} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}. \quad (10.152)$$

Таке саме число пар А–В спостерігається при випадковому розташуванні частинок, тобто випадку $Q_{AB} = 0$ відповідає безладне розташування частинок. Нагадаємо, що при безладі з теорії ймовірності для будь-якої частинки сорту А в середньому $z \frac{N_B}{N_A + N_B}$ її сусідів буде атомами сорту В. Загальне число зв'язків А–В для всіх атомів А буде дорівнювати $z \frac{N_B}{N_A + N_B} N_A$.

2. $Q_{AB} = -\infty$.

В цьому випадку $\eta = \infty$. Умову квазіхімічної рівноваги може бути задовільнено або при $\bar{X} = N_A$, або при $\bar{X} = N_B$.

При $\bar{X} = N_A$ маємо $N_A < N_B$. В цьому випадку кількість різносортних пар $z\bar{X} = zN_A$, тобто всі частинки сорту А оточені лише частинками сорту В. При $\bar{X} = N_B$ маємо $N_B < N_A$ і навпаки одержуємо, що всі частинки сорту В оточені лише частинками сорту А.

Статистична сума розчину

Обчислимо статистичну суму розчину заміщення

$$Z = \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{N_A E_A + N_B E_B + X Q_{AB}}{RT}}. \quad (10.153)$$

Перепишемо цей вираз як

$$Z = e^{-\frac{N_A E_A + N_B E_B + x Q_{AB}}{RT}} \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{(X-x) Q_{AB}}{RT}} \quad (10.154)$$

або

$$\ln Z = -\frac{N_A E_A + N_B E_B + x Q_{AB}}{RT} + \ln Z_1(x), \quad (10.155)$$

де

$$Z_1(x) = Z_1(N_A, N_B, x) = \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{(X-x) Q_{AB}}{RT}}, \quad (10.156)$$

з x деяким поки довільним значенням параметру X .

Знайдемо значення x , при якому $\ln Z$ є максимальним, що відповідає мінімуму вільної енергії. При цьому треба задовільнити умові

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = 0. \quad (10.157)$$

Знаходимо з рівняння (10.155):

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = -\frac{Q_{AB}}{RT} + \frac{\partial Z_1}{\partial x}. \quad (10.158)$$

Будемо вважати, що значення x , яке відповідає максимуму $\ln Z$, співпадає з середнім значенням параметру X , що задовільняє умові квазіхімічної рівноваги, тобто, що

$$-\frac{Q_{AB}}{RT} + \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial x} \right)_{x=\bar{X}} = 0. \quad (10.159)$$

З умови квазіхімічної рівноваги (10.150) і формули (10.149) для η знаходимо

$$-\frac{Q_{AB}}{RT} = \frac{z}{2} [2 \ln \bar{X} - \ln(N_A - \bar{X}) - \ln(N_B - \bar{X})]. \quad (10.160)$$

Підставляючи цей вираз в (10.159) і замінюючи незалежну змінну x на \bar{X} одержуємо диференціальне рівняння для визначення функції $Z_1(\bar{X})$:

$$\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \bar{X}} = \frac{z}{2} [\ln(N_A - \bar{X}) + \ln(N_B - \bar{X}) - 2 \ln \bar{X}]. \quad (10.161)$$

Проінтегруємо це рівняння і одержимо

$$\begin{aligned}
 \ln Z_1 &= \frac{z}{2} [-(N_A - \bar{X}) \ln(N_A - \bar{X}) + N_A - \bar{X} - \\
 &- (N_B - \bar{X}) \ln(N_B - \bar{X}) + N_B - \bar{X} - 2\bar{X} \ln \bar{X} + 2\bar{X}] + C = \\
 &= \frac{z}{2} [-N_A \ln(N_A - \bar{X}) - N_B \ln(N_B - \bar{X}) - \\
 &- \bar{X} \ln \frac{\bar{X}^2}{(N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X})} + N_A + N_B] + C. \quad (10.162)
 \end{aligned}$$

Враховуючи (10.149) і (10.150), представимо це рівняння у вигляді

$$\begin{aligned}
 \ln Z_1 &= \frac{Q_{AB}\bar{X}}{RT} - \\
 &- \frac{z}{2} [N_A \ln(N_A - \bar{X}) + N_B \ln(N_B - \bar{X}) - (N_A + N_B)] + \\
 &+ C. \quad (10.163)
 \end{aligned}$$

Визначимо сталу інтегрування. В попередньому пункті при частковому випадку $Q_{AB} = 0$ було одержано

$$\bar{X} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}, \quad (10.164)$$

а з формули (10.156) при $Q_{AB} = 0$ маємо

$$Z_1(\bar{X}) = \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{(X-\bar{X})Q_{AB}}{RT}} = \sum_X g(N_A, N_B, X). \quad (10.165)$$

Тобто $Z_1(\bar{X})$ стає рівним повному числу конфігурацій, тобто повному числу різноманітних розміщень частинок компонентів А і В по вузлах кристалічної ґратки розчину. З комбінаторики відомо, що воно дорівнює

$$Z_1 = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (10.166)$$

Використаємо формулу Стірлінга $N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$ в цьому виразі:

$$Z_1 = \frac{1}{\left(\frac{N_A}{N_A+N_B}\right)^{N_A} \left(\frac{N_B}{N_A+N_B}\right)^{N_B}}. \quad (10.167)$$

При $Q_{AB} = 0$ формула (10.163) має вигляд

$$\ln Z_1 = -\frac{z}{2} [N_A \ln(N_A - \bar{X}) + N_B \ln(N_B - \bar{X}) - (N_A + N_B)] + C. \quad (10.168)$$

Підставляємо відповідні значення \bar{X} і Z_1 і знаходимо сталу інтегрування

$$C = -N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} + \\ + \frac{z}{2} \left[N_A \ln \frac{N_A^2}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B^2}{N_A + N_B} - (N_A + N_B) \right] \quad (10.169)$$

і повертаючись до формули (10.163)

$$\ln Z_1(\bar{X}) = \frac{Q_{AB}}{RT} - N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} - \\ - \frac{z}{2} \left[N_A \ln \frac{(N_A - \bar{X})(N_A + N_B)}{N_A^2} + \right. \\ \left. + N_B \ln \frac{(N_B - \bar{X})(N_A + N_B)}{N_B^2} \right]. \quad (10.170)$$

При $x = \bar{X}$ з формули одержуємо

$$\ln Z = -\frac{N_A E_A + N_B E_B}{RT} - N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} - \\ - \frac{z}{2} \left[N_A \ln \frac{(N_A - \bar{X})(N_A + N_B)}{N_A^2} + \right. \\ \left. + N_B \ln \frac{(N_B - \bar{X})(N_A + N_B)}{N_B^2} \right]. \quad (10.171)$$

Якщо ввести позначення

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}, \quad \bar{x} = \frac{\bar{X}}{N_A + N_B}. \quad (10.172)$$

то цей вираз можна переписати у вигляді,

$$\ln Z = -\frac{E_A}{RT} N_A - \frac{E_B}{RT} N_B - N_A \ln x_A - N_B \ln x_B - \\ - \frac{z}{2} \left[N_A \ln \frac{x_A - \bar{x}}{x_A^2} + N_B \ln \frac{x_B - \bar{x}}{x_B^2} \right], \quad (10.173)$$

а умову квазіхімічної рівноваги як

$$\frac{\bar{x}^2}{(x_A - \bar{x})(x_B - \bar{x})} = \eta^2. \quad (10.174)$$

Термодинамічні властивості розчину

Для вільної енергії маємо

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = \\ &= n_A E_A + n_B E_B + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) + \\ &+ \frac{z}{2} RT \left(n_A \ln \frac{x_A - \bar{x}}{x_A^2} + n_B \ln \frac{x_B - \bar{x}}{x_B^2} \right). \end{aligned} \quad (10.175)$$

При постійних T і V на підґрунті теореми Ойлера про однорідні функції першого порядку

$$F = n_A \mu_A + n_B \mu_B. \quad (10.176)$$

Тоді з порівняння двох попередніх формул знаходимо

$$\mu_A = E_A + RT \ln x_A + \frac{z}{2} RT \ln \frac{x_A - \bar{x}}{x_A^2}, \quad (10.177)$$

$$\mu_B = E_B + RT \ln x_B + \frac{z}{2} RT \ln \frac{x_B - \bar{x}}{x_B^2}. \quad (10.178)$$

Ці вирази визначають залежність хімічних потенціалів від концентрації в параметричній формі, тобто через \bar{x} .

Пригадуючи термодинамічне визначення активностей a_A і a_B та коефіцієнтів активності f_A і f_B компонентів, запишемо

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A + RT \ln f_A, \quad (10.179)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln f_B. \quad (10.180)$$

Конфігураційна ентропія чистих компонентів дорівнює нулеві. З рівнянь (10.177) і (10.178) тоді маємо $E_A = \mu_A^0$ і $E_B = \mu_B^0$. Порівнюючи ці вирази з рівняннями (10.179) і (10.180), знаходимо

$$f_A = \left(\frac{x_A - \bar{x}}{x_A^2} \right)^{z/2}, \quad (10.181)$$

$$f_B = \left(\frac{x_B - \bar{x}}{x_B^2} \right)^{z/2}. \quad (10.182)$$

Далі коротко розглянемо часткові випадки досконалих і регулярних розчинів.

Досконалі розчини

Згідно з виразом (10.137) середня енергія розчину може бути записана як

$$\bar{E} = n_A E_A + n_B E_B + \frac{\bar{X}}{N_0} Q_{AB}. \quad (10.183)$$

При цьому середнє значення параметру X визначається умовою квазіхімічної рівноваги (10.148). При безладі, коли $Q_{AB} = 0$ маємо

$$E = n_A E_A + n_B E_B. \quad (10.184)$$

Це означає, що розчин утворюється без теплового ефекту. При $Q_{AB} = 0$ $\eta = 1$ і тоді з умови квазіхімічної рівноваги у вигляді (10.174) знаходимо

$$\bar{x} = x_A x_B. \quad (10.185)$$

Підставимо ці значення в вирази (10.181) та (10.182) і одержимо

$$f_A = f_B = 1. \quad (10.186)$$

Тоді для хімічних потенціалів компонентів маємо

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A, \quad (10.187)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B. \quad (10.188)$$

Така залежність хімічного потенціалу від складу розчину характеризує розчини, що називають досконалими. Досконалий розчин визначається як розчин, в якому компоненти підчинені закону Рауля (парціальний тиск над розчином прямо пропорційний мольній частці розчиненої речовини) у всьому інтервалі складів. Для розчинів заміщення при цьому енергія змішування дорівнює нулеві. Такі розчини утворюються тоді, коли розміри частинок компонентів близькі, а енергія взаємообміну дорівнює нулеві, коли енергії зв'язків між частинками в обох компонентах також близькі одна одній. Тобто досконалі розчини утворюються з близьких за своїми властивостями речовин.

Регулярні розчини

Нехай $Q_{AB} \neq 0$, але $\xi = Q_{AB}/RT$ досить мала за абсолютною величиною. Запишемо логарифми коефіцієнтів активності

$$\ln f_A = \frac{z}{2} \ln \frac{x_A - \bar{x}}{x_A^2}, \quad (10.189)$$

$$\ln f_B = \frac{z}{2} \ln \frac{x_B - \bar{x}}{x_B^2}, \quad (10.190)$$

які розвинемо в ряд за ступенями ξ обмежуючись термами першого ступеню за ξ . Розглянемо перший компонент. Для логарифму коефіцієнту активності будемо мати

$$\ln f_A = (\ln f_A)_{\xi=0} + \left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \xi. \quad (10.191)$$

Здиференціюємо рівняння (10.189)

$$\frac{\partial \ln f_A}{\partial \xi} = -\frac{z}{2} \frac{1}{x_A - \bar{x}} \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi}. \quad (10.192)$$

З умови квазіхімічної рівноваги (10.174) маємо

$$2 \ln \bar{x} - \ln(x_A - \bar{x}) - \ln(x_B - \bar{x}) = -\frac{2}{z} \xi. \quad (10.193)$$

Здиференціюємо цю рівність по ξ

$$\left(\frac{2}{\bar{x}} + \frac{1}{x_A - \bar{x}} + \frac{1}{x_B - \bar{x}} \right) \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi} = -\frac{2}{z}. \quad (10.194)$$

Нам відомо, що при $\xi = 0$ ($\eta = 1$) буде $\bar{x} = x_A x_B$. Тоді

$$\left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = -\frac{2}{z} x_A^2 x_B^2. \quad (10.195)$$

Підставляємо ці значення для \bar{x} і її похідної в формулу (10.185) і знаходимо

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = x_A^2. \quad (10.196)$$

Тоді

$$(\ln f_A)_{\xi=0} = 0. \quad (10.197)$$

Таким чином, з рівнянь (10.191), (10.196) і (10.197) маємо

$$\ln f_A = x_B^2 \xi = x_B^2 \frac{Q_{AB}}{RT}. \quad (10.198)$$

Аналогічний розрахунок для другого компоненту дає

$$\ln f_B = x_A^2 \xi = x_A^2 \frac{Q_{AB}}{RT}. \quad (10.199)$$

Для хімічних потенціалів одержуємо наступні вирази

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A + x_B^2 Q_{AB}, \quad (10.200)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + x_A^2 Q_{AB}. \quad (10.201)$$

Термодинамічні функції регулярного розчину

Підставляючи значення хімічних потенціалів в формулу (10.176), одержуємо

$$F = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B Q_{AB}. \quad (10.202)$$

Якщо вважати, що Q_{AB} не залежить від температури, то

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = x_A S_A + x_B S_B - R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (10.203)$$

тобто ентропія регулярного розчину залежить від складу. Тоді обчислюємо енергію розчину

$$E = F + TS = x_A E_A + x_B E_B + x_A x_B Q_{AB}, \quad (10.204)$$

але з формули (10.183) вона повинна дорівнювати

$$E = x_A E_A + x_B E_B + \bar{x} Q_{AB}. \quad (10.205)$$

При співпадинні цих формул $\bar{x} = x_A x_B$, що характеризує безлад у розташуванні частинок.

10.1.8 Розчини проникнення**Будова розчинів проникнення**

В деяких типах ґраток (досить поширених в металах і металічних сполуках) існують два типи порожнеч, в яких можуть розташовуватись атоми речовини, що розчиняється: октаедричні та тетраедричні. До таких ґраток відносяться, наприклад, дуже розповсюджені кубічні (гранецентрована кубічна, об'ємноцентрована кубічна) та гексагональні (гексагональна з щільним пакуванням).

В кубічній гранецентрованій решітці атоми розташовані в вершинах елементарної комірки і центрах її граней. Кожний атом оточений дванадцятьма найближчими сусідами, тому дванадцять є координаційним числом даної ґратки.

Найбільші порожнечі або міжвузлія гранецентрованої ґратки знаходяться в центрі куба і посередині його ребер. Кожна з таких порожнеч оточена шістьма атомами решітки. Врахуємо, що кожне положення на ребрі куба належить чотирьом сусіднім кубам, тому при підрахунку кількості, що приходить на комірку треба враховувати їх з множником $1/4$, а положення в центрі кубу повністю знаходиться в кубічній комірці. Тобто маємо кількість порожнеч, що відповідає кубічній комірці $1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$.

Також порожнечі можна розташувати між чотирма найближчими атомами в центрах вісьми кубів, що складають загальний куб елементарної комірки. Так як всі вони знаходяться у середині комірки, то їхня загальна кількість дорівнює восьми.

Розміри октаедричних та тетраедричних порожнеч помітно відрізняються. Якщо вважати, що ґратка складена з твердих сфер, що дотикаються одна однієї і мають однаковий радіус r , то між ними можна розташувати більш менші сфери з радіусами $0.41r$ для октаедричних порожнеч та $0.225r$ для тетраедричних порожнеч. Треба розуміти, що насправді такий наближений підхід не враховує фізичні властивості атомів, для яких форма і "розміри" не визначаються так жорстко, і кристалічної ґратки, яка буде зазнавати механічних напружень і деформуватись.

Якщо розглядати об'ємноцентричну решітку, то атоми будуть розташовані в вершинах і в центрі елементарної комірки. Кожний атом має вісім найближчих сусідів (координаційне число - вісім).

В цій ґратці також є згадані порожнечі, але більш крупними є тетраедричні порожнечі, які займають місця на гранях куба (по чотири на одну грань). Так як місця на грані куба поділяються між двома сусідніми кубами, то кількість порожнеч дорівнює $4 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} = 12$. В тетраедричну порожнечу можна вставити сферу радіусу $0.291r$. Октаедричні порожнечі знаходяться в центрі ребер і граней кубу, тому їхня кількість є $12 \cdot \frac{1}{4} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 6$, а радіус дорівнює $0.225r$.

Атоми речовини, що розчинюється в ґратці розчинника

Будемо вважати, що ґратку складають атоми сорту А, а порожнечі між цими атомами в розчині проникнення можуть бути зайняті атомами розчиненої речовини В. Розглянемо будь-які сусідні порожнечі і введемо позначення: P_{00} – ймовірність того, що обидві порожнечі вільні; далі $P_{0B} = P_{B0}$ – ймовірність того, що одна з порожнеч зайнята атомом розчиненої речовини; а також P_{BB} – ймовірність того, що обидві порожнечі зайняті атомами розчиненої речовини.

Як і раніше приймемо, що

$$P_{00} = C, \quad P_{0B} = P_{B0} = C\zeta, \quad P_{BB} = Ce^{w_{BB}/kT}\zeta^2, \quad (10.206)$$

де w_{BB} – енергія взаємодії двох атомів розчиненої речовини в сусідніх порожнечах, ζ – коефіцієнт, що враховує вплив на кожний атом розчиненої речовини решти розчину.

Загальну кількість позицій для проникнення (міжвузлія) в найпростішому випадку дорівнює кількості атомів розчинника (N_A). Нехай $z\bar{X}$ буде середньою кількістю пар атомів розчиненої речовини, що займають

сусідні позиції, а z – координаційне число підґратки міжвузлії. Вводимо позначення: q_{00} для кількості пар сусідніх незайнятих позицій, q_{0B} для кількості пар незайнятої і зайнятої позицій, q_{BB} для кількості пар сусідніх позицій, що зайняті атомами В. Якщо виразити ці кількості через $z\bar{X} = q_{BB}$, то

$$q_{BB} = \frac{zN_B - q_{0B}}{2}, \quad (10.207)$$

звідки $q_{0B} = zN_B - 2q_{BB} = z(N_B - 2\bar{X})$. Загальна кількість пар сусідніх міжвузлії $q_{00} + q_{0B} + q_{BB} = zN_A/2$, а значить

$$q_{00} = \frac{zN_A}{2} - q_{0B} - q_{BB} = \frac{z(N_A - 2N_B + 2\bar{X})}{2}. \quad (10.208)$$

Прийемо, що ймовірності різноманітних способів заповнення двох сусідніх місць пропорційні середнім кількостям відповідних пар, тобто

$$\frac{P_{0B} + P_{B0}}{P_{00}} = \frac{q_{0B}}{q_{00}} = \frac{2(N_B - 2\bar{X})}{N_A - 2N_B + 2\bar{X}}, \quad (10.209)$$

$$\frac{P_{BB}}{P_{B0} + P_{0B}} = \frac{q_{BB}}{q_{0B}} = \frac{\bar{X}}{N_B - 2\bar{X}}. \quad (10.210)$$

Підставляємо в ці рівняння вирази для ймовірностей і знаходимо

$$\frac{N_B - 2\bar{X}}{N_A - 2N_B + 2\bar{X}} = \zeta, \quad (10.211)$$

$$\frac{2\bar{X}}{N_B - 2\bar{X}} = \zeta e^{-w_{BB}/kT}. \quad (10.212)$$

Виключаємо з цих рівнянь ζ і одержуємо

$$\frac{(N_B - 2\bar{X})^2}{(N_A - 2N_B + 2\bar{X})2\bar{X}} = e^{w_{BB}/kT} = \frac{1}{\eta^2}. \quad (10.213)$$

Це рівняння є умовою квазіхімічної рівноваги для даної задачі. Тобто з нього можна одержати середню кількість пар атомів розчиненої речовини як функцію енергії взаємодії між атомами, складу розчину і температури.

Введемо позначення для величини $Q = \frac{zN_0}{2}w_{BB}$, яка є енергією взаємодії між атомами розчиненої речовини (на 1 моль). Тоді

$$\eta = e^{-w_{BB}/2kT} = e^{-Q/zRT}. \quad (10.214)$$

Коли $Q = 0$, тобто коли взаємодія відсутня, розподіл стає безладним. У цьому випадку $\eta^2 = 1$ і з рівняння квазіхімії рівноваги знаходимо

$$\bar{X} = \frac{N_B^2}{2N_A}, \quad (10.215)$$

тоді кількість пар атомів розчиненої речовини, що займають сусідні положення, дорівнює

$$z\bar{X} = \frac{z N_B^2}{2 N_A}. \quad (10.216)$$

Коли $Q \neq 0$ для знаходження \bar{X} можна застосувати наближений підхід. Розвинемо цю величину в ряд

$$\bar{X} = \bar{X}_{\xi=0} + \left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \xi, \quad (10.217)$$

де

$$\xi = \frac{Q}{RT}, \quad \bar{X}_{\xi=0} = \frac{N_B^2}{2N_A}. \quad (10.218)$$

Прологарифмуємо вираз (10.213)

$$2 \ln(N_B - 2\bar{X}) - \ln(N_A - 2N_B + \bar{X}) - \ln(2\bar{X}) = \frac{2Q}{zRT} = \frac{2\xi}{z} \quad (10.219)$$

і після його диференціювання одержимо

$$- \left(\frac{4}{N_B - 2\bar{X}} + \frac{2}{N_A - 2N_B + \bar{X}} - \frac{1}{\bar{X}} \right) \frac{\partial \bar{X}}{\partial \xi} = \frac{2}{z}. \quad (10.220)$$

При $\xi = 0$, враховуючи (10.218)

$$\left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = - \frac{1}{z} \frac{N_B^2 (N_A - N_B)^2}{N_A^3}. \quad (10.221)$$

Підставляючи цей вираз в розвинення для \bar{X} (10.203), одержимо

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \frac{N_B^2}{2N_A} - \frac{1}{z} \frac{N_B^2 (N_A - N_B)^2}{N_A^3} \frac{Q}{RT} = \\ &= \frac{N_B^2}{2N_A} \left[1 - \frac{2Q}{zRT} \frac{(N_A - N_B)^2}{N_A^2} \right]. \end{aligned} \quad (10.222)$$

При розгляданні другого компоненту як домішки зазвичай вважають $N_B \ll N_A$, тоді

$$\bar{X} \approx \frac{N_B^2}{2N_A} \left(1 - \frac{2Q}{zRT} \right). \quad (10.223)$$

Якщо $Q > 0$, що відповідає відштовхуванню між атомами розчиненої речовини, то $\bar{X} < N_B^2/2N_A$, тобто кількість пар атомів розчиненої речовини, що займають сусідні порожнечі, менше, аніж при випадковому розташуванні. Якщо навпаки має місце притягання $Q < 0$, то $\bar{X} > N_B^2/2N_A$.

Термодинамічні властивості розчину проникнення

Енергія розчину як функція складу і кількості пар атомів розчиненої речовини zX , що займають сусідні позиції

$$E = \frac{z_A N_A}{2} w_{AA} + z_B N_B w_{AB} + zX w_{BB}. \quad (10.224)$$

Перший доданок – енергія взаємодії атомів розчинника один з одним, де z_A – координаційне число ґратки розчинника. Другий доданок – енергія взаємодії розчиненої речовини з розчинником, де z_B – координаційне число, що визначається оточуючими міжвузлями (для октаедричних порожнеч в гранецентрованої ґратці дорівнює шести, а для тетраедричних дорівнює чотирьом). Третій доданок – енергія взаємодії атомів розчиненої речовини один з одним, де z – координаційне число підґратки міжвузлів. Введемо позначення

$$E_A = \frac{z_A N_0}{2} w_{AA}, \quad E_B = z_B N_0 w_{AB}, \quad Q = \frac{z N_0}{2} w_{BB}, \quad (10.225)$$

де E_A – енергія одного молю чистого розчинника, E_B – енергія одного молю розчиненої речовини в нескінченному розчиненому розчині, Q – енергія взаємодії між атомами розчиненої речовини, що обчислена на один моль. В цих позначеннях енергія приймає вигляд

$$E = n_A E_A + n_B E_B + \frac{2X}{N_0} Q. \quad (10.226)$$

Для статистичної суми розчину тоді маємо

$$Z = \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{N_A E_A + N_B E_B + 2XQ}{RT}}. \quad (10.227)$$

Перепишемо це рівняння наступним чином

$$Z = e^{-\frac{N_A E_A + N_B E_B + 2X_1 Q}{RT}} Z_1(X_1), \quad (10.228)$$

де

$$Z_1(X_1) = \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{2(X-X_1)Q}{RT}}, \quad (10.229)$$

де X_1 – деяке значення параметру X . Здиференціюємо рівняння (10.228)

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial X_1} = -\frac{2Q}{RT} + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial X_1}. \quad (10.230)$$

Будемо вважати, що середнє значення X , що задовільняє умові квазі-хімічної рівноваги (10.213), є також і рівноважним його значенням, що відповідає максимуму $\ln Z$. З останнього рівняння маємо

$$\frac{\partial \ln Z_1(\bar{X})}{\partial \bar{X}} = \frac{2Q}{RT}, \quad (10.231)$$

з рівнянь (10.213) і (10.214)

$$\frac{2Q}{RT} = z[2 \ln(N_B - 2\bar{X}) - \ln(N_A - 2N_B + 2\bar{X}) - \ln 2\bar{X}] \quad (10.232)$$

і тоді

$$\frac{\partial \ln Z_1(\bar{X})}{\partial \bar{X}} = z[2 \ln(N_B - 2\bar{X}) - \ln(N_A - 2N_B + 2\bar{X}) - \ln 2\bar{X}]. \quad (10.233)$$

Після інтегрування цього рівняння і врахування рівностей (10.213) і (10.214) одержимо

$$\begin{aligned} \ln Z_1 &= \frac{2Q}{RT} \bar{X} + z \left[-\frac{1}{2} N_A \ln(N_A - 2N_B + 2\bar{X}) - \right. \\ &\quad \left. - N_B \ln \frac{N_B - 2\bar{X}}{N_A - 2N_B + 2\bar{X}} + \frac{1}{2} N_A \right] + C. \end{aligned} \quad (10.234)$$

Для визначення сталої інтегрування врахуємо, що при $Q = 0$ будемо мати $\bar{X} = \frac{N_B}{2N_A}$ і

$$\begin{aligned} Z_1(X) &= \sum_X g(N_A, N_B, X) e^{-\frac{2(X-\bar{X})Q}{RT}} = \\ &= \sum_X g(N_A, N_B, X) = \frac{N_A!}{(N_A - N_B)! N_B!}. \end{aligned} \quad (10.235)$$

Використовуючи формулу Стірлінга знайдемо

$$\ln Z_1 = -N_A \ln \frac{N_A - N_B}{N_A} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A - N_B}. \quad (10.236)$$

Підставляємо значення \bar{X} і $\ln Z_1$, що відповідають $Q = 0$, в формулу (10.234):

$$\begin{aligned} C &= -N_A \ln \frac{N_A - N_B}{N_A} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A - N_B} - \\ &- z \left[-\frac{1}{2} N_A \ln \frac{(N_A - N_B)^2}{N_A} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A - N_B} + \frac{1}{2} N_A \right]. \end{aligned} \quad (10.237)$$

Підставляємо значення C знову в рівняння (10.234):

$$\begin{aligned} \ln Z_1(\bar{X}) &= \frac{2Q}{RT}\bar{X} - N_A \ln \frac{N_A - N_B}{N_A} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A - N_B} + \\ &+ z \left[-\frac{1}{2} N_A \ln \frac{(N_A - 2N_B + 2\bar{X})N_A}{(N_A - N_B)^2} - \right. \\ &\left. - N_B \ln \frac{(N_B - 2\bar{X})(N_A - N_B)}{(N_A - 2N_B + 2\bar{X})N_B} \right], \end{aligned} \quad (10.238)$$

підставимо цей вираз в формулу (10.228) і замінімо X_1 на \bar{X}

$$\begin{aligned} \ln Z &= -\frac{N_A E_A + N_B E_B + 2\bar{X}Q}{RT} + \ln Z_1(\bar{X}) = \\ &= -\frac{N_A E_A + N_B E_B}{RT} - N_A \ln \frac{N_A - N_B}{N_A} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A - N_B} - \\ &- z \left[\frac{1}{2} N_A \ln \frac{(N_A - 2N_B + 2\bar{X})N_A}{(N_A - N_B)^2} + \right. \\ &\left. + N_B \ln \frac{(N_B - 2\bar{X})(N_A - N_B)}{(N_A - 2N_B + 2\bar{X})N_B} \right]. \end{aligned} \quad (10.239)$$

Таким чином

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = n_A E_A + N_B E_B + RT \left(n_A \ln \frac{N_A - N_B}{N_A} + n_B \ln \frac{N_B}{N_A - N_B} \right) + \\ &+ zRT \left[\frac{n_A}{2} \ln \frac{N_A - 2N_B + 2\bar{X}N_A}{(N_A - N_B)^2} + n_B \ln \frac{(N_B - 2\bar{X})(N_A - N_B)}{N_A - 2N_B - 2\bar{X}N_B} \right] \end{aligned} \quad (10.240)$$

Введемо атомні частки

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (10.241)$$

і величину

$$\bar{x} = \frac{\bar{X}}{N_A + N_B}. \quad (10.242)$$

Запишемо вільну енергію розчину у вигляді

$$\begin{aligned} F &= n_A E_A + n_B E_B + RT \left(n_A \ln \frac{x_A - x_B}{x_A} + n_B \ln \frac{x_B}{x_A - x_B} \right) + \\ &+ zRT \left[\frac{n_A}{2} \ln \frac{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})x_A}{(x_A - x_B)^2} + \right. \\ &\left. + n_B \ln \frac{(x_B - 2\bar{x})(x_A - x_B)}{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})x_B} \right]. \end{aligned} \quad (10.243)$$

З цього виразу безпосередньо витікає, що

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{x_A - x_B}{x_A} + \frac{z}{2} RT \ln \frac{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})x_A}{(x_A - x_B)^2}, \quad (10.244)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{x_B}{x_A - x_B} + zRT \ln \frac{(x_B - 2\bar{x})(x_A - x_B)}{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})x_B}, \quad (10.245)$$

де введені позначення $E_A = \mu_A^0$ і $E_B = \mu_B^0$.

З цих рівнянь зручно виразити коефіцієнти активності компонентів у розчині проникнення наступним чином:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{x_A - x_B}{x_A} + RT \ln f_A, \quad (10.246)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{x_B}{x_A - x_B} + RT \ln f_B. \quad (10.247)$$

Порівнюючи ці рівняння з попередніми знаходимо, що

$$f_A = \left[\frac{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})x_A}{(x_A - x_B)^2} \right]^{z/2}, \quad (10.248)$$

$$f_B = \left[\frac{(x_B - 2\bar{x})(x_A - x_B)}{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})x_B} \right]^z. \quad (10.249)$$

Параметр \bar{x} визначається умовою квазіхімічної рівноваги:

$$\frac{(x_B - 2\bar{x})^2}{(x_A - 2x_B + 2\bar{x})2\bar{x}} = \frac{1}{\eta^2} = e^{2Q/zRT}. \quad (10.250)$$

10.2 Квантова рідина

10.2.1 Вільні електрони

Розглянуті статистичні властивості металів (пп. 10.1.3 – 10.1.5) і напівпровідників (п. 10.1.6), пов'язані з поведінкою фермі-газу в кристалічних ґратках. Нехтуючи в нульовому наближенні коливаннями іонів кристалічної ґратки, будемо розглядати рух електронів в періодичному у просторі полі. Існують три некопланарних вектори \mathbf{a}_i , що визначають положення деякого вузла комірки у відношенні до обраного за начало відліку. Положення будь-якого вузла ґратки задається тоді вектором $\mathbf{l} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, де n_1, n_2, n_3 – цілі числа.

Рівняння Шрьодінгера для даної задачі

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E - \mathcal{U}(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.251)$$

де потенційна енергія $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ інваріантна при трансляції на будь-який вектор ґратки \mathbf{l} :

$$\mathcal{U}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \mathcal{U}(\mathbf{r}). \quad (10.252)$$

Інваріантність $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ відносно трансляцій на вектори \mathbf{a}_i приводить до теореми Блоха: рішення (10.251) має вигляд

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (10.253)$$

де функція $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ є періодичною, тобто

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (10.254)$$

Вектор \mathbf{k} називається квазіімпульсом і визначається з точністю до величини \mathbf{K} , яка може додаватися до цього вектору при виконанні умов

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{l}} = 1, \quad \mathbf{K}\mathbf{l} = 2\pi L, \quad (10.255)$$

де L – ціле число.

Важливо відмітити, що позначення вектору квазіімпульсу та його довжини стандартні і використовуються у багатьох розділах фізики. Вони можуть співпадати з позначенням сталої Больцмана. Щоб уникнути непорозумінь в цьому підрозділі, що присвячений обговоренню надпровідності, замість позначення kT , яке має розмірність енергії, використовується позначення T , тобто температура, що виміряна в енергетичних одиницях. Таким чином, в цьому підрозділі не використовується стала Больцмана.

Функції $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ задовільняють рівнянню

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla - i\mathbf{k})^2 + E - \mathcal{U}(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (10.256)$$

Це рівняння може мати багато рішень $u_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$, що відповідають енергіям $E_i(\mathbf{k})$. В залежності від вигляду періодичного поля значення $E_i(\mathbf{k})$ і $E_{i+1}(\mathbf{k})$ можуть навіть не перекриватися. Тоді спектр енергій складається з ряду зон дозволених значень енергії, які розділені зонами заборонених енергій. Коли кількість електронів мала і температура не дуже висока більшість електронів має енергії, що близькі до мінімального значення $E_i(\mathbf{k})$. Якщо розвинути функцію $E_i(\mathbf{k})$ у ряд Тейлора за ступенями

k_α до квадратичних членів включно, то приймаючи дно зони за начало відліку

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_i}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} k_\alpha k_\beta = \frac{1}{2} (m_i^{-1})_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta. \quad (10.257)$$

Тензор $(m_i^{-1})_{\alpha\beta}$ називається тензором зворотньої ефективної маси. В ізотропній моделі формула (10.257) приймає вигляд $E_i = k^2/2m_i$, що є аналогічним до кінетичної енергії вільних частинок. Модель вільних частинок (ферміонів, а саме – електронів) тоді можна застосувати для розгляду фізичних властивостей систем, таких як, наприклад, електронний газ у металах, як це зроблено в пп. 10.1.3 – 10.1.5.

Застосування цієї моделі базується на двох припущеннях. По-перше, кількість електронів в найнижчій енергетичній зоні складає менш ніж половину кількості рівнів (можливість електронів переходити на більш високі рівні в тій же самій зоні). По-друге, розгляд проводиться в рамках ізотропної моделі, так що енергія частинок описується параболічним законом $\varepsilon = k^2/2m$.

10.2.2 Надплинність

Оператор повної енергії взаємодії системи частинок (Додаток Е)

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{W}(r_{ij}), \quad (10.258)$$

де $\mathcal{W}(r_{ij})$ – потенціал парної взаємодії. В представленні вторинного квантування гамільтоніан неідеального газу бозонів

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} w(|\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1|) \hat{a}^+(\mathbf{k}'_1) \hat{a}^+(\mathbf{k}'_2) \hat{a}(\mathbf{k}_2) \hat{a}(\mathbf{k}_1), \end{aligned} \quad (10.259)$$

де $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $w(k) = \int \mathcal{W}(r) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$.

Будемо вважати, що для слабонеідеального бозе-газу виконується умова бозе-конденсації як у випадку ідеального газу, коли поблизу $T = 0$ більшість частинок N_0 з N -частинкової системи знаходиться у стані, в якому $k = 0$, тобто

$$N - N_0 \ll N_0. \quad (10.260)$$

Після чого в рівняннях

$$\hat{a}^+(0) \hat{a}(0) \chi_{N_0} = N_0 \chi_{N_0}, \quad \hat{a}(0) \hat{a}^+(0) \chi_{N_0} = (N_0 + 1) \chi_{N_0} \quad (10.261)$$

можна покласти $N_0 + 1 \approx N_0$. Тоді оператори $\hat{a}^+(0)$ і $\hat{a}(0)$ комутують і далі можна вважати їх числами:

$$a^+(0) = a(0) = \sqrt{N_0}. \quad (10.262)$$

Так як більшість частинок знаходиться в конденсаті (умова (10.260)), то в гамільтоніані (10.259) треба врахувати лише їхню взаємодію з "надконденсатними" частинками, при цьому нехтуючи взаємодією "надконденсатних" частинок одна з однією.

В Додатку Е одержано гамільтоніан системи взаємодіючих частинок у відсутності зовнішнього поля в представленні чисел заповнення:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{int} &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} w(k) \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} \hat{a}^+(\mathbf{k}'_1) \hat{a}^+(\mathbf{k}'_2) \hat{a}(\mathbf{k}_2) \hat{a}(\mathbf{k}_1) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}} w(k) \hat{a}^+(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}) \hat{a}^+(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}_2) \hat{a}(\mathbf{k}_1). \end{aligned} \quad (10.263)$$

В операторі $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ залишимо лише вклади, що мають чотири і два оператори $\hat{a}^+(0)$ і $\hat{a}(0)$ і будуть пропорційні N_0^2 і N_0 , відповідно. Вклади з меншою кількістю таких операторів дають значно менший внесок. Для $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k})$ маємо чотирикратну комбінацію $(0, 0, 0)$ і двократні комбінації $(0, \mathbf{k}, 0)$ і $(\mathbf{k}, 0, 0)$, $(0, \mathbf{k}, \mathbf{k})$ і $(-\mathbf{k}, 0, \mathbf{k})$, $(0, 0, \mathbf{k})$, $(-\mathbf{k}, \mathbf{k}, \mathbf{k})$.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{int} &\approx \frac{1}{2V} \{ w(0)[a^+(0)a(0)]^2 + 2 \sum'_{\mathbf{k}} w(0) \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) a^+(0) a(0) + \\ &+ 2 \sum'_{\mathbf{k}} w(k) \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) a^+(0) a(0) + \sum'_{\mathbf{k}} w(k) [a(0)]^2 \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}^+(-\mathbf{k}) + \\ &+ \sum'_{\mathbf{k}} w(k) [a^+(0)]^2 \hat{a}(\mathbf{k}) \hat{a}(-\mathbf{k}) \}. \end{aligned} \quad (10.264)$$

Запишемо цей вираз як

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{int} &\approx \frac{1}{2V} \{ w(0)[a^+(0)a(0)]^2 + \\ &+ 2 \sum'_{\mathbf{k}} [w(0) + w(k)] [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{a}^+(-\mathbf{k}) \hat{a}(-\mathbf{k})] a^+(0) a(0) + \\ &+ \sum'_{\mathbf{k}} w(k) [(a(0))^2 \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}^+(-\mathbf{k}) + (a^+(0))^2 \hat{a}(\mathbf{k}) \hat{a}(-\mathbf{k}) \}. \end{aligned} \quad (10.265)$$

Користуючись (10.262) запишемо

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{1}{2V} \left\{ N_0^2 w(0) + N_0 \sum_{\mathbf{k}} [w(0) + w(k)] [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{a}^+(-\mathbf{k}) \hat{a}(-\mathbf{k})] + \right.$$

$$+ N_0 \sum'_{\mathbf{k}} w(k) [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}^+(-\mathbf{k}) + \hat{a}(\mathbf{k})\hat{a}(-\mathbf{k})] \} \quad (10.266)$$

Для числа частинок маємо

$$\hat{N} = N_0 + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{a}^+(-\mathbf{k})\hat{a}(-\mathbf{k})]. \quad (10.267)$$

Підставимо вираз для N_0 з (10.267) в (10.266) і нехтуючи членами, що не містять N , знаходимо

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{int} = & \frac{1}{2V} \left\{ N_0^2 w(0) + N \sum'_{\mathbf{k}} w(k) [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{a}^+(-\mathbf{k})\hat{a}(-\mathbf{k})] + \right. \\ & \left. + N \sum'_{\mathbf{k}} w(k) [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}^+(-\mathbf{k}) + \hat{a}(\mathbf{k})\hat{a}(-\mathbf{k})] \right\}. \quad (10.268) \end{aligned}$$

Тоді для оператора енергії одержуємо

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{a}^+(-\mathbf{k})\hat{a}(-\mathbf{k})] \\ & + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \frac{w(k)N}{V} [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}^+(-\mathbf{k}) + \hat{a}(\mathbf{k})\hat{a}(-\mathbf{k})] \quad (10.269) \end{aligned}$$

Канонічне перетворення Боголюбова діагоналізує гамільтоніан (10.269), шляхом переходу від бозе-операторів $\hat{a}(\mathbf{k})$ і $\hat{a}^+(\mathbf{k})$ до нових бозе-операторів $\hat{\xi}(\mathbf{k})$ і $\hat{\xi}^+(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \hat{a}(\mathbf{k}) &= \hat{\xi}(\mathbf{k}) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}^+(-\mathbf{k}) \operatorname{sh} \varphi(k), \\ \hat{a}^+(\mathbf{k}) &= \hat{\xi}^+(\mathbf{k}) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}(-\mathbf{k}) \operatorname{sh} \varphi(k), \\ \hat{a}(-\mathbf{k}) &= \hat{\xi}(-\mathbf{k}) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}^+(\mathbf{k}) \operatorname{sh} \varphi(k), \\ \hat{a}^+(-\mathbf{k}) &= \hat{\xi}^+(-\mathbf{k}) \operatorname{ch} \varphi(k) + \hat{\xi}(\mathbf{k}) \operatorname{sh} \varphi(k), \quad (10.270) \end{aligned}$$

де $\varphi(k)$ – дійсний параметр. Для операторів $\hat{\xi}(\mathbf{k})$ і $\hat{\xi}^+(\mathbf{k})$ дійсні такі ж самі комутаційні співвідношення, що і для операторів $\hat{a}(\mathbf{k})$ і $\hat{a}^+(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \hat{\xi}(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k}') - \hat{\xi}(\mathbf{k}')\hat{\xi}(\mathbf{k}) &= 0, \\ \hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}^+(\mathbf{k}') - \hat{\xi}^+(\mathbf{k}')\hat{\xi}^+(\mathbf{k}) &= 0, \\ \hat{\xi}(\mathbf{k})\hat{\xi}^+(\mathbf{k}') - \hat{\xi}^+(\mathbf{k}')\hat{\xi}(\mathbf{k}) &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \quad (10.271) \end{aligned}$$

тоді можна розглядати оператори $\hat{\xi}(\mathbf{k})$ і $\hat{\xi}^+(\mathbf{k})$ як оператори народження і знищення нових бозевських квазічастинок, а оператори $\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k})$. В цих нових операторах оператор енергії приймає вигляд

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \left\{ \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] [\operatorname{ch} 2\varphi(k) - 1] + \frac{w(k)N}{V} \operatorname{sh} 2\varphi(k) \right\} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \left\{ \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] ch2\varphi(k) + \frac{w(k)N}{V} sh2\varphi(k) \right\} \times \\
& \times [\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k}) + \hat{\xi}^+(-\mathbf{k})\hat{\xi}(-\mathbf{k})] + \\
& + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \left\{ \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right] sh2\varphi(k) + \frac{w(k)N}{V} ch2\varphi(k) \right\} \times \\
& \times [\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}^+(-\mathbf{k}) + \hat{\xi}(\mathbf{k})\hat{\xi}(-\mathbf{k})]. \tag{10.272}
\end{aligned}$$

Гамільтоніан стає діагональним, якщо обрати параметр $\varphi(k)$ таким чином, щоб останній член, що описує народження або знищення пари частинок з квазіімпульсами \mathbf{k} і $-\mathbf{k}$, зник. Тоді доданки, що описують переходи з народженням чи знищенням квазічастинок, зникають, а діагональні елементи оператора \mathcal{H} визначають спектр енергій газу. Тобто, від реального газу частинок, що взаємодіють з операторами народження і знищення $\hat{a}(\mathbf{k})$ і $\hat{a}^+(\mathbf{k})$ ми перейшли до ідеального газу невзаємодіючих квазічастинок з операторами $\hat{\xi}(\mathbf{k})$ і $\hat{\xi}^+(\mathbf{k})$

Якщо

$$p sh \psi + q ch \psi = 0, \tag{10.273}$$

то з

$$p ch \psi + q sh \psi + p sh \psi + q ch \psi = (p+q)(ch \psi + sh \psi) = (p+q)e^\psi \tag{10.274}$$

і

$$p ch \psi + q sh \psi - p sh \psi - q ch \psi = (p-q)(ch \psi - sh \psi) = (p-q)e^{-\psi} \tag{10.275}$$

одержимо

$$p ch \psi + q sh \psi = \sqrt{(p+q)e^\psi(p-q)e^{-\psi}} = \sqrt{p^2 - q^2}. \tag{10.276}$$

Це співвідношення допомагає перейти к

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} & = \frac{w(0)N^2}{2V} - \\
& - \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \left\{ E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \sqrt{\left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V} \right]^2} \right\} + \\
& + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}} \sqrt{\left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V} \right]^2} \times \\
& \times [\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k}) + \hat{\xi}^+(-\mathbf{k})\hat{\xi}(-\mathbf{k})]. \tag{10.277}
\end{aligned}$$

Введемо позначення

$$\omega(k) = \sqrt{\left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V} \right]^2} =$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2} + \frac{w(k)N}{V}\right]^2 - \left[\frac{w(k)N}{V}\right]^2} = \\
&= \sqrt{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} + \frac{\hbar^2 k^2 w(k)N}{mV}}, \tag{10.278}
\end{aligned}$$

і застосуємо його до (10.277):

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= \frac{w(0)N^2}{2V} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}' \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \omega(k) \right] + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}' \omega(k) [\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k}) + \hat{\xi}^+(-\mathbf{k})\hat{\xi}(-\mathbf{k})]. \tag{10.279}
\end{aligned}$$

Поблизу абсолютного нуля енергія слабонеідеального газу може бути представлена як сума енергії основного стану – перші два доданки в (10.279) і енергії незалежних квазічастинок з енергією $\omega(k)$.

При малих k з формули (10.278) маємо

$$\omega(k) \approx \sqrt{\frac{Nw(k)}{mV}} \hbar k \approx \sqrt{\frac{Nw(0)}{mV}} \hbar k, \tag{10.280}$$

тобто при малих квазіімпульсах квазічастинки ведуть себе як фонони зі швидкістю звука, що дорівнює $\sqrt{Nw(0)/mV} \hbar$.

При великих k , якщо функція $w(k)$ не зростає швидше k^2 , то

$$\omega(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + w(k) \frac{N}{V} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{10.281}$$

тобто при великих k квазічастинки ведуть себе як класичні частинки.

Розглянемо газ при $T = 0$, так що збудження в ньому відсутні. Будемо вважати, що газ знаходиться у спокої, а стінки трубки або тіло, що розміщено у газі, рухаються по відношенню до газу зі швидкістю \mathbf{v} .

Для змінення імпульса і енергії тіла маємо

$$\Delta \mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \hbar \mathbf{k}, \quad \Delta E = \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \omega(k), \tag{10.282}$$

де $n(\mathbf{k})$ – кількість квазічастинок, що виникли в газі.

З формули

$$\Delta E = \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{P} \tag{10.283}$$

маємо

$$\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) [\omega(k) - \hbar(\mathbf{v}\mathbf{k})] = 0. \tag{10.284}$$

Ця рівність повинна виконуватись при довільних $n(\mathbf{k})$. При цьому $\omega(k) = \hbar(\mathbf{v}\mathbf{k}) = \hbar vk \cos(\widehat{\mathbf{v}\mathbf{k}})$ і $\cos(\widehat{\mathbf{v}\mathbf{k}}) > 0$, а

$$v = \frac{\omega(k)}{\hbar k \cos(\widehat{\mathbf{v}\mathbf{k}})}, \quad v \geq \frac{\omega(k)}{\hbar k} = v_{cr}. \quad (10.285)$$

Це означає, що існує критична швидкість потоку v_{cr} , яка дорівнює швидкості звуку $v_s = \sqrt{Nw(0)/mV\hbar}$ така, що при швидкостях, менших за критичну, гальмування потоку за рахунок виникнення квазічастинок неможливе, а значить механізм внутрішнього тертя відсутній. Тобто виникає властивість надплинності.

10.3 Надпровідність

10.3.1 Гамільтоніан Бардіна–Купера–Шріффера

Нехтуючи кулонівським відштовхуванням і враховуючи ефективне притягання лише електронів з протилежними квазіімпульсами і протилежними знаками проекцій спіну, використаємо модельний гамільтоніан

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\mathbf{k}} E(k) [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{b}^+(\mathbf{k})\hat{b}(\mathbf{k})] - \\ & - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k}') \hat{a}(\mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (10.286)$$

Як і раніше $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Тепер $\hat{a}^+(\mathbf{k}), \hat{a}(\mathbf{k})$ – оператори народження і знищення електронів з квазіімпульсом \mathbf{k} і проекцією спіну $\hbar/2$, а $\hat{b}^+(-\mathbf{k}), \hat{b}(-\mathbf{k})$ – оператори народження і знищення електронів з квазіімпульсом $-\mathbf{k}$ і проекцією спіну $-\hbar/2$, $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ – функція, що описує взаємодію електронів з квазіімпульсами \mathbf{k}' і $-\mathbf{k}'$. В результаті взаємодії квазіімпульси цієї пари електронів будуть дорівнювати \mathbf{k} і $-\mathbf{k}$, при цьому всі чотири квазіімпульси заключені у шарі імпульсного простору поблизу сфери Фермі товщини $\sim \nu_D/v_{max}$. Підсумовування у другому доданку (10.286) ведеться лише за квазіімпульсами, що знаходяться в цьому шарі. Функція $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ дійсна і симетрична відносно своїх аргументів. Гамільтоніан (10.286) називається гамільтоніаном Бардіна–Купера–Шріффера.

Пари електронів з протилежними за знаком проекціями спіну і сумарним квазіімпульсом, що дорівнює нулеві, називають куперовськими парами. Вони можуть утворювати зв'язані стани при будь-якій малій взаємодії. Це можна уявити таким чином: в як завгодно малій потенціальної ямі квазіімпульси електронів зменшуються по мірі їх віддалення

один від одного, так як відбувається гальмування внаслідок їхнього взаємного притягання. Однак при температурах близьких до нуля, зменшення квазіімпульсу не може бути безмежним. Як тільки квазіімпульси частинок досягають значення k_{max} , подальше зменшення квазіімпульсу стає неможливим внаслідок принципу Паулі, так як всі "місця" всередині сфери Фермі зайняті електронами. Це значить, що подальше збільшення відстані між компонентами пари неможливе, і вони утворюють зв'язаний стан.

Другий доданок в гамільтоніані (10.286) описує процеси перетворення однієї куперовської пари $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$ в іншу $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$.

10.3.2 Оператор взаємодії

Зручно формально розглядати електронний газ як систему зі змінною кількістю частинок, тобто перейти від канонічного до великого канонічного розподілу, для чого енергію E замінюємо на різницю $E - \mu N$, а хімічний потенціал визначаємо з умови нормування $N = T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$, де Ξ – велика статистична сума. Тоді в представленні вторинного квантування гамільтоніан замінюється на різницю $\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{\mathcal{N}}$, де оператор повної кількості частинок

$$\hat{\mathcal{N}} = \sum_{\mathbf{k}} [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{b}^+(-\mathbf{k})\hat{b}(-\mathbf{k})]. \quad (10.287)$$

Саме цю різницю ми далі будемо вважати гамільтоніаном і позначати знову як $\hat{\mathcal{H}}$. Тому маємо

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(k) [\hat{a}^+(\mathbf{k})\hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{b}^+(-\mathbf{k})\hat{b}(-\mathbf{k})] - \\ &- \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k}') \hat{a}(\mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (10.288)$$

де тепер $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_{max}^2)$ – енергія, що відраховується від поверхні Фермі.

Введемо ермітово спряжені оператори $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ і $\hat{\Delta}^+(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \hat{\Delta}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{b}(-\mathbf{k}') \hat{a}(\mathbf{k}'), \\ \hat{\Delta}^+(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{a}^+(\mathbf{k}') \hat{b}^+(-\mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (10.289)$$

Оператор взаємодії в (10.288) ермітовий і тому запишемо його як

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{int} &= -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k}') \hat{a}(\mathbf{k}') + \\ &+ \hat{a}^+(\mathbf{k}') \hat{b}^+(-\mathbf{k}') \hat{b}(-\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k})] = \\ &= -\sum_{\mathbf{k}} [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{\Delta}(\mathbf{k}) + \hat{\Delta}^+(\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k})], \quad (10.290)\end{aligned}$$

звідки для повного гамільтоніану маємо

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k})] - \\ &- \sum_{\mathbf{k}} [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{\Delta}(\mathbf{k}) + \hat{\Delta}^+(\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k})]. \quad (10.291)\end{aligned}$$

За допомогою фур'є-перетворень запишемо оператор $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ наступним чином

$$\begin{aligned}\hat{\Delta}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') b(-\mathbf{k}') a(\mathbf{k}') = \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \hat{b}(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} \hat{a}(\mathbf{r}') = \\ &= \frac{1}{2V} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' W(\mathbf{k}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \hat{b}(\mathbf{r}) \hat{a}(\mathbf{r}'), \quad (10.292)\end{aligned}$$

де позначено

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}. \quad (10.293)$$

Знайдемо комутатори

$$\begin{aligned}[\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}(\mathbf{r})] &= \\ &= \frac{1}{2V} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' W(\mathbf{k}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \hat{b}(\mathbf{r}') (\hat{a}(\mathbf{r}'') \hat{a}(\mathbf{r}) - \hat{a}(\mathbf{r}) \hat{a}(\mathbf{r}'')) = \\ &= 0 \quad (10.294)\end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned}[\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{r})] &= \\ &= \frac{1}{2V} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' W(\mathbf{k}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \hat{b}(\mathbf{r}') (\hat{a}(\mathbf{r}'') \hat{a}^+(\mathbf{r}) - \hat{a}^+(\mathbf{r}) \hat{a}(\mathbf{r}'')) = \\ &= \frac{1}{2V} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' W(\mathbf{k}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \hat{b}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) =\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2V} \int d\mathbf{r}' W(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{b}(\mathbf{r}'). \quad (10.295)$$

Квадрат норми оператора $[\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}(\mathbf{r})]$ дорівнює нулеві, а квадрат норми оператора $[\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{r})]$ є

$$\left| [\hat{\Delta}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{r})] \right|^2 = \frac{1}{4V^2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' W(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}') W(\mathbf{k}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \langle \chi | \hat{b}^+(\mathbf{r}'') \hat{b}(\mathbf{r}') | \chi \rangle. \quad (10.296)$$

Обидва інтегрування обмежуються функцією взаємодії областю $\sim r_0^3$ і квадрат норми має величину $\sim r_0^6/V^2$, яка добігає нуля при $V \rightarrow \infty$. Таким чином, на межі $V \rightarrow \infty$ величини $\Delta(\mathbf{k})$ і $\Delta^+(\mathbf{k})$ комутують з операторами $\hat{a}(\mathbf{r}), \hat{a}^+(\mathbf{r}), \hat{b}(\mathbf{r}), \hat{b}^+(\mathbf{r})$ і, тим самим, з будь-якими функціями цих операторів. Тому розглядаємо $\Delta(\mathbf{k})$ і $\Delta^+(\mathbf{k})$ не як оператори, а як комплексно спряжені функції.

Якщо функцію $\Delta(\mathbf{k})$ обрати дійсною, то гамільтоніан (10.291) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \hat{b}^+(-\mathbf{k}) \hat{b}(-\mathbf{k})] - \\ &- \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) [\hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{b}^+(-\mathbf{k}) + \hat{b}(-\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (10.297)$$

10.3.3 Квазічастинки

Введемо квазічастинки, що є суперпозиціями частинки, що має квазіімпульс \mathbf{k} і проекцію спіну $\hbar/2$, і частинки, що має квазіімпульс $-\mathbf{k}$ і проекцію спіну $-\hbar/2$. Тобто проведемо канонічне перетворення Боголюбова тепер для фермі-операторів

$$\begin{aligned} \hat{a}(\mathbf{k}) &= \hat{\xi}(\mathbf{k}) \cos \varphi(\mathbf{k}) + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k}) \sin \varphi(\mathbf{k}), \\ \hat{b}(-\mathbf{k}) &= -\hat{\xi}^+(\mathbf{k}) \sin \varphi(\mathbf{k}) + \hat{\eta}(-\mathbf{k}) \cos \varphi(\mathbf{k}), \\ \hat{a}^+(\mathbf{k}) &= \hat{\xi}^+(\mathbf{k}) \cos \varphi(\mathbf{k}) + \hat{\eta}(-\mathbf{k}) \sin \varphi(\mathbf{k}), \\ \hat{b}^+(-\mathbf{k}) &= -\hat{\xi}(\mathbf{k}) \sin \varphi(\mathbf{k}) + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k}) \cos \varphi(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (10.298)$$

де $\varphi(\mathbf{k})$ – функція, яку ще треба визначити. Оператори $\hat{\xi}(\mathbf{k}), \hat{\xi}^+(\mathbf{k}), \hat{\eta}(\mathbf{k}), \hat{\eta}^+(\mathbf{k})$ задовільняють таким самим комутаційним співвідношенням, як оператори $\hat{a}(\mathbf{k}), \hat{a}^+(\mathbf{k}), \hat{b}(\mathbf{k}), \hat{b}^+(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} \hat{\xi}(\mathbf{k}) \hat{\xi}(\mathbf{k}') + \hat{\xi}(\mathbf{k}') \hat{\xi}(\mathbf{k}) &= 0, \\ \hat{\xi}^+(\mathbf{k}) \hat{\xi}^+(\mathbf{k}') + \hat{\xi}^+(\mathbf{k}') \hat{\xi}^+(\mathbf{k}) &= 0, \\ \hat{\xi}(\mathbf{k}) \hat{\xi}^+(\mathbf{k}') + \hat{\xi}^+(\mathbf{k}') \hat{\xi}(\mathbf{k}) &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \\ \hat{\eta}(\mathbf{k}) \hat{\eta}(\mathbf{k}') + \hat{\eta}(\mathbf{k}') \hat{\eta}(\mathbf{k}) &= 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{\eta}^+(\mathbf{k})\hat{\eta}^+(\mathbf{k}') + \hat{\eta}^+(\mathbf{k}')\hat{\eta}^+(\mathbf{k}) &= 0, \\ \hat{\eta}(\mathbf{k})\hat{\eta}^+(\mathbf{k}') + \hat{\eta}^+(\mathbf{k}')\hat{\eta}(\mathbf{k}) &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}.\end{aligned}\quad (10.299)$$

Також оператори $\hat{\xi}(\mathbf{k}), \hat{\xi}^+(\mathbf{k})$ антикомутують з операторами $\hat{\eta}(\mathbf{k}), \hat{\eta}^+(\mathbf{k})$.

Тобто $\hat{\xi}^+(\mathbf{k}), \hat{\eta}^+(\mathbf{k})$ можна розглядати як оператори народження, а $\hat{\xi}(\mathbf{k}), \hat{\eta}(\mathbf{k})$ – як оператори знищення квазічастинок двох сортів – ξ -частинок і η -частинок. Ці квазічастинки є лінійними суперпозиціями частинок з антипаралельними спінами і сумарним квазіімпульсом, що дорівнює нулеві.

Підставляємо (10.298) в (10.297) і знаходимо гамільтоніан в нових змінних

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\mathbf{k}} \{ \varepsilon(\mathbf{k})[1 - \cos 2\varphi(\mathbf{k})] - \Delta(\mathbf{k}) \sin 2\varphi(\mathbf{k}) \} + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon(\mathbf{k}) \cos 2\varphi(\mathbf{k}) + \Delta(\mathbf{k}) \sin 2\varphi(\mathbf{k})] [\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k}) + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k})\hat{\eta}(-\mathbf{k})] + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon(\mathbf{k}) \sin 2\varphi(\mathbf{k}) - \Delta(\mathbf{k}) \cos 2\varphi(\mathbf{k})] \times \\ &\times [\hat{\xi}^+(\mathbf{k})\hat{\eta}^+(-\mathbf{k}) + \hat{\eta}(-\mathbf{k})\hat{\xi}(\mathbf{k})].\end{aligned}\quad (10.300)$$

Оберемо параметр $\varphi(\mathbf{k})$ так, щоб останній член дорівнював нулеві. Гамільтоніан в представленні чисел заповнення ξ і η квазічастинок стає діагональним. Це означає, що доданки, що описують процеси одночасного народження ξ і η квазічастинок і одночасного зникнення ξ і η квазічастинок, зникають і діагональні елементи дають спектр енергії системи. Фізично це відповідає переходу від розгляду ідеального газу взаємодіючих електронів до ідеального газу невзаємодіючих квазічастинок.

Умова діагональності гамільтоніану (10.300) має вигляд

$$\operatorname{tg} 2\varphi(\mathbf{k}) = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{\varepsilon(\mathbf{k})}, \quad (10.301)$$

серед можливих значень, що задовільняють (10.301), обираємо

$$\sin 2\varphi(\mathbf{k}) = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{\omega(\mathbf{k})}, \quad \cos 2\varphi(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\omega(\mathbf{k})}, \quad (10.302)$$

де

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(\mathbf{k})}. \quad (10.303)$$

Підставляючи (10.302), (10.301) в (10.300), одержуємо

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k})] +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) [\hat{\xi}^+(\mathbf{k}) \hat{\xi}(\mathbf{k}) + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k}) \hat{\eta}(-\mathbf{k})]. \quad (10.304)$$

Перший доданок в (10.304) – енергія основного стану, другий – сума енергій квазічастинок.

10.3.4 Термодинаміка надпровідника

Для побудови термодинаміки надпровідника треба знайти середнє значення оператора $\hat{\mathcal{H}}$ по стану з визначеною температурою T . На першому кроці знаходимо квантовомеханічне середнє (діагональний матричний елемент) від $\hat{\mathcal{H}}$ по стану з довільним фіксованим числом квазічастинок n_ξ і n_η . На другому кроці усереднюємо цей матричний елемент по ансамблю Гіббса з температурою T , що зводиться до заміни довільних чисел квазічастинок n_ξ і n_η їхніми найімовірнішими значеннями при даній температурі $n_\xi(T)$ і $n_\eta(T)$. Так як квазічастинки представляють собою невзаємодіючі ферміони і їхня кількість не фіксована як кількість реальних частинок – електронів, найімовірніші числа $n_\xi(T)$ і $n_\eta(T)$ визначаються формулами розподілу Фермі–Дірака з хімічним потенціалом, що дорівнює нулеві (подібно до того, як кількість фотонів і фононів визначається формулами Бозе–Айнштейна з $\mu = 0$).

Середнє значення $\Delta(\mathbf{k})$ буде залежати від температури, а тим самим, і енергія квазічастинки $\omega(\mathbf{k})$ і параметр перетворення Боголюбова $\varphi(\mathbf{k})$ теж. Будемо позначати ці середні величини як $\Delta(\mathbf{k}, T)$, $\omega(\mathbf{k}, T)$ і $\varphi(\mathbf{k}, T)$, відповідно. Тепер з (10.302) і (10.303) запишемо

$$\omega(\mathbf{k}, T) = \sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(\mathbf{k}, T)}, \quad (10.305)$$

$$\sin 2\varphi(\mathbf{k}, T) = \frac{\Delta(\mathbf{k}, T)}{\omega(\mathbf{k}, T)}. \quad (10.306)$$

Для середніх чисел квазічастинок маємо

$$n_\xi(T) = n_\eta(T) = n(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{e^{\omega(\mathbf{k}, T)/T} + 1}. \quad (10.307)$$

Замінюємо в (10.289) оператори $\hat{b}(-\mathbf{k})$, $\hat{a}(\mathbf{k})$ згідно з (10.298) і одержимо

$$\begin{aligned} \hat{\Delta}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [-\hat{\xi}^+(\mathbf{k}') \sin \varphi(\mathbf{k}') + \hat{\eta}(-\mathbf{k}') \cos \varphi(\mathbf{k}')] \times \\ &\times [\hat{\xi} \cos \varphi(\mathbf{k}') + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k}') \sin \varphi(\mathbf{k}')]. \end{aligned} \quad (10.308)$$

Як зазначено вище, величина $\Delta(\mathbf{k})$ з точністю до доданків $\sim r_0^3/V$ є s -числом, а значить співпадає зі своїм діагональним матричним елементом. Зберігаючи в правій частині (10.308) лише діагональні оператори $\hat{\xi}^+(\mathbf{k}')\hat{\xi}(\mathbf{k}')$ і $\hat{\eta}^+(-\mathbf{k}')\hat{\eta}(-\mathbf{k}')$

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left(-\hat{\xi}^+(\mathbf{k}')\hat{\xi}(\mathbf{k}') \sin \varphi(\mathbf{k}') \cos \varphi(\mathbf{k}') + \right. \\ &\quad \left. + \hat{\eta}^+(-\mathbf{k}')\hat{\eta}(-\mathbf{k}') \cos \varphi(\mathbf{k}') \sin \varphi(\mathbf{k}') \right) \end{aligned} \quad (10.309)$$

і замінюючи їх на власні значення n_ξ і $1 - n_\eta$, знаходимо

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &= \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sin 2\varphi(\mathbf{k}') (1 - n_\xi - n_\eta) = \\ &= \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{\omega(\mathbf{k}')} (1 - n_\xi - n_\eta). \end{aligned} \quad (10.310)$$

Усреднюємо це рівняння по стану з температурою T і, використовуючи формулу (10.307) і формулу

$$\frac{e^{\omega/T} - 1}{e^{\omega/T} + 1} = th \frac{\omega}{2T}, \quad (10.311)$$

знаходимо

$$\Delta(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}', T)}{\omega(\mathbf{k}', T)} th \frac{\omega(\mathbf{k}', T)}{2T} \quad (10.312)$$

або

$$\Delta(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{k}'} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}', T)}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}') + \Delta^2(\mathbf{k}', T)}} th \frac{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}') + \Delta^2(\mathbf{k}', T)}}{2T}. \quad (10.313)$$

Це інтегральне рівняння для $\Delta(\mathbf{k}, T)$. Воно має тривіальний розв'язок $\Delta(\mathbf{k}, T) = 0$. Зацікавившись пошуком нетривіального розв'язку мусимо провести деякі спрощення. Замінімо функцію $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ в шарі, де вона відмінна від нуля, її середнім значенням g . Тоді величина Δ не залежить від квазіімпульсу. Після скорочення на $\Delta \neq 0$ рівняння (10.299) приймає вигляд

$$1 = \frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{th \frac{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(T)}}{2T}}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(T)}}. \quad (10.314)$$

Так як $\lim_{x \rightarrow \infty} th x = 1$, то при $T = 0$

$$1 = \frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(0)}}. \quad (10.315)$$

Умова можливості розв'язання цього рівняння, тобто умова існування рішення, що не дорівнює нулеві:

$$\frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{|\varepsilon(\mathbf{k})|} > 1 \quad (10.316)$$

є умовою виникнення надпровідності і пов'язана з існуванням досить сильної електрон-фононної взаємодії.

10.3.5 Надпровідний стан

Покажемо, що рішення $\Delta(0) \neq 0$ відповідає надпровідному стану електронного газу. Енергія квазічастинки $\omega(k, 0) = \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(0)}$ зменшується при наближенні до поверхні Фермі і на поверхні Фермі досягає мінімального значення $\Delta(0)$. Таким чином, маємо $\omega(k, 0) \geq \Delta(0)$. Тобто перший збуджений стан системи відокремлений від основного стану областю заборонених енергій. Так як квазічастинки ξ і η мають спин $\hbar/2$, вони можуть згідно з законом збереження спіну виникати лише парами. Отже, енергетична щілина при $T = 0$ дорівнює $2\Delta(T)$. Так як у стані з $\Delta \neq 0$ мінімальне значення $\omega(k, T)/k \geq \Delta(T)/k$ відмінно від нуля, система повинна мати властивість надплинності з умови (10.285). Для електронного газу в провіднику ця властивість проявляється як надпровідність.

В рівнянні (10.314) для щілини при $T \neq 0$ перейдемо від підсумовування до інтегрування. Замінюємо $\sum_{\mathbf{k}} \dots$ на $(V/2\pi^2) \int dk k^2 \dots$ і інтегруємо по тонкому сферичному шару поблизу поверхні Фермі товщини $\sim \nu_{max}/v_{max}$. Одержуємо

$$1 = \frac{g}{8\pi^2} \int_{k_{max}-\tau}^{k_{max}+\tau} k^2 dk \frac{th \frac{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}}{2T}}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}}, \quad (10.317)$$

де $\tau = B\nu_{max}/v_{max}$, B – чисельний коефіцієнт. Враховуючи, що $\tau \ll k_{max}$, замінімо в інтегралі повільно змінюємий множник k^2 на k_{max}^2 і зробимо заміну змінної інтегрування, використовуючи

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2(k^2 - k_{max}^2)}{2m} \approx \hbar v_{max}(k - k_{max}) \quad (10.318)$$

і, відповідно, $d\varepsilon = \frac{\hbar}{m} p_{max} dk$, в (10.317):

$$1 = \frac{g}{8\pi^2} \frac{p_{max}^2}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar p_{max}} \int_{-\hbar v_{max}\tau}^{\hbar v_{max}\tau} d\varepsilon \frac{th \frac{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}}{2T}}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}}. \quad (10.319)$$

Введемо допоміжну величину

$$\Lambda = \frac{4\pi^2 \hbar^3}{m p_{max}} \quad (10.320)$$

Тоді

$$1 = \frac{g}{2\Lambda} \int_{-\hbar v_{max}\tau}^{\hbar v_{max}\tau} d\varepsilon \frac{th \frac{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}}{2T}}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}} \quad (10.321)$$

і нарешті вводимо нову змінну інтегрування $\varepsilon = \Delta(T) sh \varphi$:

$$d\varepsilon = \Delta(T) ch \varphi d\varphi, \quad \varphi = arsh \frac{\varepsilon}{\Delta(T)}. \quad (10.322)$$

Одержуємо

$$1 = \frac{g}{2\Lambda} \int_{-b}^b th \left(\frac{\Delta(T)}{2T} ch \varphi \right) \Delta(T) ch \varphi d\varphi, \quad (10.323)$$

де

$$b = arsh \left(\frac{\hbar v_{max}\tau}{\Delta(T)} \right). \quad (10.324)$$

Враховуємо симетричність підінтегрального виразу

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int_0^b d\varphi th \left[\frac{\Delta(T)}{2T} ch \varphi \right], \quad (10.325)$$

Далі перетворимо цей вираз наступним чином

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{g}{\Lambda} \left\{ \int_0^b d\varphi \left[th \left(\frac{\Delta(T)}{2T} ch \varphi \right) - 1 \right] + \int_0^b d\varphi \right\} = \\ &= \frac{g}{\Lambda} \left\{ \int_0^b d\varphi \left[th \left(\frac{\Delta(T)}{2T} ch \varphi \right) - 1 \right] + arsh \left(\frac{\hbar v_{max}\tau}{\Delta(T)} \right) \right\} = \\ &= \left[th x = -\frac{2}{e^{2x} + 1}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} arsh x = \ln(2x) \right] \approx \end{aligned}$$

$$\approx \frac{g}{\Lambda} \left\{ -2 \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{e^{\frac{\Delta(T)}{T} ch \varphi} + 1} + \ln \left(\frac{2\hbar v_{max}\tau}{\Delta(T)} \right) \right\}. \quad (10.326)$$

Це перетворення відбулося при умові, що $\hbar v_{max}\tau/\Delta(T) \gg 1$ і при заміні верхньої границі інтегралу на ∞ .

При $T = 0$ аналогічне вирішення рівняння для щілини приводить до рівняння:

$$1 = \frac{g}{2\pi^2} \int_{k_{max}-\tau}^{k_{max}+\tau} \frac{k^2 dk}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(0)}} \quad (10.327)$$

замість (10.317),

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int_0^{\hbar v_{max}\tau} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(0)}} \quad (10.328)$$

замість (10.320). Аналогічно вводимо нову змінну інтегрування

$$\varepsilon = \Delta(0) sh \varphi, \quad d\varepsilon = \Delta(0) ch \varphi d\varphi. \quad (10.329)$$

Тоді

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int_0^b \frac{\Delta(0) ch \varphi d\varphi}{\Delta(0) ch \varphi} = \frac{g}{\Lambda} \int_0^b d\varphi = \frac{g}{\Lambda} b \quad (10.330)$$

і знаходимо

$$1 = \frac{g}{\Lambda} arsh \left(\frac{\hbar v_{max}\tau}{\Delta(0)} \right) \approx \frac{g}{\Lambda} \ln \left(\frac{2\hbar v_{max}\tau}{\Delta(0)} \right). \quad (10.331)$$

Порівнюючи (10.325) і (10.330), знаходимо

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \int_0^{\infty} \frac{d\varphi}{e^{\frac{\Delta(T)}{T} ch \varphi} + 1}. \quad (10.332)$$

Інтеграл в (10.332) можна обчислити, якщо скористатися розвиненням

$$\frac{1}{e^{\frac{\Delta(T)}{T} ch \varphi} + 1} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} e^{-\frac{m\Delta(T)}{T} ch \varphi} \quad (10.333)$$

і формулою

$$\int_0^{\infty} d\varphi ch(\alpha\varphi) e^{-\beta ch \varphi} = K_{\alpha}(\beta), \quad (10.334)$$

де $K_\alpha(\beta)$ – функція Бесселя уявного аргументу. Звідки знаходимо

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} K_0 \left(\frac{m\Delta(T)}{T} \right). \quad (10.335)$$

При низьких температурах обмежимося лише першим членом ряду і скориставшись представленням функції $K_0(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z}$.

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \sqrt{\frac{2\pi T}{\Delta(T)}} e^{-\frac{\Delta(T)}{T}} \quad (10.336)$$

Скористаймося наближенням

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \ln \left(1 + \frac{\Delta(0) - \Delta(T)}{\Delta(T)} \right) \approx \frac{\Delta(0) - \Delta(T)}{\Delta(T)} \quad (10.337)$$

і при розкладенні

$$\frac{\Delta(T)}{T} = \frac{\Delta(0)}{T} + \frac{\Delta(T) - \Delta(0)}{T} \quad (10.338)$$

точністю порядку $[\Delta(T) - \Delta(0)]/T$. Тоді маємо

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \sqrt{2\pi T \Delta(0)} e^{-\Delta(0)/T}. \quad (10.339)$$

При критичній температурі T_c відбувається фазовий перехід з надпровідного в нормальний стан (при збільшенні температури). При цій температурі $\Delta(T)$ обертається в нуль.

При малих значеннях Δ/T для ряду з формули (10.335) скористаємося формулою підсумовування ряду

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m K_0(mx) &= \frac{1}{2} \left(C + \ln \frac{x}{\pi} \right) + \\ &+ \pi \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{x^2 + (2l-1)^2 \pi^2}} - \frac{1}{(2l-1)\pi} \right], \end{aligned} \quad (10.340)$$

де $C = \ln \gamma = 0,577$ – стала Ойлера. Підставляємо в (10.320) і одержуємо

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + 2\pi \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2l-1)\pi} - \frac{1}{\sqrt{(2l-1)^2 \pi^2 + (\Delta(T)/T)^2}} \right]. \quad (10.341)$$

При $\Delta(T) \rightarrow 0$, знаходимо

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)}. \quad (10.342)$$

Звідки маємо

$$\frac{\Delta(0)}{T_c} = \frac{\pi}{\gamma} = 1,76. \quad (10.343)$$

В наступному наближенні по $(T_c - T)/T_c$ знаходимо

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} &= \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + 2\pi \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l-1)\pi} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\Delta^2(T)}{T^2} \frac{1}{(2l-1)^2 \pi^2}}} \right] \approx \\ &\approx \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + 2\pi \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l-1)\pi} \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta^2(T)}{2T^2(2l-1)^2 \pi^2} \right) \right] = \\ &= \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + 2\pi \frac{\Delta^2(T)}{2T^2 \pi^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l-1)^3} = \\ &= \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + \frac{\Delta^2(T)}{\pi^2 T^2} \left(\zeta(3) - \frac{1}{8} \zeta(3) \right) = \\ &= \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta(T)} + \frac{\Delta^2(T)}{\pi^2 T^2} \frac{7}{8} \zeta(3). \end{aligned} \quad (10.344)$$

Перепишемо останній вираз як

$$\ln \left(\frac{\Delta(0)}{T} \frac{\gamma}{\pi} \right) = \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \frac{\Delta^2(T)}{T^2} \quad (10.345)$$

і далі

$$\frac{\Delta(T)}{T} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{7\zeta(3)}} \sqrt{\ln \frac{\Delta(0)\gamma}{\pi T}}. \quad (10.346)$$

Використовуємо (10.344) і наближені формули для логарифму і кореню знаходимо

$$\frac{\Delta(T)}{T_c} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{7\zeta(3)}} \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} = 3,06 \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}. \quad (10.347)$$

10.3.6 Теплоємність надпровідника

З формули для ентропії газу квазічастинок (9.27)

$$S = - \sum_{\mathbf{k}} [n_{\xi} \ln n_{\xi} + (1 - n_{\xi}) \ln(1 - n_{\xi}) + n_{\eta} \ln n_{\eta} + (1 - n_{\eta}) \ln(1 - n_{\eta})] =$$

$$= -2 \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}, T) \ln n(\mathbf{k}, T) + [1 - n(\mathbf{k}, T)] \ln[1 - n(\mathbf{k}, T)] \quad (10.348)$$

знаходимо

$$C_s = T \frac{\partial S}{\partial T} = 2T \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[\frac{1 - n(\mathbf{k}, T)}{n(\mathbf{k}, T)} \right] \frac{dn(\mathbf{k}, T)}{dT}. \quad (10.349)$$

Індекс s в цій формулі вказує на надпровідний стан, індекс V теплоємності при постійному об'ємі опущений.

Підставляємо рівноважне значення $n(\mathbf{k}, T)$ з формули (10.307):

$$\begin{aligned} \frac{dn(\mathbf{k}, T)}{dT} &= -\frac{e^{\omega(k, T)/T}}{(e^{\omega(k, T)/T} + 1)^2} \left[\frac{\frac{d\omega(k, T)}{dT} T - \omega(k, T)}{T^2} \right] = \\ &= \frac{e^{\omega(k, T)/T}}{(e^{\omega(k, T)/T} + 1)^2} \frac{1}{\omega(k, T) T^2} \left[\omega^2(k, T) - \frac{T}{2} \frac{d\Delta^2(T)}{dT} \right], \end{aligned} \quad (10.350)$$

де враховано, що

$$\frac{d\omega}{dT} = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(T)}} \frac{d\Delta^2(T)}{dT} = \frac{1}{2\omega} \frac{d\Delta^2(T)}{dT} \quad (10.351)$$

і переходимо до інтегрування за ε :

$$C_s = \frac{2V}{\Lambda T^2} \int_0^{\hbar v_{max} \tau} \frac{d\varepsilon}{ch^2(\omega(k, T)/2T)} \left[\omega^2(k, T) - \frac{T}{2} \frac{d\Delta^2(T)}{dT} \right]. \quad (10.352)$$

Якщо розглядати поведінку теплоємності в низькотемпературній області $T \ll \Delta(0)$, то можна знехтувати другим доданком в (10.352) і замінити $ch(\omega/2T)$ на $\frac{1}{2}e^{\omega/2T}$, а також розповсюдити інтегрування до ∞ :

$$C_s = \frac{8V}{\Lambda T^2} \int_0^{\infty} \omega^2 e^{-\omega(k, T)/T} d\varepsilon. \quad (10.353)$$

Далі замінюємо множник ω^2 на $\Delta^2(0)$ і в показнику експоненти користуємось розвиненням $\omega = \Delta(0) + \varepsilon^2/2\Delta(0)$. Маємо

$$C_s = \frac{8V\Delta^2(0)}{\Lambda T^2} \int_0^{\infty} d\varepsilon e^{-\varepsilon^2/2\Delta(0)T} e^{-\Delta(0)/T}. \quad (10.354)$$

Обчислюємо інтеграл і знаходимо

$$C_s = \frac{4\sqrt{2\pi}V^{5/2}(0)}{\Lambda T^{3/2}} e^{-\Delta(0)/T}. \quad (10.355)$$

Віднесемо значення C_s до теплоємності електронного газу в нормальному стані при $T = T_c$. Згідно з (10.84)

$$C_n(T_c) = \frac{\pi^2 N m}{p_{max}^2} T_c. \quad (10.356)$$

Використовуємо формулу (10.48) для p_{max} , (10.320) для Λ і співвідношення (10.343), щоб одержати

$$\frac{C_s(T)}{C_n(T_c)} = \frac{3}{\gamma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\Delta(0)}{T} \right]^{3/2} e^{-\Delta(0)/T}. \quad (10.357)$$

Тепер розглянемо температури, що близькі до критичної температури T_c . Цього разу нас цікавить другий доданок в (10.352) для того, щоб обчислити стрибок теплоємності, так як в нормальному стані $\Delta \equiv 0$, $\omega \equiv \varepsilon$, а в надпровідному $\Delta = 0$, $\omega = \varepsilon$ при $T = T_c$. Скористуємося тим, що при $T = T_c$ маємо $\omega = \varepsilon$:

$$\int_0^{h\nu_{max}\tau} \frac{d\varepsilon}{ch^2(\omega(k, T)/2T)} \approx \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{ch^2(\varepsilon/2T)} = 2T. \quad (10.358)$$

Тоді одержуємо

$$C_s - C_n = -\frac{2V}{\Lambda} \left. \frac{d(\Delta^2(T))}{dT} \right|_{T=T_c}. \quad (10.359)$$

З (10.347) можна знайти

$$\Delta^2(T) = \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} T_c(T_c - T). \quad (10.360)$$

Здиференціюємо цей вираз і підставимо в (10.359)

$$\left. \frac{C_s - C_n}{C_n} \right|_{T=T_c} = \frac{p_{max}^2}{\pi^2 m N T_c} \frac{2V}{\Lambda} \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} T_c. \quad (10.361)$$

Подальші обчислення приводять до стрибка теплоємності при переході від нормального в надпровідний стан по відношенню до теплоємності нормального стану при критичній температурі $C_n(T_c)$:

$$\left. \frac{C_s - C_n}{C_n} \right|_{T=T_c} = \frac{12}{7\zeta(3)} = 1,43. \quad (10.362)$$

Розділ 11

Фазові переходи

11.1 Класифікація фазових переходів

Відомі з Гл. 4 умови термодинамічної рівноваги (4.29) – (4.31) гетерогенної системи можуть бути порушені. Якщо порушується хоча б одна з умов рівноваги, то в системі починається перехід речовини з однієї фази до іншої. Такий процес називають фазовим переходом або фазовим перетворенням.

Еренфест запропонував класифікацію фазових переходів за якою порядок фазового переходу визначається порядком похідних від термодинамічного потенціалу, що зазнають стрибки при переході.

При фазових переходах першого роду стрибком змінюються об'єм і питома теплота переходу, таким чином, теплота або виділяється, або поглинається. Це зрозуміло, якщо згадати, що вони визначаються першими похідними

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (11.1)$$

При фазовому переході другого роду стрибком змінюються теплоємність

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \quad (11.2)$$

стиснення

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T, \quad (11.3)$$

коефіцієнт теплового розширення

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \quad (11.4)$$

і деякі інші величини.

До фазових переходів першого роду відносяться плавлення, кипіння, переходи між кристалічними модифікаціями, перехід в надпровідний стан в магнітному полі і т.д. До фазових переходів другого роду - перехід в надпровідний стан у відсутності магнітного поля, а також критичні переходи, коли другі похідні термодинамічного потенціалу стають нескінченними (критичний перехід рідина – газ, перехід феромагнетик – парамагнетик, перехід у надплинний стан, сегнетоелектричний перехід).

Ця класифікація має обмежений характер у першу чергу з-за критичних переходів. Останнім часом вивчаються фазові переходи більш високих порядків, де відбувається стрибок третіх і т.д. похідних. До того ж відомі фазові переходи, що позначаються дробовим порядком (переходи Ліфшица $2\frac{1}{2}$ -порядку).

11.2 Фазові переходи першого роду

Умова рівності хімічних потенціалів при рівновазі двох фаз

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (11.5)$$

буде пов'язувати теплоту переходу, стрибок питомого об'єму і нахил кривої рівноваги в точці переходу.

Диференціюємо (11.5)

$$d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T) \quad (11.6)$$

або

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T dp, \quad (11.7)$$

звідки

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T} \quad (11.8)$$

і, враховуючи, що $d\mu = -s dT + v dp$, де s і v – питомі (на одну частинку) ентропія і об'єм, відповідно, одержимо

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (11.9)$$

Це рівняння кривої рівноваги, яке називається рівнянням Клайперона – Клаузіуса. Якщо ввести позначення $\lambda = T(s_2 - s_1)$ для питомої (на моль) теплоти переходу, то його можна записати у вигляді

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \quad (11.10)$$

11.3 Фазові переходи другого роду

В фазових переходах другого роду не відбувається стрибка в змінненні стану. Стан системи змінюється безперервно і в точках фазового переходу стани фаз співпадають. Тепловий ефект переходу дорівнює нулеві і питомий об'єм залишається незмінним.

При фазовому переході другого роду змінюється внутрішня симетрія речовини. Ця симетрія характеризується так званим параметром порядку.

11.3.1 Рівняння Еренфеста

Права частина рівняння Клапейрона – Клаузіуса (11.9) в точці фазового переходу другого роду приймає вигляд невизначеності 0/0. Скористаємось правилом Лопітала для її розкриття

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial s_1}{\partial T}}{\frac{\partial v_2}{\partial T} - \frac{\partial v_1}{\partial T}} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} \quad (11.11)$$

і

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial s_2}{\partial p} - \frac{\partial s_1}{\partial p}}{\frac{\partial v_2}{\partial p} - \frac{\partial v_1}{\partial p}} \quad (11.12)$$

або

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}, \quad (11.13)$$

так як з $d\mu = -s dT + v dp$ витікає $-\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. І тоді з формул (11.11) і (11.13) одержуємо рівняння Еренфеста для фазових переходів другого роду

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (11.14)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (11.15)$$

Ці рівняння пов'язують між собою стрибки теплоємності і нахил кривої рівноваги в точці переходу.

11.3.2 Фазові переходи другого роду ферромагнетик – парамагнетик

Параметром порядку, що змінюється при переході ферромагнетик – парамагнетик є спонтанна намагніченість.

При збільшенні магнітного поля енергія одиниці об'єму тіла збільшується на величину

$$dE = \frac{1}{4\pi} H dB. \quad (11.16)$$

Для вільної енергії в магнітному полі тоді маємо

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN + \frac{1}{4\pi} H dB. \quad (11.17)$$

Розглянемо менш загальний випадок циліндричної симетрії: тіло циліндричної форми знаходиться у зовнішньому полі напруженості H , яке направлено уздовж осі циліндру. У цьому випадку напруженість H магнітного поля всередині тіла дорівнює зовнішньому магнітному полю і тоді зручно використовувати замість незалежної змінної індукції магнітного поля B саме напруженість $H = B - 4\pi M$, де M – намагніченість, яку зручно знаходити з ефективної вільної енергії

$$\mathcal{F}(T, H) = F(T, B) - \frac{1}{8\pi} H^2 - HM, \quad (11.18)$$

для якої (11.17) буде мати вигляд

$$d\mathcal{F} = -SdT - pdV + \mu dN - MdH. \quad (11.19)$$

Тоді намагніченість визначається як

$$M = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \right)_T. \quad (11.20)$$

Спонтанний магнітний момент в ферромагнетиках існує навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля. При заданій температурі рівноважне значення спонтанної намагніченості визначається мінімальним значенням ефективної вільної енергії \mathcal{F} при умові $H = 0$. Якщо цей мінімум відповідає значенню $M = 0$, то тіло знаходиться в парамагнітному стані. При температурі нижче температури Кюрі T_c мінімальному значенню

ефективної вільної енергії відповідає $M = 0$. Розвинемо ефективну вільну енергію за ступенями намагніченості

$$\mathcal{F} = F_0(T) + a(T)M^2 + \frac{1}{2}b(T)M^4. \quad (11.21)$$

Будемо вважати, що речовина ізотропна, тому непарних ступенів в розвиненні немає. Теорія Ландау описує термодинамічні і магнітні властивості феромагнетика в околі точки Кюрі. Поблизу цієї точки намагніченість повинна бути малою величиною. Для цього треба, щоб $b(T) > 0$.

Мінімум функції (11.21) визначається співвідношеннями

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = a(T)M + b(T)M^3 = 0, \quad (11.22)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M^2} = a(T) + 3b(T)M^2 > 0. \quad (11.23)$$

Якщо коефіцієнт $a(T)$ додатний, то мінімум знаходиться в початку координат, і речовина парамагнітна. Якщо $a(T) < 0$, то мінімум знаходиться в точці

$$M = \sqrt{\frac{|a(T)|}{b(T)}} \quad (11.24)$$

і речовина має спонтанний момент. Найпростіша модель у цьому випадку є

$$a(T) = \alpha(T - T_c), \quad \alpha > 0, \quad b(T) = b = const. \quad (11.25)$$

В цієї моделі намагніченість звертається в нуль по закону

$$M = \begin{cases} M_0(T) = \sqrt{\frac{\alpha}{b}(T_c - T)}, & T < T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (11.26)$$

Рівноважне мінімальне значення рівноважної ефективної вільної енергії (11.21) дорівнює

$$\mathcal{F} = \begin{cases} F_0(T) - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{b} (T_c - T)^2, & T < T_c, \\ F_0(T), & T > T_c. \end{cases} \quad (11.27)$$

Ентропія тіла (в цьому випадку $S = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}$) дорівнює

$$S = \begin{cases} S_0(T) - \frac{\alpha^2}{b} (T_c - T), & T < T_c, \\ S_0(T), & T > T_c. \end{cases} \quad (11.28)$$

В феромагнітному стані ентропія має від'ємний доданок, що вказує на деякий додатковий порядок. Цей доданок приводить до стрибка теплоємності $C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T}$

$$C(T) = \begin{cases} C_0(T) + \frac{\alpha^2}{b}T, & T < T_c, \\ C_0(T), & T > T_c. \end{cases} \quad (11.29)$$

Таку просту модель треба уточнювати, так як в точці Кюрі теплоємність має сильнішу особливість обумовлену критичними флуктуаціями. Модель (11.25) замінюють на загальнішу модель

$$a(T) = \alpha(T_c - T)^\gamma, \quad 0 < \gamma < 1. \quad (11.30)$$

Тут γ – критичний індекс. В цій моделі феромагнітний доданок дорівнює

$$\delta F = -\frac{1}{2} \frac{a^2}{b} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{b} (T_c - T)^{2\gamma}, \quad T < T_c, \quad (11.31)$$

а доданок до теплоємності в точці Кюрі звертається в нескінченність за законом

$$\delta C = +\gamma(2\gamma - 1) \frac{\alpha^2}{b} T (T_c - T)^{2\gamma-2}, \quad T < T_c, \quad (11.32)$$

так як ця особливість нагадує грецьку літеру λ , то її називають лямбда-точкою.

Якщо присутнє магнітне поле, то, обмежуючись моделлю Ландау (11.25), запишемо ефективну вільну енергію в слабкому магнітному полі (11.21) як

$$\mathcal{F}(T, H, M) = F_0(T) + a(T)M^2 + \frac{1}{2}bM^4 - HM. \quad (11.33)$$

Знайдемо мінімум цієї функції

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = a(T)M + bM^3 - H = 0. \quad (11.34)$$

В парамагнітній області, нехтуючи кубічним членом, маємо

$$M = \frac{H}{a(T)}, \quad T > T_c \quad (11.35)$$

і магнітна сприйнятливність описується законом Кюрі – Вейсса

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{1}{\alpha(T_c - T)}, \quad T > T_c. \quad (11.36)$$

Нижче температури Кюрі рівноважна намагніченість близька до спонтанного значення (11.26)

$$M = M_0 + \delta M. \quad (11.37)$$

В лінійному наближенні з врахуванням (11.25) і (11.26) маємо

$$\begin{aligned} a(T)\delta M + 3bM_0^2\delta M - H &= 0, \\ a(T)\delta M - 3a(T)\delta M - H &= 0 \end{aligned} \quad (11.38)$$

і

$$\delta M = \frac{H}{2|a(T)|}. \quad (11.39)$$

Як і в парамагнітній області, сприйнятливість наближається до нескінченності, але з іншим коефіцієнтом

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{1}{2\alpha(T_c - T)}, \quad T > T_c. \quad (11.40)$$

11.3.3 Фазові переходи другого роду в розчинах заміщення

При фазовому переході другого роду в точці переходу зникає надструктура, що існує завдяки певному розподілу атомів різного сорту за підґратками. Розглянемо бінарний розчин, який складається з атомів двох сортів А і В. В повністю впорядкованій структурі всі атоми одного сорту займають вузли відповідних підґраток. Для подальшого розгляду позначимо підґратку атомів сорту А символом α , а підґратку атомів сорту В – β . При зміні умов, наприклад, при підвищенні температури або тиску можливий обмін місцями між атомами різних сортів. Тому частина атомів з певною ймовірністю опиняються на вузлах 'чужий' підґратки. При рівноймовірному розподілі атомів між підґратками стає неможливим визначати ці підґратки. Це так званий стан разупорядоченості.

Розглянемо випадок, коли $N_A = N_B = N$. Вихідна модель - повністю впорядкований розчин, тобто кожний атом А оточений лише атомами В, і навпаки. Позначимо місця, що зайняті атомами А, через α , а місця, що зайняті атомами В, через β . З підвищенням температури деяка кількість атомів А переходить на місця з підґратки β , а така сама кількість атомів В опиняється на місцях підґратки α . Виразимо це, як

$$N_A^\alpha = N_B^\beta = N_1, \quad N_A^\beta = N_B^\alpha = N_2, \quad (11.41)$$

де N_A^α – кількість атомів А, що залишаються на місцях α , N_B^β – кількість атомів В, що залишаються на місцях β , N_A^β – кількість атомів А, що перейшли на місця β , N_B^α – кількість атомів В, що перейшли на місця α .

Таким чином, N_1 – кількість атомів кожного сорту, що зберегли правильне розташування, а N_2 – кількість атомів кожного сорту, що перейшли на 'чужі' місця (в іншу підґратку).

Якщо ввести ступінь далекого порядку

$$s = \frac{N_1 - N_2}{N}, \quad (11.42)$$

то при повній впорядкованості $N_1 = N$, $N_2 = 0$ і $s = 1$, а при повній розупорядкованості $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$ і $s = 0$.

Рівноважне значення ступіні далекого порядку знайдемо з умови мінімуму вільної енергії. Спочатку треба виразити її як функцію s .

В кристалі, що вміщує $2N$ атомів А і В, повна кількість зв'язків дорівнює zN . Кожний такий зв'язок з'єднує атоми, що знаходяться в різних підґратках. Це буде зв'язок А–В тоді, коли оба місця зайняті 'своїми' атомами, або тоді, коли на них знаходяться 'чужі' атоми. Тому ймовірність цього дорівнює

$$\left(\frac{N_1}{N}\right)^2 + \left(\frac{N_2}{N}\right)^2. \quad (11.43)$$

Перший доданок – ймовірність того, що на кінцях зв'язку знаходяться 'правильно' розташовані атоми, а другий – що на кінцях зв'язку 'неправильно' розташовані атоми. Отже, кількість зв'язків А–В буде дорівнювати

$$zN \left[\left(\frac{N_1}{N}\right)^2 + \left(\frac{N_2}{N}\right)^2 \right]. \quad (11.44)$$

Зв'язок буде зв'язком А–А у тому випадку, коли на відповідних сусідніх місцях і в підґратці α і в підґратці β знаходяться атоми А. Тому ймовірність утворення зв'язку А–А дорівнює $N_1 N_2 / N^2$, а кількість зв'язків А–А буде

$$zN \left(\frac{N_1 N_2}{N^2} \right). \quad (11.45)$$

Симетрія приводить до такого ж результату для зв'язку В–В. Це відбувається тому, що в даному випадку місце α повинно бути зайнято неправильно (ймовірність цього N_2/N), а місце β – правильно (з ймовірністю N_1/N)

Енергія розчину складає

$$E = zN \left[\frac{N_1 N_2}{N^2} w_{AA} + \frac{N_1 N_2}{N^2} w_{BB} + \frac{(N_1)^2 + (N_2)^2}{N^2} w_{AB} \right]. \quad (11.46)$$

Так як $N_1 + N_2 = N$, то $N_1 = \frac{N}{2}(1 + s)$, $N_2 = \frac{N}{2}(1 - s)$.

Підставляємо N_1 і N_2 в рівняння для енергії:

$$\begin{aligned} E &= \frac{zN}{2}w_{AA} + \frac{zN}{2}w_{BB} + \frac{zN}{4}(1 + s^2)(2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}) = \\ &= \frac{N}{N_0}E_A + \frac{N}{N_0}E_B + \frac{N(1 + s^2)}{2N_0}Q_{AB}, \end{aligned} \quad (11.47)$$

де E_A і E_B – енергія чистих компонентів, Q_{AB} – енергія змішування.

Так як в даному випадку треба визначити залежність E від s , то запишемо

$$E = \frac{N(1 + s^2)}{2N_0}Q_{AB} + const. \quad (11.48)$$

Кількість способів розмістити в даній підґратці N_1 атомів одного компонента і N_2 атомів іншого дорівнює

$$\frac{N!}{N_1!N_2!}, \quad (11.49)$$

а повна кількість розміщень атомів в двох підґратках

$$W = \left(\frac{N!}{N_1!N_2!} \right)^2 = \left[\frac{1}{\left(\frac{N_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N_2}{N}\right)^{N_2}} \right]^2. \quad (11.50)$$

Ентропія сплаву

$$\begin{aligned} S &= k \ln W + const = -2k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \frac{N_2}{N} \right] + const = \\ &= -kN \left[(1 + s) \ln \frac{1 + s}{2} + (1 - s) \ln \frac{1 - s}{2} \right] + const. \end{aligned} \quad (11.51)$$

Для вільної енергії

$$\begin{aligned} F &= E - TS = \frac{N(1 + s^2)}{2N_0}Q_{AB} + \\ &+ RT \frac{N}{N_0} \left[(1 + s) \ln \frac{1 + s}{2} + (1 - s) \ln \frac{1 - s}{2} \right] + const. \end{aligned} \quad (11.52)$$

З цього рівняння можна знайти рівноважне значення ступеню далекого порядку s , що відповідає мінімуму повної енергії:

$$\frac{dF}{ds} = \frac{N}{N_0}sQ_{AB} + \frac{N}{N_0}RT \ln \frac{1 + s}{1 - s} = 0. \quad (11.53)$$

Тоді

$$T = -\frac{Q_{AB}}{R} \frac{s}{\ln \frac{1+s}{1-s}}. \quad (11.54)$$

З цього рівняння краще знаходити температуру при деякому заданому значенні ступеню далекого порядку, аніж навпаки. Слід врахувати, що $Q_{AB} < 0$, і значить $T > 0$. При $s = 0$ далекий порядок повністю зникає. Для того щоб знайти відповідну температуру T_0 , треба розкрити невизначенність типу $0/0$. Розкриваємо її за правилом Лопіталя

$$T_0 = -\frac{Q_{AB}}{R} \frac{1}{\frac{1-s}{1+s} \frac{(1-s)+(1+s)}{(1-s)^2}} = -\frac{Q_{AB}}{R} \frac{1-s^2}{2} = -\frac{Q_{AB}}{2R}. \quad (11.55)$$

Якщо використати цю температуру в попередньому виразі, то

$$T = T_0 \frac{2s}{\ln \frac{1+s}{1-s}}. \quad (11.56)$$

Так як експериментально відомо, що фазовий перехід другого роду відбувається зі стрибком теплоємності, який часто важливий саме для знаходження такого фазового переходу або підтвердження інформації про його наявність розглянемо можливість обчислення теплоємності з вже одержаних виразів.

$$\Delta c = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{ds} \frac{ds}{dT} = \frac{N}{N_0} Q_{AB} s \frac{ds}{dT}. \quad (11.57)$$

Знайдемо значення похідної з рівняння (11.56)

$$\frac{dT}{ds} = -2T_0 \frac{2s - (1-s^2) \ln \frac{1+s}{1-s}}{(1-s^2) \ln^2 \frac{1+s}{1-s}}. \quad (11.58)$$

Підставляємо далі вираз

$$s \frac{ds}{dT_0} = -\frac{s(1-s^2) \ln^2 \frac{1+s}{1-s}}{2s - (1-s^2) \ln \frac{1+s}{1-s}} \quad (11.59)$$

у формулу (11.57), враховуючи, що $Q_{AB} = -2RT_0$, одержуємо

$$\Delta c = R \frac{s(1-s^2) \ln^2 \frac{1+s}{1-s}}{2s - (1-s^2) \ln \frac{1+s}{1-s}}. \quad (11.60)$$

11.3.4 Фазовий перехід в надпровідний стан

Розглянемо перехід провідника з нормального стану n до надпровідного стану s у відсутності магнітного поля. Застосуємо рівняння Ернфеста для загального випадку, коли на систему діє узагальнена сила A , якій відповідає зовнішній параметр a :

$$\Delta C_A = -T \left(\frac{dA}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T, \quad (11.61)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A = -\frac{dA}{dT} \Delta \left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T. \quad (11.62)$$

Покладемо в цих рівняннях $A = H$ і $a = J$:

$$\Delta C_H = -T \left(\frac{dH}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T, \quad (11.63)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_H = -\frac{dH}{dT} \Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T. \quad (11.64)$$

Стрибок теплоємності тоді дорівнює

$$\Delta C = C_s - C_n = -T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{H_c=0}^2 \Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T, \quad (11.65)$$

де $H_c(T)$ – напруженість, що залежить від температури критичного поля, при якому одночасно існують обидві фази. Похідну $\frac{dH_c}{dT}$ треба брати також і при умові $T = T_c$. Для надпровідника

$$J_s = -\frac{1}{4\pi} H, \quad \left(\frac{\partial J_s}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi}, \quad (11.66)$$

для нормального провідника

$$J_n = -\frac{\mu - 1}{4\pi} H, \quad \left(\frac{\partial J_n}{\partial H} \right)_T = -\frac{\mu - 1}{4\pi}. \quad (11.67)$$

Таким чином,

$$\Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial J_s}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial J_n}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi}. \quad (11.68)$$

Враховуючи, що $\mu = 1 + 4\pi\kappa$, а κ для парамагнітних і діамагнітних речовин величина порядку $10^{-5} - 10^{-6}$, то

$$\Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi} \quad (11.69)$$

і приходимо до формули Рутгерса

$$C_s - C_n = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{H)c=0}^2. \quad (11.70)$$

Розділ 12

Флуктуації

12.1 Загальний підхід

Рівноважному стану системи відповідає переважна велика кількість мікростанів. Ймовірність знаходження системи в кожному мікростані одна й та сама. Тому час від часу система переходить до макростанів менш імовірних ніж рівноважний. Такі переходи відповідають флуктуаціям. З точки зору опису системи у фазовому об'ємі система покидає об'єм, що відповідає рівноважному стану, який реалізується найбільшою кількістю мікростанів. Так як для повного знання еволюції системи у фазовому просторі потрібно вирішити систему рівнянь Гамільтона, що складається з дуже великої кількості рівнянь, тому не можна знати точну траєкторію руху системи в фазовому просторі. Хоча гіпотетично уявляємо, що це якимось чином можливо і еволюція системи є однозначною функцією часу. Використовуючи ймовірнісний підхід можна визначити середні величини і деякі величини, що пов'язані з відхиленнями від цих середніх.

Якщо маємо фізичну величину F , то її флуктуація є $F - \bar{F}$. Для визначення середньоквадратичної флуктуації

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \overline{F^2} - \bar{F}^2 \quad (12.1)$$

потрібно знати відповідні середні \bar{F} і $\overline{F^2}$. Звісно цю величину можна знаходити інтегруванням

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (F - \bar{F})^2 w(x) (dx)^{6N}, \quad (12.2)$$

але це інтегрування складно виконати коли F є функцією координат та імпульсів. Відносна флуктуація має середню арифметичну як базу для

порівняння

$$\frac{\Delta F}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{(F - \bar{F})^2}}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{\overline{F^2} - \bar{F}^2}}{\bar{F}}. \quad (12.3)$$

Для будь-якої величини F

$$\overline{\Delta F^2} = \overline{F^2} - \bar{F}^2 = \int F^2 e^{\frac{\Psi - H}{\theta}} d\Gamma - \left(\int F e^{\frac{\Psi - H}{\theta}} d\Gamma \right)^2. \quad (12.4)$$

12.2 Флуктуація енергії

Розглянемо середню енергію

$$\bar{E} = \bar{H} = \frac{\int H e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma}. \quad (12.5)$$

Продиференціюємо її по θ :

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \frac{\int H^2 e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma} - \frac{1}{\theta^2} \frac{\left(\int H e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma \right)^2}{\left(\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Gamma \right)^2} = \frac{\overline{H^2} - \bar{H}^2}{\theta^2}, \quad (12.6)$$

або

$$\overline{\Delta H^2} = \overline{H^2} - \bar{H}^2 = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = kT^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V. \quad (12.7)$$

Флуктуація енергії ϵ

$$\delta = \sqrt{\overline{\Delta E^2}} = \sqrt{kC_V} \cdot T \quad (12.8)$$

Відносна флуктуація –

$$\frac{\delta}{\bar{H}} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta H^2}}}{\bar{H}} = \sqrt{\frac{kT}{\bar{H}} \cdot \frac{C_V T}{\bar{H}}} \sim \sqrt{\frac{kT}{\bar{H}}}. \quad (12.9)$$

Для ідеального газу маємо

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k N_A T, \quad (12.10)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k N_A. \quad (12.11)$$

Тоді знаходимо величини

$$\overline{\Delta E^2} = \frac{3}{2} N_A k^2 T^2, \quad (12.12)$$

$$\delta = \sqrt{\overline{\Delta E^2}} = kT \sqrt{\frac{3}{2} N_A}, \quad (12.13)$$

$$K = \frac{\delta}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N_A}}. \quad (12.14)$$

12.3 Флуктуації термодинамічних величин

Розглянемо систему, що складається з двох частин: малої підсистеми і той частини системи, що залишається без врахування підсистеми. Ентропія такої системи буде складатися з двох частин

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_0, \quad (12.15)$$

де ΔS_p – ентропія малої підсистеми, ΔS_0 – ентропія той частини системи, що оточує малу підсистему. Для ізольованої системи енергія постійна, тобто, якщо вважати систему ізольованою, то

$$\Delta E_p + \Delta E_0 = 0, \quad (12.16)$$

з позначеннями ΔE_p , ΔE_0 для змінення енергії підсистеми і залишкової системи без підсистеми, відповідно. Будемо також вважати загальний об'єм системи постійним

$$\Delta V_p + \Delta V_0 = 0. \quad (12.17)$$

З об'єднаного рівняння термодинамики маємо:

$$\Delta E_p = \Delta A - p_0 \Delta V_p + T_0 \Delta S_p, \quad (12.18)$$

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - p_0 \Delta V_0, \quad (12.19)$$

де ΔA – робота, пов'язана з підсистемою. З цих рівностей витікає, що

$$\Delta S_T + \Delta S_0 = -\frac{\Delta A}{T_0}. \quad (12.20)$$

Ймовірність, що пов'язана з будь-яким термодинамічним параметром x згідно з формулою Больцмана має загальний вигляд

$$w(x) \sim e^{\frac{\Delta S}{k}} \sim e^{\frac{\Delta S_p + \Delta S_0}{k}} \sim e^{-\frac{\Delta A}{kT_0}}. \quad (12.21)$$

З рівняння (12.18):

$$w(x) = e^{-\frac{\Delta E_p + p_0 \Delta V_p - T_0 \Delta S_p}{kT_0}} \quad (12.22)$$

Розвинемо ΔE в ряд, вважаючи її функцією незалежних змінних S і V , до членів другого порядку

$$\begin{aligned} \Delta E = & \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{V,S} \Delta S \Delta V + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 \right]. \end{aligned} \quad (12.23)$$

Скористаємось рівняннями термодинаміки

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T, \quad (12.24)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p \quad (12.25)$$

і перепишемо (12.23) у вигляді

$$\begin{aligned} \Delta E + p \Delta V - T \Delta S = & \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 + \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{V,S} \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 \right]. \end{aligned} \quad (12.26)$$

Розглянемо окремі доданки в квадратних дужках

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta V \right) \Delta S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \Delta E \right)_V \Delta S = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S, \quad (12.27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Delta S \right) \Delta V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \Delta E \right)_S \Delta V = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V \quad (12.28)$$

і тоді вираз у квадратних дужках дорівнює

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V} \right)_S \Delta V = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V. \quad (12.29)$$

Тепер можемо записати (12.26) у вигляді

$$\Delta E + p \Delta V - T \Delta S = \frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V \right]. \quad (12.30)$$

Знов скористаємося значеннями похідних

$$\Delta E + p\Delta V - T\Delta S = \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V). \quad (12.31)$$

Остаточно для ймовірності маємо

$$w(x) \sim e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT}}. \quad (12.32)$$

12.3.1 Часткові випадки

Незалежні змінні V і T

Запишемо форми Пфаффа

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V, \quad (12.33)$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V. \quad (12.34)$$

і додамо рівняння термодинаміки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad (12.35)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (12.36)$$

Звідси

$$\Delta S = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V. \quad (12.37)$$

Підставимо ці вирази в

$$\begin{aligned} \Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V &= \Delta T \frac{C_V}{T} \Delta T + \Delta T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V - \\ &- \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V \Delta V \end{aligned} \quad (12.38)$$

і далі в формулу (12.32)

$$w(x) \sim \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \right]. \quad (12.39)$$

З термодинаміки відомо, що $C_V > 0$ і $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$. Краще цей вираз переписати інакше:

$$w(x) \sim \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 - \frac{1}{2kT} \left| \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T (\Delta V)^2 \right]. \quad (12.40)$$

Тоді

$$w(x) \sim e^{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2} e^{-\frac{1}{2kT} \left| \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T (\Delta V)^2}. \quad (12.41)$$

Тобто ймовірність флуктуації може бути представлена як добуток ймовірностей

$$w(T) = A e^{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2} \quad (12.42)$$

і

$$w(V) = B e^{-\frac{1}{2kT} \left| \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T (\Delta V)^2}. \quad (12.43)$$

Бачимо, що як флуктуації температури, так і флуктуації об'єму мають нормальний розподіл. Ці інтеграли мають вигляд інтегралів Пуассона

$$w(y) = C e^{-\frac{\alpha y^2}{2}}. \quad (12.44)$$

Спочатку для нормування знаходимо інтеграл (Додаток С.2)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha y^2}{2}} dy = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} \quad (12.45)$$

і, відповідно, після нормування

$$w(y) dy = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{\alpha y^2}{2}} dy. \quad (12.46)$$

Далі знаходимо середнє квадрату

$$\begin{aligned} \overline{y^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 w(y) dy = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-\frac{\alpha y^2}{2}} dy = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} 2 \int_0^{\infty} y^2 e^{-\frac{\alpha y^2}{2}} dy = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}. \end{aligned} \quad (12.47)$$

З формули (12.44) тоді маємо

$$w(y) = C e^{-\frac{y^2}{2y^2}}. \quad (12.48)$$

Порівнюючи цей вираз з формулами (12.42) і (12.43) знаходимо флуктуації температури і об'єму:

$$\delta_T = \sqrt{(\Delta T)^2} = T \sqrt{\frac{k}{C_V}}, \quad (12.49)$$

$$\delta_V = \sqrt{(\Delta V)^2} = \sqrt{kT \left| \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T}. \quad (12.50)$$

Незалежні змінні p і S

Запишемо форми Пфаффа

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S, \quad (12.51)$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p. \quad (12.52)$$

і додамо рівняння термодинаміки

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S, \quad (12.53)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (12.54)$$

Підставляємо їх в попередні формули і одержуємо

$$\Delta T = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p, \quad (12.55)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S. \quad (12.56)$$

Тепер підставляємо ці вирази в формулу (12.32):

$$w(x) \sim \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \right]. \quad (12.57)$$

Врахуємо, що $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0$, тоді ймовірність можна записати як

$$w(x) \sim e^{-\frac{1}{2kT} \left| \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S (\Delta p)^2} e^{-\frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2}. \quad (12.58)$$

Шляхом аналогічним застосованому в попередньому параграфі одержуємо флуктуації ентропії і тиску

$$\delta_S = \sqrt{(\Delta S)^2} = \sqrt{kC_p}, \quad (12.59)$$

$$\delta_p = \sqrt{(\Delta p)^2} = \sqrt{kT \left| \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S}. \quad (12.60)$$

12.4 Флуктуація об'єму при фіксованому тиску

Маємо для квадрату флуктуації об'єму

$$\delta_V^2 = \overline{\Delta V^2} = \overline{(V - V_0)^2} = \int_0^\infty (V - V_0)^2 w(V) dV. \quad (12.61)$$

де V_0 – найімовірніший об'єм. Для ідеального газу вільна енергія N молекул є

$$F = -NkT \ln Z = -NkT \ln V + f(T). \quad (12.62)$$

Для того, щоб ввести в систему тиск додаємо до гамільтоніану системи дію тиску на систему

$$H = H_s(x, V) + pV + \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (12.63)$$

H_s позначає гамільтоніан системи, x – сукупність всіх $6N$ координат, $\mathbf{p} = \frac{\partial H}{\partial \dot{V}}$ – узагальнений імпульс. Тоді в загальному випадку ймовірність, що об'єм системи знаходиться в межах $V \div V + dV$ буде

$$w(V)dV = \left(\int e^{\frac{F - H_s - pV - \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}{kT}} \prod_i dq_i dp_i d\mathbf{p} \right) dV, \quad (12.64)$$

якщо позначити

$$e^{-\frac{F_s(T, V)}{kT}} = \int e^{-\frac{H_s}{kT}} \prod_i dx_i = \int e^{-\frac{H_s}{kT}} \prod_i dp_i dq_i, \quad (12.65)$$

то інтегруючи по $d\mathbf{p}$ маємо

$$w(V)dV = e^{\frac{F - F_s(T, V) - pV}{kT}} \sqrt{2\pi mkT} dV. \quad (12.66)$$

Для ідеального газу

$$w(V) = C(T)V^N e^{-\frac{pV}{kT}} dV. \quad (12.67)$$

має максимум, коли

$$\frac{d}{dV} \left(N \ln V - \frac{pV}{kT} \right) \Big|_{V=V_0} = 0 \quad (12.68)$$

або

$$V_0 = \frac{NkT}{p}. \quad (12.69)$$

це означає, що найімовірніший об'єм задовільняє рівнянню стану. Цей шлях знаходження найімовірнішого об'єму з використанням відповідного рівняння стану підходить для будь-яких систем. Розглянемо показник ступеню експоненти (12.66). Його максимум є

$$\frac{\partial F_s}{\partial V} \Big|_{V=V_0} + p = 0, \quad (12.70)$$

але це рівняння стану. Розвинемо показник в (12.66) по відхіленням об'єму від найімовірнішого

$$w(V)dV = \sqrt{2\pi mkT} e^{\frac{F - F_s(T, V_0) - pV_0}{kT} - \frac{1}{2kT} \frac{\partial^2 F_s}{\partial V^2} (V - V_0)^2 - \dots} dV, \quad (12.71)$$

при цьому

$$\frac{\partial^2 F_s}{\partial V^2} \Big|_{V=V_0} = - \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{V=V_0}. \quad (12.72)$$

Пронормуємо і знайдемо вільну енергію загальної системи

$$1 = \int_0^{\infty} w(V)dV = \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{-\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{V=V_0}}} e^{\frac{F - F_s(T, V_0) - pV_0}{kT}}, \quad (12.73)$$

$$F = F_s(T, V_0) + pV_0 - kT \ln \sqrt{2\pi mkT} + kT \sqrt{\frac{-\frac{\partial p}{\partial V}}{2\pi kT}}. \quad (12.74)$$

На цьому рівні точності розвинення знайдемо середньоквадратичну флуктуацію об'єму (12.61)

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} \sqrt{\left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial V^2} \right)_{V_0}} \int e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial V^2} \right)_{V_0} (V - V_0)^2} (V - V_0)^2 dV \quad (12.75)$$

і тоді

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial V^2}\right)_{V_0}} = \frac{kT}{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V_0}} \quad (12.76)$$

тобто вона пропорційна температурі, але для критичної точки цього недостатньо, тому що $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V_0}$, а також і $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{V_0}$. Треба врахувати члени четвертого порядку в розвиненні. Тоді середньоквадратична флуктуація об'єму дорівнює

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{\int e^{-\alpha(V-V_0)^4} (V-V_0)^2 dV}{\int e^{-\alpha(V-V_0)^2} dV}, \quad (12.77)$$

де $\alpha = \frac{1}{24kT} \left(\frac{\partial^4 F_s}{\partial V^4}\right)$. Заміною змінних інтеграли перетворюються в гамма-функції:

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\int_0^{\infty} e^{-x} x^{-1/4} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x} x^{-3/4} dx} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}. \quad (12.78)$$

підставляємо α :

$$\begin{aligned} \overline{\Delta V^2} &= \frac{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \sqrt{\frac{24kT}{\left(\frac{\partial^4 F_s}{\partial V^4}\right)_{V_0}}} = \frac{0.9191}{0.9064 \cdot 3} \sqrt{\frac{24kT}{-\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{V_0}}} = \\ &= 1.66 \sqrt{\frac{kT}{-\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{V_0}}}. \end{aligned} \quad (12.79)$$

На відміну від звичайних точок, де середньоквадратична флуктуація пропорційна kT , в критичній точці вона пропорційна \sqrt{kT} , тобто помітно більша з-за малої величини сталої Больцмана k . Також треба відмітити, що всі часткові похідні беруться при постійній температурі, що не позначалось в попередніх формулах, щоб не нагромаджувати позначення.

Додаток А

Математичні основи термодинаміки

А.1 Похідні

Теорема о зворотніх величинах

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z}. \quad (\text{A.1})$$

Диференціювання складної функції. Ланцюгове правило

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (\text{A.2})$$

У випадку двох функцій

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z. \quad (\text{A.3})$$

Тоді враховуючи (А.1)

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z = 1. \quad (\text{A.4})$$

Для змішаних похідних другого порядку

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (\text{A.5})$$

або

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y. \quad (\text{A.6})$$

Також

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1. \quad (\text{A.7})$$

А.2 Форма Пфаффа

Пфаффо́ва форма

$$\sum_{i=1}^n A_i(x_1, \dots, x_n) dx_i. \quad (\text{A.8})$$

Повним диференціалом функції декількох незалежних змінних $z = z(x_1, \dots, x_n)$ називається величина

$$dz = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} dx_i, \quad (\text{A.9})$$

але це частковий випадок при

$$A_i(x_1, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n}. \quad (\text{A.10})$$

Для функції двох змінних

$$dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy, \quad (\text{A.11})$$

або з повними диференціалами

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{A.12})$$

з

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x. \quad (\text{A.13})$$

З рівності частинних похідних другого порядку витікає умова Ойлера

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y, \quad (\text{A.14})$$

що визначає повний диференціал. Можна знайти таку функцію, добуток якої з пфаффовою формою (А.8) обертається в повний диференціал

деякої функції R . Таку функцію λ від змінних x і y називають інтегруючим множником. Якщо для пфаффової форми (А.8) λ є інтегруючий множник, то

$$\lambda M dx + \lambda N dy = dR \quad (\text{A.15})$$

і

$$\lambda M = \left(\frac{\partial R}{\partial x} \right)_y, \quad \lambda N = \left(\frac{\partial R}{\partial y} \right)_x. \quad (\text{A.16})$$

Тоді

$$\left(\frac{\partial(\lambda M)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial(\lambda N)}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.17})$$

або

$$N \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_y - M \left(\frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_x = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x + \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \right] \lambda, \quad (\text{A.18})$$

тобто

$$N \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x} \right)_y - M \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (\text{A.19})$$

А.3 Перетворення Лежандра

Перетворення Лежандра обмінює місцями залежні і незалежні змінні. Розглянемо довільну функцію декількох змінних $F_1(x, y, z, \dots)$. Повний диференціал цієї функції

$$dF_1 = X dx + Y dy + \dots, \quad (\text{A.20})$$

де

$$X = \left(\frac{\partial F_1}{\partial x} \right)_{y, \dots}, \quad Y = \left(\frac{\partial F_1}{\partial y} \right)_{x, \dots}, \dots \quad (\text{A.21})$$

Введемо функцію

$$F_2 = F_1 - Xx. \quad (\text{A.22})$$

З правила для диференціала добутку

$$d(Xx) = X dx + x dX \quad (\text{A.23})$$

знаходимо диференціал функції F_2 :

$$dF_2 = dF_1 - X dx - x dX \quad (\text{A.24})$$

і тоді

$$dF_2 = -xdX + Ydy + \dots \quad (\text{A.25})$$

Тобто відбувся перехід від незалежних змінних x, y, z, \dots до незалежних змінних X, y, z, \dots і змінна x стала залежною, а змінна X тепер незалежна.

А.4 Якобіани

Якобіаном від x і y , які є функціями від двох незалежних змінних ξ і η називається визначник

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta & \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta & \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi \end{vmatrix}. \quad (\text{A.26})$$

Тоді

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi - \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta. \quad (\text{A.27})$$

Якщо в (А.26) обміняти змінні, то одержимо

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)}. \quad (\text{A.28})$$

При співпадаючих змінних:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, z)} = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x, \quad \frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \quad (\text{A.29})$$

Теорема добутків для якобіанів:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(u, v)}. \quad (\text{A.30})$$

З (А.26) витікає, що

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = 1, \quad \frac{\partial(x, x)}{\partial(\xi, \eta)} = 0, \quad \frac{\partial(\text{const}, x)}{\partial(\xi, \eta)} = 0. \quad (\text{A.31})$$

Додаток В

Спеціальні функції і їх застосування

В.1 Γ -функція

Гамма-функція Ойлера

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx \quad (\alpha > 0). \quad (\text{B.1})$$

Бета-функція Ойлера

$$B(\alpha, \beta) = \int_0^1 (1-x)^{\beta-1} x^{\alpha-1} dx = \frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta)}. \quad (\text{B.2})$$

Інтегруючи за частинами, одержимо

$$\Gamma(\alpha) = \left[\begin{array}{l} u = x^{\alpha-1}, \quad dv = e^{-x} dx \\ du = \frac{x^{\alpha-1}}{\alpha} dx, \quad v = -e^{-x} \end{array} \right] = \frac{1}{\alpha} \Gamma(\alpha+1). \quad (\text{B.3})$$

Для цілих та напівцілих значень аргументу спочатку необхідно знайти

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1 \quad (\text{B.4})$$

та

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx = \left[\begin{array}{l} x = y^2 \\ dx = 2y dy \end{array} \right] = 2 \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}. \quad (\text{B.5})$$

Потім знаходимо

$$\Gamma(n) = (n-1)!, \quad (\text{В.6})$$

$$\Gamma\left(\frac{2n+1}{2}\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi} \quad (\text{В.7})$$

В.2 Об'єм n -вимірної кулі

Об'єм n -вимірної кулі радіусу R ($x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2$) пропорційний n -ій ступені цього радіусу:

$$V_n = C_n R^n. \quad (\text{В.8})$$

Знайдемо постійну C_n . Інтеграл

$$\int_0^\infty e^{-r^2} dV_n = \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (\text{В.9})$$

можна обчислити в сферичних координатах (ліва частина цієї формули) і в прямокутних декартових координатах (права частина). В декартових координатах маємо використати інтеграл Пуассона (Додаток С.2):

$$\int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \left(\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx \right)^n = \pi^{n/2}. \quad (\text{В.10})$$

Для лівої частини знаходимо з (В.8) вираз $dV_n = nC_n r^{n-1} dr$ і одержуємо

$$nC_n \int_0^\infty e^{-r^2} r^{n-1} dr = \left[\begin{array}{l} y = r^2 \\ dy = 2r dr \end{array} \right] = \frac{nC_n}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n}{2}-1} dy. \quad (\text{В.11})$$

Цей інтеграл представляє собою Γ -функцію (Додаток С.3):

$$\frac{nC_n}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n}{2}-1} dy = \frac{1}{2} nC_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right). \quad (\text{В.12})$$

Прирівнюючи вирази (В.10) і (В.12), одержимо

$$C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)}. \quad (\text{В.13})$$

З формули (В.7) знаходимо

$$\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \frac{(n-2)!!}{2^{n/2}} \sqrt{2\pi}. \quad (\text{В.14})$$

Додаток С

Інтеграли

С.1 Диференціювання інтеграла за параметром

У загальному випадку маємо інтеграл, в якому від параметра α залежать його підінтегральна функція та обидві границі:

$$I(\alpha) = \int_{a(\alpha)}^{b(\alpha)} f(x, \alpha) dx. \quad (\text{C.1})$$

Диференціювання (С.1) за параметром приводить до виразу:

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = \int_a^b \frac{\partial f(x, \alpha)}{\partial \alpha} dx + f(b, \alpha) \frac{db}{d\alpha} - f(a, \alpha) \frac{da}{d\alpha}. \quad (\text{C.2})$$

Якщо границі не залежать від параметру, то очевидно маємо:

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = \int_a^b \frac{\partial f(x, \alpha)}{\partial \alpha} dx. \quad (\text{C.3})$$

А також приведемо часткові випадки, коли від параметру залежать обидві границі:

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = f(b, \alpha) \frac{db}{d\alpha} - f(a, \alpha) \frac{da}{d\alpha} \quad (\text{C.4})$$

і лише одна:

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = f(b, \alpha) \frac{db}{d\alpha}. \quad (\text{C.5})$$

С.2 Інтеграл Пуассона

Спочатку знайдемо

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} dv \quad (\text{С.6})$$

Розглянемо два інтеграли

$$I_x = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx, \quad I_y = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy, \quad (\text{С.7})$$

які співпадають з точністю до позначень. Побудуємо величину

$$I^2 = I_x I_y = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy. \quad (\text{С.8})$$

Будемо вважати x і y декартовими координатами і перейдемо до полярних координат

$$I^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha r^2} r dr d\varphi = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r dr = \frac{\pi}{\alpha}. \quad (\text{С.9})$$

Тоді

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{С.10})$$

Для парної функції

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{С.11})$$

Інші інтеграли парних ступенів одержуємо диференціюванням за параметром:

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_0 = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}, \end{aligned} \quad (\text{С.12})$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^4 dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_2 = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \right) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} \quad (\text{С.13})$$

і так далі. Загальна формула

$$I_{2n} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^{2n} dv = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}} \quad (\text{C.14})$$

Для непарних ступенів обчислюємо спочатку

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v dv = \frac{1}{2\alpha}, \quad (\text{C.15})$$

а далі знов диференціюємо за параметром

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^3 dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_1 = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{2\alpha} \right) = \frac{1}{2\alpha^2} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

і так далі. Загальна формула

$$I_{2n+1} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^{2n+1} dv = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}. \quad (\text{C.17})$$

С.3 Інтеграл від добутку експоненти та поліному

Також розглянемо інтеграли, що походять від інтегралу

$$I = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha}. \quad (\text{C.18})$$

Диференціюємо за параметром α та знаходимо:

$$\frac{dI}{d\alpha} = -\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x dx = -\frac{1}{\alpha^2}, \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{d^2 I}{d\alpha^2} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^2 dx = \frac{2}{\alpha^3}, \quad (\text{C.20})$$

$$\frac{d^3 I}{d\alpha^3} = - \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^3 dx = -\frac{2 \cdot 3}{\alpha^4} \quad (\text{C.21})$$

і так далі. Тобто

$$\frac{d^n I}{d\alpha^n} = (-1)^n \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^n dx = (-1)^n \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (\text{C.22})$$

і для інтегралу маємо

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}. \quad (\text{C.23})$$

С.4 Інтеграли I_{\pm}, L_n, K_n

Розглянемо інтеграли

$$I_{\pm} = \int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^x \pm 1}, \quad (\text{C.24})$$

які обчислюються за допомогою розвинення функції $\frac{1}{e^x \pm 1}$:

$$\begin{aligned} I_+ &= \int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^x + 1} = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^x \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nx} dx = \\ &= (1 - 2^{1-z}) \Gamma(z) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^z} = (1 - 2^{1-z}) \Gamma(z) \xi(z), \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

$$I_- = \int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(z) \xi(z). \quad (\text{C.26})$$

Для цілочисельного парного z :

$$I_+ = \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1} - 1 dx}{e^x - 1} = \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} \pi^{2n} B_n, \quad (\text{C.27})$$

$$I_- = \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1} - 1 dx}{e^x - 1} = \frac{(2\pi)^{2n}}{4n} B_n \quad (\text{C.28})$$

Також розглянемо інтеграл

$$L_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1}. \quad (\text{C.29})$$

Розвинемо $(e^x + 1)^{-1}$ за ступенями e^{-x} і запишемо

$$\begin{aligned} L_n &= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n dt = \\ &= \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}. \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Додамо і вичтемо таку саму суму з непарними значеннями l

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(l+1)^{n+1}} - 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+2)^{n+1}} = \\ &= \zeta(n+1)(1 - 2^{-n}), \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

тоді

$$L_n = (1 - 2^{-n})\Gamma(n+1)\zeta(n+1). \quad (\text{C.32})$$

Цей вираз невизначений при $n = 0$, так як $\zeta(1) = \infty$, але при $n = 0$

$$L_0 = \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \int_1^{\infty} \frac{dy}{y(y+1)} = \ln 2. \quad (\text{C.33})$$

Знайдемо

$$\begin{aligned} L_{1/2} &= (1 - 2^{-1/2})\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 0,673, \\ L_1 &= \frac{1}{2}\Gamma(2)\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \\ L_3 &= \frac{7}{8}\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}. \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

Для інтегралу

$$K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1} \quad (\text{C.35})$$

маємо

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x}(1 - e^{-x})^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-(k+1)x}, \quad (\text{C.36})$$

звідки

$$\begin{aligned}
 K_n &= \int_0^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n dt = \\
 &= \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} = \Gamma(n+1) \zeta(n+1), \quad (\text{C.37})
 \end{aligned}$$

де $\zeta(r)$ – дзета-функція Рімана.

$$K_1 = \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \Gamma(2) \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad (\text{C.38})$$

так як $\Gamma(2) = 1$ і $\zeta(2) = \pi^2/6$.

$$K_3 = \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}, \quad (\text{C.39})$$

так як $\Gamma(4) = 3!$ і $\zeta(4) = \pi^4/90$.

$$K_{1/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,33, \quad (\text{C.40})$$

так як $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}$ і $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$.

$$K_{3/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,78, \quad (\text{C.41})$$

так як $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ і $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341$.

Інтеграл Фермі в загальному випадку

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^{\infty} \frac{\xi^j d\xi}{e^{\xi-\eta} + 1}. \quad (\text{C.42})$$

С.5 Інтеграл M_n

Для фермієвської функції розподілу

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} \quad (\text{C.43})$$

при $kT/\mu \ll 1$ можемо проінтегрувати

$$\begin{aligned} M &= \int_0^\infty \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \left[\begin{array}{l} u = f(\varepsilon), \quad dv = \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \\ du = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad v = \int_0^\varepsilon \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = F(\varepsilon) \end{array} \right] = \\ &= F(\infty)f(\infty) - F(0)f(0) - \int_0^\infty F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \\ &= - \int_0^\infty F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (\text{C.44})$$

де враховано, що $f(\infty) = 0$ і $F(0) = 0$, а також використано, що довільна функція $\varphi(\varepsilon)$ не повинна зростати скоріше за $e^{\varepsilon/kT}$ при $\varepsilon \rightarrow \infty$. Перейдемо в цьому інтегралі до нової змінної інтегрування $x = (\varepsilon - \mu)/kT$:

$$M = - \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty F(\mu + kTx) \frac{\partial f}{\partial x} dx \quad (\text{C.45})$$

У п. 10.1.5 детально розглядається частковий випадок такого інтегралу. Для більш загального розгляду (подробіці в 10.1.5) згадаємо, що функція $\partial f/\partial x = -e^x/(e^x + 1)^2$, по-перше, парна і, по-друге, зменшується з ростом абсолютної величини x , таким чином, що вона помітно відрізняється від нуля лише поблизу точки $x = 0$ ($\varepsilon = \mu$). Тоді можна розвинути $F(\mu + kTx)$ в ряд за ступенями x і до того ж замінити нижню границю інтегрування на $-\infty$.

$$\begin{aligned} M &= - \int_{-\infty}^\infty \left[F(\mu) + kTF'(\mu)x + \frac{1}{2}(kT)^2 F''(\mu)x^2 + \dots \right] \frac{\partial f}{\partial x} dx = \\ &= F(\mu)[f(-\infty) - f(\infty)] - kTF'(\mu) \int_{-\infty}^{\text{infy}} x \frac{\partial f}{\partial x} dx - \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{2}(kT)^2 F''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx - \dots \quad (\text{C.46})$$

Враховуючи непарність підінтегральної функції $\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial f}{\partial x} dx = 0$, знайдемо

$$M = F(\mu) - \frac{1}{2}(kT)^2 F''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx - \dots \quad (\text{C.47})$$

Інтегруємо частинами

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx &= 2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{\partial f}{\partial x} dx = \left[\begin{array}{l} u = x^2, \quad dv = \frac{\partial f}{\partial x} dx \\ du = 2x dx, \quad v = f \end{array} \right] = \\ &= -4 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = -4L_1 = -\frac{\pi^2}{3} \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

Підставляємо в (C.47):

$$M = \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (\text{C.49})$$

Якщо $\varphi(\varepsilon)$ є ступенева функція $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^n$, то з формули (C.49) одержуємо

$$M_n = \int_0^{\infty} \varepsilon^n f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\mu^{n+1}}{n+1} \left[1 + \frac{n(n+1)\pi^2}{6} \left(\frac{kT^2}{\mu} \right) \right]. \quad (\text{C.50})$$

Додаток D

Комбінаторика

D.1 Статистика Фермі–Дірака

Розглянемо i -ту скриньку з кількістю комірок g_i і кількістю частинок N_i , де $N_i \leq g_i$, що витікає з принципу Паулі. Так як частинки нерозрізнені, то різні способи відрізняються один від одного лише тим, які комірки зайняті однією частинкою, а які вільні, тобто перестановками порожніх комірок з заповненими. Фіксуємо такий розподіл і проводимо всілякі несуттєві перестановки, що не дають нових способів розподілу: N_i зайнятих комірок між собою і $g_i - N_i$ порожніх комірок між собою. Це дає повну кількість перестановок всіх комірок $g_i!$:

$$N_i!(g_i - N_i)!W_i = g_i!, \quad (\text{D.1})$$

звідки кількість способів розміщення частинок

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (\text{D.2})$$

Загальна кількість способів розподілення N частинок буде

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}. \quad (\text{D.3})$$

D.2 Статистика Бозе–Айнштайна

Нехай в i -ій скриньці знаходиться N_i бозонів. Якщо взяти $g_i - 1$ перегородок і розташувати їх довільним чином, то одержимо розбиття скриньки на g_i комірок. Тоді маємо два класи об'єктів: частинки і

перегородки. Позначимо через W_i кількість різних способів, якими можна розташувати N_i частинок і g_i комірок. Так як частинки вважаються нерозрізненими, то ці способи можуть відрізнятися один від одного лише кількістю частинок в комірках при фіксованій кількості частинок в скриньці N_i і різні способи одержуються один з одного переносом частинок з комірки в комірку (обміном місцями частинок і перегородок). Фіксуючи кожний такий розподіл, треба виключити неістотні перестановки частинок між собою, що не дають нових способів розподілення (їх кількість дорівнює $N_i!$) і перегородок між собою (їх кількість дорівнює $(g_i - 1)!$). Таким чином, одержуємо всі перестановки в множині з $N_i + g_i - 1$ об'єктів, що вміщає як частинки, так і перегородки, тобто

$$N_i!(g_i - 1)W_i = (N_i + g_i - 1)!, \quad (\text{D.4})$$

звідки

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (\text{D.5})$$

Враховуючи усі скриньки, кількість способів W розподілення частинок по всім скринькам дорівнює добутку W_i :

$$W = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \quad (\text{D.6})$$

D.3 Статистика Максвелла–Больцмана

Розглянемо систему частинок, що розрізняються. Будемо вважати, що в i -ій скриньці є N_i розрізнених частинок. Загалом маємо N частинок. Розглянемо спочатку способи перестановки між собою частинок з різних скриньок. Позначимо кількість таких способів через W_0 . Зробимо при кожному фіксованому способі всілякі несуттєві перестановки частинок в кожній скриньці, що не дають нових способів і одержимо повну кількість перестановок N частинок

$$W_0 \prod_i N_i! = N!, \quad (\text{D.7})$$

звідси

$$W_0 = \frac{N!}{\prod_i N_i!}. \quad (\text{D.8})$$

Знайдемо далі кількома способами можна N_1 розрізнених частинок розподілити по g_1 коміркам першої скриньки, N_2 розрізнених частинок –

по g_2 коміркам другої скриньки і т.д. Так як для кожної з N_i частинок i -ої скриньки незалежно від решти існує g_i можливостей розміщення по коміркам, то шукана кількість способів дорівнює $g_i \cdot g_i \cdot \dots \cdot g_i = g_i^{N_i}$, а для усіх скриньок $\prod_i g_i^{N_i}$. Повна кількість способів розподілення N частинок по скриням дорівнює

$$W = W_0 \prod_i g_i^{N_i} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (\text{D.9})$$

Додаток Е

Вторинне квантування

Е.1 Основи методу

Симетричні і антисиметричні функції для систем тотожних частинок: бозонів і ферміонів, відповідно, можуть бути сконструйовані з одночастинкових хвильових функцій $\varphi_k(q_i)$, де q_i – повний набір аргументів, що характеризує частинку, згідно з наступними формулами

$$\psi_s = \sum_P \varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) \cdots \varphi_{k_N}(q_N), \quad (\text{Е.1})$$

$$\begin{aligned} \psi_a &= \sum_P \delta_P \varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) \cdots \varphi_{k_N}(q_N) = \\ &= \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{Е.2})$$

Підсумовування проводиться по всім перестановкам P індексів k_i , а δ_P дорівнює $+1$ для перестановок, що складаються з парного числа парних перестановок (транспозицій) і -1 для перестановок, що складаються з непарного числа транспозицій.

Можна перейти до представлення, в якому аргументами хвильової функції будуть числа заповнення n_1 – кількість частинок у стані 1, n_2 – кількість частинок у стані 2 і т.д. В цьому представленні, яке називають *представленням вторинного квантування*, хвильові функції записуються у вигляді $\chi(n_1, n_2, \dots)$. Числа n_i для системи бозонів приймають будь-які цілочисельні значення $n_i = 0, 1, 2, \dots$, а для системи ферміонів лише значення $n_i = 0, 1$.

Е.2 Найважливіші оператори в представленні вторинного квантування

Якщо ввести оператор числа частинок \hat{N} , власні значення якого співпадають з кількістю частинок в системі і оператор $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ густини числа частинок в точці \mathbf{r} , то вочевидь вони пов'язані співвідношенням

$$\hat{N} = \int \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{E.3})$$

Як це звичайно для квантової механіки, введемо за аналогією хвильову функцію $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ так, щоб виконувалось співвідношення

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (\text{E.4})$$

де $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$ – оператор, що ермітово спряжений до оператора $\hat{\psi}(\mathbf{r})$.

Величину $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ називають *вторинно квантованою хвильовою функцією*. Операторна хвильова функція $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ не є ермітовим оператором. Розвинемо її в ряд по ортонормованій системі одночастинкових хвильових функцій

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\mathbf{r}), \quad \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k^*(\mathbf{r}). \quad (\text{E.5})$$

Таким чином вводяться ермітово спряжені оператори \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ , Тоді оператор числа частинок \hat{N} має вигляд

$$\hat{N} = \sum_{i,k} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k. \quad (\text{E.6})$$

Бачимо, що оператори $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ мають сенс операторів числа частинок в k -му стані.

Довільну хвильову функцію системи $\chi(n_1, n_2, \dots)$, що залежить від чисел заповнення, будемо як суперпозицію добутків власних функцій операторів

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k), \quad (\text{E.7})$$

$$\chi(n_1, n_2, \dots) = \sum_{n'_1, n'_2, \dots} c(n'_1, n'_2, \dots) \chi_{n'_1}(n_1) \chi_{n'_2}(n_2) \dots \quad (\text{E.8})$$

Для операторів виконуються наступні комутаційні співвідношення

$$\hat{a}_i \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik} \quad (\text{E.9})$$

для системи бозе-частинок,

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik} \quad (\text{E.10})$$

для системи фермі-частинок.

Е.3 Бозони

Доведемо два твердження.

1. Нехай n'_k – власне значення, а $\chi_{n'_k}(n_k)$ – власна функція оператора $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$. Тоді

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k). \quad (\text{E.11})$$

Подіємо на обидві частини цієї рівності оператором \hat{a}_k і скористаємося комутаційним співвідношенням (Е.9), тоді одержуємо

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + 1) \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) \quad (\text{E.12})$$

або

$$\hat{n}_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = (n'_k - 1) \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k). \quad (\text{E.13})$$

Тобто: якщо n'_k і $\chi_{n'_k}(n_k)$ – власне значення і власна функція оператора \hat{n}_k , то $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k)$ також є власною функцією оператора \hat{n}_k , що належить власному значенню $n'_k - 1$. Відповідно, цей оператор називають оператором знищення частинки в k -му стані.

2. Помножимо (Е.7) на \hat{a}_k^+ і одержимо

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) \quad (\text{E.14})$$

або

$$\hat{a}_k^+ (\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - 1) \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) \quad (\text{E.15})$$

і остаточно

$$\hat{n}_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = (n'_k + 1) \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k). \quad (\text{E.16})$$

Тобто: якщо n'_k і $\chi_{n'_k}(n_k)$ – власне значення і власна функція оператора \hat{n}_k , то $\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k)$ також є власною функцією оператора \hat{n}_k , що належить власному значенню $n'_k + 1$. Відповідно, цей оператор називають оператором народження частинки в k -му стані.

Якщо n'_k є власне значення оператора \hat{n}_k , то існує послідовність власних значень $n'_k, n'_k - 1, \dots, n'_k - l$ і власних функцій $\chi_{n'_k}(n_k), \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k), \dots, (\hat{a}_k)^l \chi_{n'_k}(n_k)$. Так як \hat{n}_k не може мати від'ємних власних значень, ця послідовність повинна обриватися, тобто повинно існувати мінімальне власне значення $n_k^{(0)}$, для якого має місце $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}} = 0$. Якщо було б $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}} \neq 0$, то повинно було б існувати власне значення $n_k^{(0)} - 1$, що неможливо з огляду на мінімальність $n_k^{(0)}$.

Так як $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}}$, то мінімальним власним значенням оператора \hat{n}_k є $n_k^{(0)} = 0$ і послідовність власних значень оператора \hat{n}_k є послідовність

невід'ємних цілих чисел $0, 1, 2, \dots$, що належать послідовності функцій $\chi_0(n_k), \chi_1(n_k), \dots$

Оберемо представлення, в якому оператор \hat{n}_k діагональний і на головній діагоналі стоять в порядку зростання власні значення

$$\hat{n}_k = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & l & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (\text{E.17})$$

Ортонормованими власними функціями цього оператора є стовпці

$$\chi_{n'_k}(n_k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (\text{E.18})$$

в яких одиниця стоїть в рядку з номером n'_k , а в інших рядках стоять нулі. Маємо рівність

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k). \quad (\text{E.19})$$

Спряжена функція визначається як рядок

$$\chi_{n'_k}^+(n_k) = (0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots), \quad (\text{E.20})$$

в якому одиниця стоїть в стовпці з номером n'_k , а в інших стоять нулі. Вона задовільняє рівнянню

$$\chi_{n'_k}^+(n_k) \hat{n}_k = n'_k \chi_{n'_k}^+(n_k). \quad (\text{E.21})$$

Таким чином, на стовпці $\chi_{n'_k}(n_k)$ оператори вторинного квантування діють зліва, а на рядки $\chi_{n'_k}^+(n_k)$ – справа.

Скалярний добуток рядка на стовпець визначається як

$$\chi_{n'_k}^+(n_k) \chi_{n''_k}(n_k) = \delta_{n'_k n''_k}. \quad (\text{E.22})$$

Загальні власні функції $\chi_{n'_1, n'_2, \dots}(n_1, n_2, \dots)$ всіх операторів $\hat{n}_k (k = 1, 2, \dots)$ є добутком

$$\chi_{n'_1, n'_2, \dots}(n_1, n_2, \dots) = \prod_k \chi_{n'_k}(n_k). \quad (\text{E.23})$$

Згідно з твердженнями, що доведені на початку цього параграфа

$$\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = \alpha_{n'_k} \chi_{n'_k+1}(n_k), \quad \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \beta_{n'_k} \chi_{n'_k-1}(n_k), \quad (\text{E.24})$$

звідки знаходимо матричні елементи лівих і правих частин і одержуємо

$$(\hat{a}_k^+)_{n''_k, n'_k} = \alpha_{n'_k} \delta_{n''_k, n'_k+1}, \quad (\hat{a}_k)_{n''_k, n'_k} = \beta_{n'_k} \delta_{n''_k, n'_k-1}. \quad (\text{E.25})$$

Ермітова спряженість \hat{a}_k^+ і \hat{a}_k приводить до рівності

$$\alpha_{n'_k} = \beta_{n'_k+1}^*, \quad (\text{E.26})$$

а співвідношення $\hat{n} = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ до

$$\alpha_{n'_k} \beta_{n'_k+1} = n'_k + 1. \quad (\text{E.27})$$

З точністю до фазового множника $e^{i\gamma(n'_k)}$ тоді знаходимо

$$\alpha_{n'_k} = \beta_{n'_k+1}^* = \sqrt{n'_k + 1} \quad (\text{E.28})$$

і матриці \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ мають вигляд

$$\hat{a}_k = \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad \hat{a}_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (\text{E.29})$$

Дія операторів \hat{a}_k^+ і \hat{a}_k на функцію $\chi_{n'_k}(n_k)$ визначається згідно (E.29) і (E.28) формулами

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) &= \sqrt{n'_k + 1} \chi_{n'_k+1}(n_k), \\ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) &= \sqrt{n'_k} \chi_{n'_k-1}(n_k), \\ \hat{a}_k \chi_0(n_k) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{E.30})$$

Стан з будь-яким набором чисел n'_k може бути одержано з вакуумного стану $\chi_{0,0,\dots}$, в якому всі числа заповнення дорівнюють нулеві дією операторів \hat{a}_k^+ на цей стан. Відповідно, стан з будь-яким набором чисел n'_k може бути зведений до вакуумного стану дією операторів \hat{a}_k .

Е.4 Ферміони

З визначення оператора \hat{n}_k маємо

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k). \quad (\text{Е.31})$$

Помножимо цю рівність зліва на \hat{a}_k^+ . З комутаційних співвідношень (Е.10) в лівій частині рівності тотожний нуль, так як $(\hat{a}_k^+)^2 = 0$:

$$n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = 0. \quad (\text{Е.32})$$

Звідси випливає, що при всіх $n'_k \neq 0$ виконується $\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = 0$ і, зокрема, $\hat{a}_k^+ \chi_0(n_k) = 0$. При $n'_k = 0$ в силу комутаційних співвідношень (Е.10) одержуємо

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k) = \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k). \quad (\text{Е.33})$$

Таким чином, $\hat{a}_k^+ \chi_0(n_k)$ з точністю до чисельного множника є $\chi_1(n_k)$.

На обидві частини рівності (Е.31) діємо оператором \hat{a}_k і, використовуючи (Е.10), маємо

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k n'_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k), \quad (\text{Е.34})$$

звідки витікає, що $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = 0$ при всіх $n'_k \neq 1$ і, зокрема, $\hat{a}_k \chi_0(n_k) = 0$. Тоді як $\hat{a}_k \chi_1(n_k)$ є з точністю до числового множника $\chi_0(n_k)$,

$$\hat{n}_k \hat{a}_k \chi_1(n_k) = \hat{a}_k^+ (\hat{a}_k)^2 \chi_1(n_k) = 0. \quad (\text{Е.35})$$

Якщо існує стан $\chi_0(n_k)$, в якому частинок немає, то діючи на цей стан операторами \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ , ми одержимо відповідно тотожний нуль $\hat{a}_k \chi_0(n_k) = 0$ і стан з однією частинкою. Діючи на стан $\chi_1(n_k)$ цими ж операторами, ми можемо одержати стан $\chi_0(n_k)$ або тотожний нуль. Таким чином, комутаційні співвідношення (Е.10) для ферміонних операторів забезпечують виконання основної вимоги статистики Фермі, щоб числа заповнення приймали лише значення 0 або 1.

Будь-який стан системи можна одержати з вакуумного стану дією операторів \hat{a}_k^+ , які називаються операторами народження. З будь-якого стану можна одержати вакуумний стан дією операторів знищення \hat{a}_k .

Оператори народження і знищення в одному стані з номером k (позначимо їх як $\hat{\alpha}_k^+$ і $\hat{\alpha}_k$) повинні задовільняти співвідношенню

$$\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k + \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_k^+ = 1, \quad (\hat{\alpha}_k)^2 = 0, \quad (\hat{\alpha}_k^+)^2 = 0. \quad (\text{Е.36})$$

Оператор числа частинок в k -му стані дорівнює $\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k$ і у власному представленні він є діагональним

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (\text{Е.37})$$

Власними функціями $\hat{n}_k \in$ стовпці $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ і $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ і рядки $(1, 0)$ і $(0, 1)$, що описують стани без частинок і з однією частинкою в k -му стані відповідно. Для операторів народження і знищення $\hat{\alpha}_k^+$ і $\hat{\alpha}_k$ маємо рівняння

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_k^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= p \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & \hat{\alpha}_k^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= 0, \\ \hat{\alpha}_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= 0, & \hat{\alpha}_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= q \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{E.38})$$

де p і q – довільні множники. Вирішуючи цю систему, знайдемо

$$\hat{\alpha}_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{\alpha}_k = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad p = q = 1. \quad (\text{E.39})$$

Несуттєвими фазовими множниками знехтувано.

Розглянемо всю сукупність станів з різними k . Введемо оператори \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ , що задовільняють співвідношенням

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i^+ &= 0 \quad (i \neq k), \\ \hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i &= 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \end{aligned} \quad (\text{E.40})$$

яким оператори \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ не задовільняють (до речі, у випадку бозонів оператори \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ , що відносяться до різних станів, автоматично задовільняли співвідношенням комутації, так як вони діяли на різні змінні).

Якщо ν_k – число зайнятих станів, що "передують" k -му, то оператори

$$\hat{a}_k = (-1)^{\nu_k} \hat{\alpha}_k, \quad \hat{a}_k^+ = (-1)^{\nu_k} \hat{\alpha}_k^+ \quad (\text{E.41})$$

задовільняють співвідношенням (E.40). Дійсно, наприклад, при $i > k$ маємо

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^+ \hat{a}_i \chi_{n'_1, n'_2, \dots, n'_k, \dots, n'_i, \dots} &= \begin{cases} \hat{a}_k^+ (-1)^{\nu_i} \chi_{n'_1, \dots, n'_k, \dots, n'_{i-1}} & \text{при } n'_i = 1, \\ 0 & \text{при } n'_i = 0, \end{cases} \\ &= \begin{cases} (-1)^{\nu_i + \nu_k} \chi_{n'_1, \dots, n'_k + 1, \dots, n'_{i-1}, \dots} & \text{при } n'_k = 0, n'_i = 1, \\ 0 & \text{в інших випадках.} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{E.42})$$

Для зворотнього порядку операторів \hat{a}_k^+ і \hat{a}_i маємо

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_k^+ \chi_{n'_1, n'_2, \dots, n'_k, \dots, n'_i, \dots} &= \begin{cases} \hat{a}_i (-1)^{\nu_k} \chi_{n'_1, \dots, n'_k + 1, \dots, n'_i} & \text{при } n'_k = 0, \\ 0 & \text{при } n'_k = 1, \end{cases} \\ &= \begin{cases} (-1)^{\nu_k + \nu_i + 1} \chi_{n'_1, \dots, n'_k + 1, \dots, n'_{i-1}, \dots} & \text{при } n'_k = 0, n'_i = 1, \\ 0 & \text{в інших випадках.} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{E.43})$$

так як в результаті дії оператора \hat{a}_k^+ число зайнятих станів, що "передують" стану i , зросло на 1. Отже

$$(\hat{a}_k^+ \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_k^+) \chi = 0. \quad (\text{E.44})$$

Таким чином, у разі системи ферміонів оператори \hat{a}_k, \hat{a}_k^+ та \hat{a}_i, \hat{a}_i^+ не є незалежними, кожний з них залежить від парності числа зайнятих станів, що передують k . Дія операторів \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ на функцію $\chi_{n'_k}(n_k)$ визначається згідно (E.39) і (E.41) формулами

$$\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \begin{cases} (-1)^{\nu_k} \sqrt{n'_k} \chi_{n'_k-1}(n_k) & \text{при } n'_k = 1, \\ 0 & \text{при } n'_k = 0, \end{cases} \quad (\text{E.45})$$

$$\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = \begin{cases} (-1)^{\nu_k} \sqrt{1 - n'_k} \chi_{n'_k+1}(n_k) & \text{при } n'_k = 0, \\ 0 & \text{при } n'_k = 1. \end{cases} \quad (\text{E.46})$$

Е.5 Гамільтоніан системи взаємодіючих частинок

Оператори $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ і $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$, що введені формулою (E.5) мають сенс оператора знищення і оператора народження частинок в заданій точці простору.

Розглянемо оператор деякої фізичної величини \hat{A} . Будемо вважати цю величину адитивною

$$\hat{A} = \sum_k \hat{A}_k, \quad (\text{E.47})$$

де підсумовування проводиться по всім частинкам системи.

Твердження. Оператор \hat{A} в представленні чисел заповнення може бути записаний за допомогою вторинно квантованої хвильової функції $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ наступним чином:

$$\hat{A} = \int \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{A} \hat{\psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{E.48})$$

Для доказу виразимо оператор \hat{A} через оператори кількості частинок \hat{n}_k в станах, що відповідають визначеним значенням A_s величини A . Очевидно, що

$$\hat{A} = \sum_s A_s \hat{n}_s. \quad (\text{E.49})$$

З іншого боку, розвинемо операторну хвильову функцію $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ за власними функціями $\varphi_s(\mathbf{r})$ оператора \hat{A} :

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_s \hat{a}_s \varphi_s(\mathbf{r}), \quad \hat{A} \varphi_s(\mathbf{r}) = A_s \varphi_s(\mathbf{r}). \quad (\text{E.50})$$

Підставляємо це розвинення в праву частину () і за допомогою ортонормованості системи $\varphi_s(\mathbf{r})$ приходимо до результату

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_{r,s} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s A_s \int \varphi_r^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_s A_s \hat{n}_s. \quad (\text{E.51})$$

Можна виразити оператор $\hat{\mathfrak{A}}$ не лише в координатному представленні (E.47) або в представленні чисел заповнення (E.48), (E.49), а в будь-якому іншому. Якщо маємо якусь іншу фізичну величину, оператор якої має власні функції $\varphi_s(\mathbf{r})$, що описують стани з операторами народження \hat{a}_s^+ і знищення \hat{a}_s , то використовуючи ортонормованість $\varphi_s(\mathbf{r})$ і представляючи хвильову функцію як

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_s \hat{a}_s \varphi_s(\mathbf{r}), \quad (\text{E.52})$$

одержуємо з (E.49)

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_{s,s'} A_{ss'} \hat{a}_s^+ \hat{a}_{s'}, \quad (\text{E.53})$$

де $A_{ss'} = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}) \hat{A} \varphi_{s'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – матричні елементи оператора A в представленні даної фізичної величини.

Будемо використовувати для розвинення функції

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (\text{E.54})$$

При цьому будемо вважати, що на $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ накладено періодичні граничні умови. Умова ортогональності двох функцій $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ і $\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ записується у вигляді

$$\int \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \quad (\text{E.55})$$

Нехай оператор A є оператором зовнішнього поля $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Позначимо через $\hat{a}^+(\mathbf{k})$ і $\hat{a}(\mathbf{k})$ оператори народження і знищення частинок з квазіімпульсом \mathbf{k} . З (E.53) знаходимо в представленні чисел заповнення

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} u(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \hat{a}^+(\mathbf{k}') \hat{a}(\mathbf{k}), \quad (\text{E.56})$$

де $u(\mathbf{q})$ – фур'є-компонента потенціалу $\mathcal{U}(\mathbf{r})$.

Вторинно квантований оператор кінетичної енергії $\hat{K} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{p}_i^2/2m$ має в представленні чисел заповнення вигляд

$$\hat{K} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{n}(\mathbf{k}). \quad (\text{E.57})$$

Оператор повної енергії взаємодії \hat{H}_{int} системи частинок з парною взаємодією, що описується потенціалом $\mathcal{W}(r_{ij})$

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{W}(r_{ij}). \quad (\text{E.58})$$

Вираз для \hat{H}_{int} через $\hat{\psi}(r)$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_2) \mathcal{W}(r_{12}) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{E.59})$$

або в представленні чисел заповнення

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{1}{2V^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2) \hat{a}^+(\mathbf{k}'_1) \hat{a}^+(\mathbf{k}'_2) \hat{a}(\mathbf{k}_2) \hat{a}(\mathbf{k}_1), \quad (\text{E.60})$$

де

$$w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2) = \int \mathcal{W}(r_{12}) e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2 - \mathbf{k}'_1 \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}'_2 \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{E.61})$$

Якщо перейти до нових змінних інтегрування

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \quad (\text{E.62})$$

то одержимо

$$\begin{aligned} w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2) &= \\ &= \int \mathcal{W}(r) e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2) \mathbf{r}/2} d\mathbf{r} \int e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2) \mathbf{R}} d\mathbf{R}. \end{aligned} \quad (\text{E.63})$$

Використовуючи умову ортонормованості (E.55), одержимо

$$w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2) = V \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} \int \mathcal{W}(r) e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2) \mathbf{r}/2} d\mathbf{r}. \quad (\text{E.64})$$

E.5. ГАМІЛЬТОНІАН СИСТЕМИ ВЗАЄМОДІЮЧИХ ЧАСТИНОК 231

Вектори $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2$ повинні створювати замкнений чотирикутник, про що свідчить δ -символ в формулі. Тогда з закону збереження імпульсу маємо

$$\begin{aligned} \mathbf{k}'_1 &= \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}, & \mathbf{k}'_2 &= \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}, \\ \mathbf{k} &= \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2, & \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2 &= 2\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (\text{E.65})$$

Введемо позначення

$$w(\mathbf{k}) = \int \mathcal{W}(r) e^{i\mathbf{k}r} d\mathbf{r}. \quad (\text{E.66})$$

Тоді формула (E.64) запишеться як

$$w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2) = V w(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2}. \quad (\text{E.67})$$

Гамільтоніан системи взаємодіючих частинок у відсутності зовнішнього поля дорівнює

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{K}} + \hat{\mathcal{H}}_{int} = \sum_s \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} w(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} \hat{a}^+(\mathbf{k}'_1) \hat{a}^+(\mathbf{k}'_2) \hat{a}(\mathbf{k}_2) \hat{a}(\mathbf{k}_1). \end{aligned} \quad (\text{E.68})$$

При виключенні δ -символу (за допомогою (E.65)) маємо:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_s \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(\mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}} w(\mathbf{k}) \hat{a}^+(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}) \hat{a}^+(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \hat{a}(\mathbf{k}_2) \hat{a}(\mathbf{k}_1). \end{aligned} \quad (\text{E.69})$$

ЛІТЕРАТУРА

1. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. – М.: Физматгиз, 1962. – 444с.
2. Айзеншиц Р. Статистическая теория необратимых процессов. – М.: ИЛ, 1963. – 127с.
3. Ансельм А.Н. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973. – 424с.
4. Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. – М.: Наука, 1977. – 368с.
5. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высш. шк., 1983. – 344с.
6. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 240с.
7. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Термодинамика и статистическая физика. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 312с.
8. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – Т. 1, 406с. – Т. 2, 400с.
9. Бахарева И.Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1976. – 140с.
10. Блум К. Теория матрицы плотности и её приложения. – М.: Мир, 1983. – 248с.
11. Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 344с.
12. Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. (мл.) Введение в квантовую статистическую механику. – М.: Наука, 1984. – 384с.
13. Боголюбов Н.Н. (мл.), Ермилов А.Н., Курбатов А.М. Введение в аналитический аппарат статистической механики. – К.: Наук. думка, 1988. – 176с.
14. Боголюбов Н.Н. (мл.), Садовников Б.И. Некоторые вопросы статистической механики. – М.: Высш.шк., 1975. – 352с.
15. Боголюбов Н.Н. (мл.), Садовников Б.И., Шумовский А.С. Математические методы статистической механики модельных систем. – М.:

Наука, 1989. – 296с.

16. Бонч-Бруевич В.Л., Тябликов С.В. Метод функций Грина в статистической механике. – М.: Физматгиз, 1961. – 312с.

17. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. – М.: Мир, 1985. – 488с.

18. Варикаш В.М., Болсун А.И., Аксенов В.В. Сборник задач по статистической физике. – Мн.: Высшая школа, 1979. – 222с.

19. Василевский А.С., Мултановский В.В. Курс теоретической физики. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Просвещение, 1985. – 256с.

20. Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. – М.: Наука, 1978. – 264с.

21. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики. – М.-Л.: Техтеориздат, 1946. – 203с.

22. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584с.

23. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 272с.

24. де Гроот С., ван Леувен В., ван Верт Х. Релятивистская кинетическая теория. Принципы и применения. – М.: Мир, 1983. – 424с.

25. де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456с.

26. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974. – 304с.

27. Єрмолаєв О.М., Рашба Г.І. Вступ до статистичної фізики і термодинаміки. – Х.: ХНУ, 2004. – 516с.

28. Журавлев В.А. Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. – Ижевск: Изд-й дом "Удмуртский университет 1998. – 151с.

29. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. – М.: Мир, 1974. – 640с.

30. Зайцев Р.О. Введение в современную статистическую физику. – М.: Едиториал УРСС, 2005. – 400с.

31. Затовський О.В., Сушко М.Я. Статистична фізика і термодинаміка в задачах. – Одеса: ОНУ, 2014. – 244с.

32. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 416с.

33. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёшке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. – М.: Физико-математическая лит-ра, 2002. – 296с.

34. Исихара А. Статистическая физика. – М.: Мир, 1973. – 472с.

35. Каданов Л., Бейм Г. Квантовая статистическая механика. Метод функций Грина в теории равновесных и неравновесных процессов. – М.: Мир, 1964. – 255с.
36. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1. Теория равновесных систем: Термодинамика. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 240с.
37. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2. Теория равновесных систем: Статистическая физика. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 432с.
38. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 448с.
39. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 559с.
40. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 800с.
41. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336с.
42. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 608с.
43. Ковалевский М.Ю., Пелетминский С.В. Статистическая механика квантовых жидкостей и кристаллов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 368с.
44. Кожуров В.А. Статистическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1975. – 176с.
45. Компанец А.С. Курс теоретической физики. Т. II. Статистические законы. – М.: Просвещение, 1975. – 480с.
46. Кондратьев А.С., Романов В.П. Задачи по статистической физике. – М.: Наука, 1992. – 152с.
47. Королюк С., Мельничук С., Валь О. Основи статистичної фізики та термодинаміки. – Чернівці: Книги-XXI, 2004. – 348с.
48. Коткин Г.Л. Лекции по статистической физике. – Новосибирск: НГУ, . – 172с.
49. Крылов Н.С. Работы по обоснованию статистической физики. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950. – 207с.
50. Кубо Р. Статистическая термодинамика. – М.: Мир, 1967. – 452с.
51. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970. – 304с.
52. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981. – 352с.
53. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976. – 584с.
54. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т. I. Теория электромагнитного поля. Теория относительности. Статистическая физика. Эле-

ктьромагнітні процеси в речовині. – М.: Наука, 1969. – 912с.

55. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлін В.А. Курс теоретическої фізики. Т. II. Квантова механіка. Квантова статистика і фізическа кінетика. – М.: Наука, 1971. – 936с.

56. Леонтович М.А. Введення в термодинаміку. Статистическа фізика. – М.: Наука, 1983. – 416с.

57. Лифшиц Е.М., Питаевський Л.П. Теоретическа фізика. Т. IX. Статистическа фізика. Ч. 2. – М.: Наука, 1978. – 448с.

58. Мазуренко Д.М., Альперин М.М. Задачі і вправи з теоретичної фізики. – К.: Вища шк., 1978. – 184с.

59. Майер Дж., Гешперт-Майер М. Статистическа механіка. – М.: Мир, 1980. – 544с.

60. Максимов Л.А., Михеєнков А.В., Полицук І.Я. Лекції по статистическої фізиці. – Долгопрудний: МФТИ, 2009. – 224с.

61. Ніколіс Г., Пригожин І. Самоорганізація в нерівновесних системах. – М.: Мир, 1979. – 512с.

62. Ноздрів В.Ф. Курс термодинаміки. – М.: Просвещення, 1967. – 248с.

63. Ноздрів В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистическої фізики. – М.: Высш. шк., 1965. – 288с.

64. Павинський П.П. Введення в термодинаміку і статистическу фізику. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 236с.

65. Петров Н., Бранков Й. Сучасні проблеми термодинаміки. – М.: Мир, 1986. – 288с.

66. Пригожин І. Введення в термодинаміку необратимих процесів. – Іжевск: НИЦ "Регулярна і хаотическа динаміка 2001. – 160с.

67. Пригожин І., Дефэй Р. Хіміческа термодинаміка. – Новосибірск: Наука, 1966. – 502с.

68. Радушкевич Л.В. Курс статистическої фізики. – М.: Просвещення, 1966. – 420с.

69. Радушкевич Л.В. Курс термодинаміки. – М.: Просвещення, 1971. – 288с.

70. Рейф Ф. Берклеєвський курс фізики. Т. V. Статистическа фізика. – М.: Наука, 1986. – 336с.

71. Рёпке Г. Нерівновесна статистическа механіка. – М.: Мир, 1990. – 320с.

72. Румер Ю.Б., Рывкін М.Ш. Термодинаміка, статистическа фізика і кінетика. – М.: Наука, 1977. – 552с.

73. Садовський М.В. Лекції по статистическої фізиці. – Екатеринбург: Ін-т Електрофізики УрО РАН, 1999. – 263с.

74. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. – М.: Техтеориздат, 1955. – 368с.
75. Сборник задач по теоретической физике / Л.Г. Гречко, В.И. Су-гаков, О.Ф. Томасевич, А.М. Федорченко. – М.: Высш. шк., 1972. – 336с.
76. Свелин Р.А. Термодинамика твёрдого состояния. – М.: Metallургия, 1968. – 313с.
77. Серова Ф.Г., Янкина А.А. Задачник-практикум по теоретической физике. Статистическая физика. – М.: Просвещение, 1975. – 112с.
78. Серова Ф.Г., Янкина А.А. Сборник задач по термодинамике. – М.: Просвещение, 1976. – 160с.
79. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1979. – 552с.
80. Смирнов Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высш. шк., 1973. – 480с.
81. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Лекции по статистической физике. – М.: Высш. шк., 1978. – 149с.
82. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Высш. шк., 1991. – 224с.
83. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. – М.: Энергия, 1970. – 232с.
84. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. – М.: Высш. шк., 1966. – 236с.
85. Толпыго К.Б. Термодинамика и статистическая физика. – К.: Изд-во КГУ, 1966. – 364с.
86. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. – М.: Мир, 1965. – 308с.
87. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Т. 2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. – К.: Вища шк., 1993. – 415с.
88. Фейнман Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1975. – 408с.
89. Ферми Э. Термодинамика. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1969. – 140с.
90. Фудзита С. Введение в неравновесную квантовую статистическую механику. – М.: Мир, 1969. – 208с.
91. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967. – 544с.
92. Хинчин А.Я. Математические основания квантовой статистики. – М.: Гостехтеориздат, 1951. – 256с.
93. Честер Дж. Теория необратимых процессов. – М.: Наука, 1966. – 111с.
94. Шамбадаль П. Развитие и приложение понятия энтропии. – М.: Наука, 1967. – 278с.

95. Шелест А.В. Метод Боголюбова в динамической теории кинетических уравнений. – М.: Наука, 1990. – 160с.
96. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. – М.: Мир, 1976. – 432с.
97. Шредингер Э. Статистическая термодинамика. – Ижевск: Удмуртский ун-т, 1999. – 96с.
98. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. III. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики. – М.: Наука, 1966. – 632с.
99. Gallavotti G. Statistical Mechanics. – Roma: Università di Roma, 1999. – 349p.
100. Galperin Yu. Statistical Physics. – Oslo: University of Oslo, 2008. – 191p.
101. Greiner W., Neise L., Stöker H. Thermodynamics and statistical mechanics. – N.Y.: Springer-Verlag, 1995. – 463p.
102. Mallett M.J.D., Blümli P. Thermal and Statistical Physics. – 2001. – 53p.
103. Reichl L.E. A Modern Course in Statistical Physics. – N.Y.: John Wiley & Sons, 1998. – 822p.