

Конспект лекцій зі статистичної фізики (рівноважна статфізика без взаємодії)

Андрій Жугаєвич (<http://zhugayevych.me>)

31 липня 2022 р.

Передмова	2
I Термодинаміка	3
1 Аксиоматика і обґрунтування термодинаміки	3
1.1 Аксиоматична побудова термодинаміки	3
1.2 Вивід законів термодинаміки зі статистичної фізики	4
2 Рівноважна термодинаміка	5
2.1 Основні термодинамічні величини	5
2.2 Реальні термодинамічні системи	7
2.3 Інші питання рівноважної термодинаміки	8
3 Нерівноважна термодинаміка	9
3.1 Закон зростання ентропії	9
3.2 Нерівноважні процеси	9
3.3 Термодинамічна теорія флуктуацій	10
II Принципи статистичної фізики	12
4 Обґрунтування статистичної фізики	12
4.1 Ергодичність	12
4.2 Вивід мікроканонічного розподілу	13
4.3 Перемішування	13
4.4 Вивід канонічного розподілу	14
5 Принципи статистичної фізики	15
5.1 Рівноважні розподіли	15
5.2 Принцип тотожності частинок. Парадокс Гіббса	16
III Моделі без взаємодії	18
6 Ансамбль конфігураційно ізольованих систем	18
7 Ідеальний класичний газ	20
8 Ідеальний квантовий газ	21
Література	26
Література	26

Передмова

У конспекті використовується температура в енергетичних одиницях (формально, стала Больцмана $k = 1$). Щоб перевести формули до градусів Кельвіна треба скрізь замінити T , S , C на kT , S/k , C/k , відповідно.

Розділ I

Термодинаміка

§1. Аксиоматика і обґрунтування термодинаміки

Термодинаміка описує статистичні закономірності фізики макроскопічних тіл. Вона є точною в *термодинамічній границі*, $N \rightarrow \infty$ при фіксованому N/V , за умови, що остання існує. Термодинаміку можна розглядати, з одного боку, як феноменологічну науку, побудовану аксіоматично на базі емпіричних фактів. З іншого боку всі закони термодинаміки виводяться зі статистичної фізики.

1.1. Аксиоматична побудова термодинаміки

Можливі різні еквівалентні формулювання постулатів термодинаміки. Оберемо такі, які базуються на максимально простих емпіричних фактах:

1. поняття теплової енергії, існування теплової рівноваги, адитивність енергії (базові постулати);
2. транзитивність теплової рівноваги (нульовий закон);
3. закон збереження енергії (перший закон);
4. оборотність адіабатичних процесів (другий закон для рівноважних процесів);
5. недосяжність нуля температури (третій закон);
6. неможливість самовільного переходу теплоти від холодного тіла до гарячого (другий закон).

Перші п'ять є постулатами рівноважної термодинаміки, останній вказує на направленість нерівноважних процесів. Розберемо їх по черзі.

1. Ключовим новим поняттям, яке виникає в термодинаміці, є поняття *теплової енергії* поряд з механічною енергією (а також енергією фізичних полів), а також повної або *внутрішньої енергії* E . Відповідно, фізичні системи можуть обмінюватися не лише механічною енергією (виконуючи роботу), але й тепловою. При цьому рано чи пізно система приходить в стан *термодинамічної рівноваги*, коли нічого не змінюється, що включає не лише механічну рівновагу, але й теплову. Такий стан однозначно визначається фіксацією деяких зовнішніх параметрів (механічні або польові величини) і теплових умов (деякі теплові параметри стану). Нетеплові параметри однозначно поділяються на *узагальнені координати* A і *узагальнені сили* a відповідно до роботи, яку треба виконати *над системою*: $\delta A = -a dA$. Теплові параметри — це температура і ентропія, які далі будуть введені. Особливим параметром є *число структурних одиниць* N (або кількість речовини $\nu = N/N_A$). Всі параметри ділять на *екстенсивні* та *інтенсивні*, відповідно до того, залежать чи не залежать вони від розмірів системи (позначаємо індексом e та i , відповідно). Очевидно, внутрішня енергія екстенсивна, в термодинаміці ж стверджується, що вона не просто екстенсивна, а *адитивна*, тобто пропорційна розмірам системи (строге означення: якщо звести до купи дві системи, то енергія всієї системи буде сумою енергій підсистем). Як далі буде видно, всі екстенсивні величини в термодинаміці є адитивними.

Фактично, базові постулати визначають межі застосування термодинаміки. Наприклад, адитивність енергії порушується для систем з далекодією, коли парний потенціал міжчастинкової взаємодії неінтегровний на нескінченності (гравітуючий газ). Також адитивність енергії порушується для мікроскопічних

систем, коли енергія поверхневої взаємодії порівнянна з повною енергією. Для мікроскопічних систем порушується й умова існування термодинамічної рівноваги, коли відносні флуктуації фізичних величин стають немалими. Термодинамічна рівновага відсутня і в метастабільних системах типу скла, де час релаксації практично нескінченний.

2. Транзитивність теплової рівноваги дозволяє ввести поняття *емпіричної температури* τ як інтенсивної функції стану, яка є мірою теплової рівноваги.

3. Перший закон дає кількісну (енергетичну) міру теплоти $dE = \delta Q + \delta A$. Зауважимо, що $\delta Q > 0$, якщо тепло передається системі.

4. Оборотноість адіабатичних процесів виконується для термічно однорідних систем, тобто таких що мають однакову температуру. Звідси впливає існування функції стану σ , яка є сталою на адіабатах, так що $\delta Q = \lambda d\sigma$. З адитивності енергії і очевидної адитивності роботи впливає адитивність величини $\lambda d\sigma$. Далі можна показати, що $\lambda d\sigma = f(\tau)g(\sigma) d\sigma \equiv T dS$, де T – абсолютна або просто температура, а S – нова екстенсивна функція стану – *ентропія*. Тепер перший закон можна записати у формі диференціалів: $dE = T dS - a dA$.

Слід додати, що оборотноість адіабатичних процесів еквівалентна принципу Каратеодорі: в околі любого стану існують адіабатично недосяжні стани [4, с.62].

5. Третій закон термодинаміки¹ стверджує, що $S(T = 0) = 0$. Самої лише недосяжності нуля температури недостатньо для виведення цієї рівності, що видно на прикладі класичного ідеального газу, необхідно додати умову скінченності ентропії. Тому природнішим є формулювання закону на базі емпіричних фактів: всі теплоємності C_x і термічні коефіцієнти виду $(\partial x / \partial T)_X$, де x, X – пара спряжених термодинамічних величин, прямують до нуля при $T = 0$, як T^ϵ . Звідси за формулою (2.4) з нижньою межею T_0 видно, що $S(T = 0)$ не залежить ні від яких термодинамічних величин. Природно покласти константу $S(T = 0)$ нулеві, тоді ентропія стає абсолютною величиною (і можна порівнювати її для різних систем).

6. З другого закону виводиться основна термодинамічна нерівність: $T dS \geq \delta Q = dE + a dA$.

1.2. Вивід законів термодинаміки зі статистичної фізики

В термодинамічній границі всі розподіли рівноважної статистичної фізики еквівалентні, тому закони термодинаміки можна вивести в будь-якому ансамблі.

Теплова енергія з точки зору статистичної фізики це просто механічна енергія частинок. Температура в канонічних ансамблях це подвоєна енергія одного ступеня вільності термостата. В мікроканонічному ансамблі вона виводиться разом з першим законом термодинаміки наступним чином. Розглянемо ентропію як функцію енергії і зовнішніх параметрів: $S = \ln \Gamma(E, A)$, тоді для її диференціала матимемо:

$$dS = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} dE + \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial A} \left(\int \theta(H - E) d\Gamma \right) dA,$$

де

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial A} \left(\int \theta(E - H) d\Gamma \right) = -\frac{1}{\Gamma} \int \frac{\partial H}{\partial A} \delta(E - H) d\Gamma \equiv -\frac{g}{\Gamma} \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle = -\frac{\partial S}{\partial E} \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle.$$

Визначивши температуру формулою $1/T = \partial S / \partial E$, а узагальнену силу формулою $a = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle$, одержимо перший закон. В канонічному ансамблі матимемо $F = -T \ln Z(T, A)$, звідки:

$$dF = -\frac{\partial(T \ln Z)}{\partial T} dT - \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial A} \left(\int e^{-H/T} d\Gamma \right) dA,$$

де

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T \ln Z)}{\partial T} &= \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\int e^{-H/T} d\Gamma \right) + \ln Z = \frac{1}{Z} \int \frac{H}{T} e^{-H/T} d\Gamma - \frac{F}{T} \equiv \left\langle \frac{H - F}{T} \right\rangle = -\langle \ln \rho \rangle = S, \\ \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial A} \left(\int e^{-H/T} d\Gamma \right) &= -\frac{1}{Z} \int \frac{\partial H}{\partial A} e^{-H/T} d\Gamma \equiv -\left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle = a, \end{aligned}$$

¹Див. також [8].

причому зв'язок між вільною енергією і внутрішньою впливає з одержаного виразу для ентропії: $E - F = TS$. Оборотноість адіабатичного процесу є наслідком існування ентропії як функції стану. Третій закон термодинаміки для класичних систем, очевидно, не виконується. Для квантових систем необхідно скористатися невідродженістю основного стану. Зокрема, в мікροканонічному ансамблі при достатньо малих температурах система перебуває в найнижчому стані, отже $S = \ln \Gamma(E_0) \equiv \ln g_0 = 0$. В канонічному ансамблі виберемо початок відліку енергії $E_0 > 0$ (ентропія, очевидно, не залежить від цього), тоді при $T \rightarrow 0$

$$S = \frac{E}{T} + \ln Z = \frac{E_0}{T} e^{-E_0/T} + g_1 \frac{E_1}{T} e^{-E_1/T} + \dots + \ln \left(e^{-E_0/T} + g_1 e^{-E_1/T} + \dots \right) \rightarrow 0.$$

Другий закон термодинаміки є предметом нерівноважної статистичної фізики. Його можна вивести, наприклад, з кінетичного рівняння Паулі для функції розподілу по квантових станах²:

$$\dot{\rho}_n = \sum_m (\rho_m w_{mn} - \rho_n w_{nm}),$$

де ρ_n – діагональні компоненти матриці густини (недіагональні нульові), а інтенсивності переходів w_{mn} задовольняють принципу детальної рівноваги, який полягає в тому, що в умовах термодинамічної рівноваги матриця густини описується одним з рівноважних розподілів статистичної фізики, а отже $\rho_m^{\text{equil}} w_{mn} = \rho_n^{\text{equil}} w_{nm}$. Зокрема, в мікροканонічному ансамблі $w_{mn} = w_{nm}$ ³, і закон зростання ентропії доводиться в такий спосіб⁴:

$$\dot{S} = -\frac{d}{dt} \sum_n \rho_n \ln \rho_n = -\sum_n \dot{\rho}_n (\ln \rho_n + 1) = \sum_{mn} (\rho_n w_{nm} - \rho_m w_{mn}) (\ln \rho_n + 1) = \sum_{mn} \rho_n w_{nm} \ln \frac{\rho_n}{\rho_m}, \quad (1.1)$$

де останній перехід здійснено заміною індексів $n \leftrightarrow m$ в доданку $-\rho_m w_{mn} (\ln \rho_n + 1)$. Скориставшись симетричністю w_{nm} і ще раз зробивши заміну індексів в половині суми, одержимо

$$\dot{S} = \frac{1}{2} \sum_{mn} w_{nm} (\rho_n - \rho_m) \ln \frac{\rho_n}{\rho_m} \geq 0,$$

оскільки $(x - y) \ln(x/y) \geq 0$. Для системи в термостаті

$$\frac{w_{mn}}{w_{nm}} = \exp \left(\frac{E_m - E_n}{T} \right).$$

Позначивши $w_{mn} = \lambda_{mn} e^{E_m/T}$, закон спадання вільної енергії доводимо так:

$$\dot{F} = \dot{E} - T\dot{S} = \sum_n \dot{\rho}_n (E_n + T \ln \rho_n + T) = -T \sum_{mn} (\rho_n e^{E_n/T} \lambda_{nm} - \rho_m e^{E_m/T} \lambda_{mn}) (\ln \rho_n e^{E_n/T} + 1) \leq 0,$$

оскільки цей вираз аналогічний (1.1).

§2. Рівноважна термодинаміка

2.1. Основні термодинамічні величини

Розглянемо термодинамічну систему з n незалежними зовнішніми параметрами. Стан цієї системи однозначно визначається фіксацією $n + 1$ термодинамічних величин $\{x_1, \dots, x_{n+1}\}$, всі інші величини є функціями від $\{x_1, \dots, x_{n+1}\}$. Виявляється всі термодинамічні величини можна одержати диференціюванням деякої функції $\Pi(x_1, \dots, x_{n+1})$, яка називається *термодинамічним потенціалом*, а змінні $\{x_1, \dots, x_{n+1}\}$ – його *натуральними* змінними. Таким чином задання термодинамічного потенціалу однозначно визначає термодинамічну систему. Не для кожного набору $\{x_1, \dots, x_{n+1}\}$ існує термодинамічний потенціал, необхідно, щоб в цей набір *функціонально* входили всі A_i (чи a_i) і T (або S). Наприклад, $\{S, E\}$ містить явно S і неявно через енергію зовнішній параметр, а от набори $\{S, T\}$ чи $\{A, a\}$ не підходять.

²Його можна одержати з гіпотези молекулярного хаосу (хаотичності фаз квантових станів).

³В квантовій механіці показується, що $w_{mn} = \frac{2\pi}{h} |V_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n)$, де V – оператор збурення, ініціюючий переходи між рівнями.

⁴Тут беремо інформаційну ентропію.

Фундаментальними термодинамічними потенціалами є наступні два. *Енергія* $E = E(S, V, A, N)$ (внутрішня енергія) – фізична енергія, тобто теплова плюс механічна:

$$dE = T dS - p dV - \sum a dA + \mu dN. \quad (2.1)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса Φ (вільна енергія Гіббса) – термодинамічний потенціал в інтенсивних змінних, за виключенням числа частинок:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(T, p, a^i, A^i, N) = E - ST + pV + \sum a^i A^e, \\ d\Phi &= -S dT + V dp + \sum A^e da^i - \sum a^e dA^i + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Оскільки потенціал Φ адитивний, то

$$\Phi(T, p, a^i, A^i, N) = N\mu(T, p, a^i, A^i),$$

де *хімічний потенціал* μ – вільна енергія Гіббса на одну частинку. Саме ця рівність дозволяє узагальнити закон збереження енергії на системи зі змінною кількістю частинок, що враховано в (2.1) і (2.2).

Хімічний потенціал залежить тільки від інтенсивних змінних, тому й сам інтенсивний. Це дозволяє записати перший закон термодинаміки в *локальній формі*:

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp + \sum \frac{A^e}{N} da^i - \sum \frac{a^e}{N} dA^i, \quad (2.3)$$

або ж для питомої енергії:

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = T d\left(\frac{S}{N}\right) - p d\left(\frac{V}{N}\right) - \sum a^i d\left(\frac{A^e}{N}\right) - \sum \frac{a^e}{N} dA^i.$$

Останні два вирази переважно записують в об'ємних густинах:

$$\begin{aligned} n d\mu &= -\sigma dT + dp + \sum \frac{A^e}{V} da^i - \sum \frac{a^e}{V} dA^i, \\ d\varepsilon &= T d\sigma - \sum a^i d\left(\frac{A^e}{V}\right) - \sum \frac{a^e}{V} dA^i + \mu dn, \end{aligned}$$

де $E = \varepsilon V$, $S = \sigma V$, $N = nV$.

У статистичній фізиці зручно використовувати термодинамічні потенціали, натуральними змінними яких є змінні відповідного ансамблю. Зокрема, ентропія $S(E, V, N)$ є термодинамічним потенціалом в змінних мікроканонічного ансамблю, так що

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Вільна енергія F (Гельмгольца) – термодинамічний потенціал в змінних канонічного ансамблю:

$$\begin{aligned} F &= F(T, V, N) = E - ST, \\ dF &= -S dT - p dV + \mu dN. \end{aligned}$$

І нарешті, *великий термодинамічний потенціал* Ω – термодинамічний потенціал в змінних великого канонічного ансамблю:

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = -pV, \\ d\Omega &= -S dT - p dV - N d\mu. \end{aligned}$$

Іноді використовується *ентальпія* H (теплова функція): $dH = T dS + V dp$. Вибір того чи іншого термодинамічного потенціалу визначається або обраними змінними, або умовами проведення експерименту.

Майже всі вживані термодинамічні величини (крім числа частинок) умовно ділять на три категорії: термодинамічні енергії (E , F , Φ , μ , Ω тощо), термодинамічні величини першого порядку – похідні від

них (T, S, A, a) , і другого порядку – другі похідні. Серед термодинамічних величин другого порядку основною є *теплоємність*:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = T \frac{dS}{dT},$$

точніше їх є багато: $C_x = T(\partial S/\partial T)_x$, причому за умовчанням $C_x \equiv C_{x,N}$. Відмітимо деякі важливі співвідношення для теплоємності:

$$C_A = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_A, \quad C_a = \left(\frac{\partial(E - aA)}{\partial T} \right)_a, \quad C_a - C_A = -T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T^{-1},$$

які залишаються в силі і для $a = \mu$, $A = N$. Також згадаємо *коефіцієнт теплового розширення* α і *стисливість* κ :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S.$$

Термодинамічні потенціали не є експериментально вимірюваними величинами. Мінімальним набором експериментально вимірюваних величин, який повністю визначає термодинамічну систему є *рівняння стану* $a = a(T, A)$ для всіх зовнішніх параметрів і *калоричне рівняння* $C_A = C_A(T, A_0)$ – залежність теплоємності від температури при фіксованих зовнішніх параметрах. Тоді ентропія і теплоємність відновлюються за формулами:

$$S(T, A) = \int_0^T \frac{C_A(T', A_0)}{T'} dT' + \int_{A_0}^A \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A dA', \quad (2.4)$$

$$C_A(T, A) = C_A(T, A_0) + \int_{A_0}^A T \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_A dA', \quad (2.5)$$

вільна ж енергія відновлюється безпосереднім інтегруванням ентропії і узагальнених сил.

2.2. Реальні термодинамічні системи

Найпростішою моделлю термодинамічної системи є *класичний ідеальний газ*, який визначається рівняннями $p = nT$, $C_V = C_V(T)$ (не залежить від об'єму), де $n = N/V$ – *концентрація*. Звідси неважко одержати його вільну енергію: $F = NT \ln \frac{n}{f(T)}$, де f визначається з рівняння $C_V(T) = NT(T \ln f(T))''$. Останнє рівняння має дві сталі інтегрування: нуль відлік енергії і константу адитивної невизначеності ентропії, яка входить мультиплікативно у f і не може бути усунена, оскільки третій закон термодинаміки для класичних систем не діє. Внутрішня енергія ідеального газу $E = NT^2 (\ln f(T))'$, природно, не містить константи невизначеності ентропії. Наприклад, для ідеального одноатомного газу $f(T) \sim T^{3/2}$.

Реальний газ відрізняється від ідеального рівнянням стану, його ж теплоємність $C_V(T, V)$ повинна, очевидно, прямувати до теплоємності ідеального газу при $V \rightarrow \infty$, тому (2.5) запишеться у вигляді

$$C_V(T, V) - C_V^{\text{ideal}}(T) = - \int_V^\infty T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV' \equiv - \int_0^n \frac{NT}{n'^2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{n'} dn'.$$

На практиці використовуються емпіричні рівняння стану реальних газів, параметри яких визначаються відповідністю експериментальним даним. В найпростішому випадку це двопараметричні рівняння, оскільки тоді параметри визначаються критичними значеннями T_c , n_c і p_c . Серед них найживанішими є такі⁵:

ван дер Ваальса (van der Waals)	$p = \frac{nT}{1 - bn} - an^2,$
Дітерічі (Dieterici)	$p = \frac{nT}{1 - bn} \exp\left(-\frac{an}{T}\right),$
Бертело (Berthelot)	$p = \frac{nT}{1 - bn} - a \frac{n^2}{T},$
Редліха–Квонга (Redlich–Kwong)	$p = \frac{nT}{1 - bn} - \frac{an^2}{(1 + bn)\sqrt{T}},$

⁵https://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas

останнє з яких дає переважно найкращу апроксимацію. Параметри b і a описують ефекти короткодіючої і далекодіючої взаємодій, відповідно ($b > 0$ для відштовхування, $a > 0$ для притягання). Молекули (атоми) реальних газів у звичайних умовах завжди сильно відштовхуються на малих відстанях і слабо притягаються на великих, тому a і b – додатні. *Критична точка* газу визначається умовами $(\partial p/\partial V)_T = 0$ і $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$. Рівняння стану, записане в одиницях T_c , n_c і p_c , називається *приведеним*. Як показує досвід, приведені рівняння стану реальних газів майже універсальні, звідси й висока ефективність емпіричних рівнянь.

Для твердих тіл часто використовується *наближення Мі-Грюнейзена* (Mie–Grüneisen), в якому вважають коефіцієнт Грюнейзена γ незалежним від температури:

$$\gamma = V \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_V \equiv \frac{\alpha_p V}{\kappa_T C_V} = \text{const}(T), \quad (2.6)$$

що дає рівняння стану:

$$p(V, T) - p(V, 0) = \frac{\gamma}{V} [E(V, T) - E(V, 0)].$$

В дужках правої частини стоїть теплова енергія твердого тіла, що включає енергію фононів, необ'ємної деформації і термічних дефектів. Для апроксимації механічної енергії $E(V, 0)$ використовуються квазілінійність залежності стисливості від тиску:

$$K(p) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=0} = K_0 + K'_0 p + \frac{1}{2} K''_0 p^2 + \dots$$

Зокрема в лінійному наближенні одержимо рівняння стану Мурнагана (Murnaghan):

$$p(V, 0) = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-K'_0} - 1 \right], \quad (2.7)$$

де V_0 – рівноважний об'єм при нульовому тиску. В загальному випадку енергія $E(V, 0)$ розкладається в околі V_0 наступним чином:

$$\frac{E(V, 0) - E(V_0, 0)}{K_0 V_0} = \frac{\delta^2}{2} - (K'_0 + 1) \frac{\delta^3}{6} + [K_0 K''_0 + (K'_0 + 1)(K'_0 + 2)] \frac{\delta^4}{24} + \dots, \quad \delta = \frac{V - V_0}{V_0}.$$

Для рідин немає універсальних емпіричних рівнянь стану.

2.3. Інші питання рівноважної термодинаміки

При практичному розв'язуванні задач термодинаміки виникає потреба проводити заміни змінних в диференціальних виразах. При цьому при заміні $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{u}$ використовується формула:

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = \sum_j \frac{\partial F}{\partial u_j} \left(\hat{j}^{-1} \right)_{ji}, \quad \text{де } \hat{j}_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial u_j}.$$

Зокрема, для двох змінних $(x, y) \rightarrow (u, v)$ маємо:

$$J = \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u - \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_v,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{J} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \right].$$

Оптимальним варіантом є послідовна заміна по одній змінній за один раз, в цьому випадку, якщо $(x, y) \rightarrow (u, y)$, то

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_y^{-1},$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_u - \left(\frac{\partial F}{\partial u} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_u \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_y^{-1}.$$

Наведені формули дають ряд корисних співвідношень між термодинамічними величинами:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

Ще одну серію співвідношень дає умова повного диференціалу для кожного з термодинамічних потенціалів (*співвідношення Максвелла*). Наприклад з диференціалу енергії матимемо тотожність $(\partial T/\partial A)_S = -(\partial a/\partial S)_A$.

Предметом рівноважної термодинаміки є й так звані квазірівноважні процеси: достатньо повільні процеси, при яких систему в кожний момент часу можна вважати рівноважною. Для цього, очевидно, треба щоб швидкість зміни кожної термодинамічної величини була мала порівняно зі швидкістю її релаксації: $x/\dot{x} \gg \tau_x^{\text{relax}}$. Зрозуміло, квазірівноважні процеси оборотні. Приклади процесів: адіабатичний ($\delta Q = 0 \implies S = \text{const}$), ізотермічний ($T = \text{const}$), ізохорний ($V = \text{const}$), ізобарний ($p = \text{const}$), політропний ($C = \text{const}$).

Гетерогенні системи. Розчини (109, 110, 120). Фазова рівновага (108, 113, 115, 116). Хімічні реакції (114, 117, 118, 119).

Для речовини у зовнішньому (механічному) полі μ замінюємо на $\mu + U$, де U – потенціальна енергія частинки в цьому полі. Для речовини у електричному і магнітному полях в диференціал енергії додаємо енергію цих полів:

$$\frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d(\mathbf{V}\mathbf{D}) + \frac{1}{4\pi} (\mathbf{V}\mathbf{H}) d\mathbf{B}.$$

Зручніше від цієї енергії віднімати енергію поля, яке б існувало у відсутності речовини: $(E_0^2 + B_0^2)/8\pi$, в результаті одержимо

$$-\mathcal{P} d\mathbf{E}_0 - \mathcal{M} d\mathbf{B}_0,$$

де \mathcal{P} і \mathcal{M} – електричний і магнітний дипольні моменти речовини, а E_0 і B_0 не залежать від наявності речовини.

§3. Нерівноважна термодинаміка

3.1. Закон зростання ентропії

Найбільш загальна форма основної термодинамічної нерівності така:

$$T dS \geq \delta Q = dE + p dV + \sum a dA - \mu dN. \quad (3.1)$$

Слід зауважити, що в нерівноважній системі температура, тиск, хімічний потенціал і, особливо, ентропія є погано визначеними величинами, тому вказану нерівність треба розуміти, як різницю між двома рівноважними станами, переведеними один в другий нерівноважним шляхом.

З нерівності (3.1) випливає закон зростання ентропії в адіабатично ізольованій системі. В канонічному ансамблі він замінюється законом спадання вільної енергії:

$$dF \leq -S dT - p dV + \mu dN.$$

3.2. Нерівноважні процеси

Нерівноважні процеси бувають оборотними або необоротними. Оборотні процеси завжди можна провести квазірівноважно. Слід акуратно користуватися цими поняттями, оскільки, наприклад, в процесі Джоуля–Томсона обидві підсистеми квазірівноважні, але в цілому процес необоротний, оскільки система в цілому нерівноважна за рахунок нерівноважності газу в пористій перегородці. Крім того, наприклад, адіабатичне розширення газу можна здійснити як квазірівноважно, так і нерівноважно, кінцевий стан буде однаковий. Останній факт часто використовується для кількісного опису процесу. Наприклад, при адіабатичному розширенні газу $Q = 0$ і $\mathcal{A} = 0$, тобто в такому процесі сталою є внутрішня енергія E .

Зупинимося детальніше на *процесі Джоуля–Томсона*, в якому адіабатично ізольований газ перекачується через малий отвір (пористу перегородку) під впливом різниці тисків [5, с. 72]. Перекачування достатньо повільне, щоб по обидва боки газ був квазірівноважний, а тиск постійний. Тоді $\mathcal{A} = p_2 V_2 - p_1 V_1$,

а оскільки $Q = 0$, то в такому процесі сталою є ентальпія H , причому з урахуванням квазірівноважності підсистем ця властивість є локальною, тобто можна сказати, що газ перекачується незалежними порціями. Зміна температури газу при прокачуванні знаходиться з рівняння $H[S(T_1, p_1), p_1] = H[S(T_2, p_2), p_2]$. Диференціальний ефект цієї зміни визначається похідною

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1} + V \right].$$

Температура, при якій похідна змінює знак, називається температурою інверсії. На практиці процес Джоуля–Томсона використовується для охолодження газів. З точки зору мікроскопічної теорії ефект полягає в гальмуванні чи прискоренні частинок, які проходять через отвір (перегородку), за рахунок міжчастинкових сил: для ідеального газу ефект зміни температури відсутній, для газу з притяганням між частинками температура, очевидно, понижується.

3.3. Термодинамічна теорія флуктуацій

Методами термодинаміки можна описати флуктуації термодинамічних, тобто макроскопічних по своїй природі величин. Останнє означає, що в межах термодинаміки можна описати лише макроскопічні у просторі й часі флуктуації. Як буде видно нижче, для такого типу флуктуацій відносна дисперсія спадає обернено пропорційно до розмірів системи. Мікроскопічні флуктуації залишаються за межами термодинамічного опису.

Оскільки флуктуації описують відхилення системи від рівноважного стану, потрібно визначити самі термодинамічні величини в нерівноважному стані. Величини (E, A, N) чітко визначені в будь-який момент часу для будь-якої частини системи. Решта величин таких, як T, S, a, μ , визначені лише за умови настання локальної термодинамічної рівноваги. В цьому випадку їх значення можна знайти за їх відомою функцією уже згаданих (E, A, N) , визначеною в стані рівноваги.

Основою для кількісного опису флуктуацій є аксіоматично задана формула імовірності відхилення термодинамічних величин від їх рівноважних значень:

$$w \propto \exp\left(\Delta S - \frac{\Delta Q}{T}\right), \quad (3.2)$$

де під ΔS треба розуміти зміну функції $S(E, A, N)$, визначеної в стані рівноваги, $\Delta Q = \Delta E + \sum a \Delta A - \mu \Delta N$, а величини T, a і μ слід брати в стані рівноваги. Виходячи з основної термодинамічної нерівності $\Delta S \geq \Delta Q/T$ і враховуючи, що при рівноважних процесах $\Delta S^{\text{eq}} = \Delta Q/T$, величину $\Delta S - \Delta Q/T$ природно інтерпретувати як нерівноважну складову зміни ентропії.

Розписавши ΔE до квадратичних доданків включно, формулу (3.2) можна привести до вигляду

$$w \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\Delta S \Delta T - \sum \Delta a \Delta A + \Delta \mu \Delta N}{T}\right) \quad (3.3)$$

— це основна термодинамічна формула флуктуацій. Вона дійсна лише для малих відхилень — флуктуацій, при великих відхиленнях треба звертатися до формули (3.2). Формула (3.3) в певному розумінні формальна, оскільки при її використанні слід додатково враховувати специфічні для конкретного експерименту обмеження на термодинамічні величини так, що в чистому вигляді формула (3.3) ніколи не використовується. Розберемо дві типові ситуації на прикладі газу (тобто $A \equiv V$). Додамо, що при обчисленнях за формулою (3.3) за незалежні змінні зручно вибирати некорельовані величини.

Флуктуації локальних термодинамічних величин універсальні, оскільки вони не залежать від умов, у яких перебуває вся система в цілому. Виділимо локальну підсистему, обмеживши її умовно деяким фіксованим об'ємом V . Тоді $V = \text{const}$ і формула (3.3) в змінних (T, V, N) набуде вигляду

$$w \propto \exp\left(-\frac{1}{2T} \left[\frac{C_V}{T} \Delta T^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N^2 \right]\right). \quad (3.4)$$

Таким чином флуктуації температури і числа частинок некорельовані і даються виразами

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{T^2}{C_V}, \quad (3.5)$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \equiv -T \frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3.6)$$

Остання тотожність доводить очікуваний факт, що флуктуації концентрації не залежать від того, чи розглядаємо ми флуктуації числа частинок, фіксуючи об'єм, чи флуктуації об'єму фіксованої кількості частинок, оскільки в останньому випадку за формулою (3.8)

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3.7)$$

Флуктуації термодинамічних величин системи в цілому визначаються умовами, в яких вона перебуває. Наприклад, для газу в термостаті під поршнем $N = \text{const}$, а температура і тиск системи флуктують (фіксованими є температура термостату і тиск поршня). Тоді в змінних (T, V, N) формула (3.3) набуде вигляду

$$w \propto \exp \left(-\frac{1}{2T} \left[\frac{C_V}{T} \Delta T^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 \right] \right). \quad (3.8)$$

Бачимо, що флуктуації температури і об'єму некорельовані і даються виразами (3.5) і (3.7). Для цієї ж системи, але адіабатично ізольованої, виникає додаткова умова $E = \text{const}$. В цьому випадку у формулі (3.8) ΔT замінюємо на $(\partial T / \partial V)_E \Delta V$ і після спрощень одержимо

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \frac{T}{-\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + \frac{T}{C_V} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T} \right]^2} \leq -T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3.9)$$

З умови стійкості термодинамічної системи відносно флуктуацій впливає ряд нерівностей, основними з яких є: $C_p > C_V > 0$ і $\kappa_T > \kappa_S > 0$.

Розділ II

Принципи статистичної фізики

§4. Обґрунтування статистичної фізики

4.1. Ергодичність

Потік (динамічна система з неперервним часом) на фазовому просторі X – це однопараметрична група перетворень цього простору, $T_t : X \rightarrow X$, $t \in \mathbb{R}$, тобто виконуються умови: 1) $T_0 = 1$, 2) $T_{t+s} = T_t T_s$. Якщо в означенні потоку \mathbb{R} замінити на \mathbb{Z} , то отримана динамічна система з дискретним часом називається *каскадом*.

Динамічну систему T на фазовому просторі X з інваріантною мірою μ (тобто $\mu(T_t A) = \mu(A)$) називають *вимірною* відносно μ , вимагаючи при цьому, щоб відображення $X \times \mathbb{R} \rightarrow X$ було вимірним відносно прямого добутку міри μ і лебегівської міри на \mathbb{R} .

Вимірна динамічна система T на (X, μ) називається *ергодичною*, якщо не існує вимірних інваріантних множин, відмінних від усього X , тобто будь-яка інваріантна відносно T множина має міру нуль або з точністю до множини міри нуль співпадає з X . В цьому випадку кажуть, що міра μ ергодична (метрично нерозкладна, метрично транзитивна).

Для будь-якої функції f на X під *середнім по часу* розуміємо величину

$$\bar{f}(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(T_\tau x) d\tau$$

(позначаємо рискою зверху), а під *середнім по простору* – величину

$$\langle f \rangle \equiv \frac{1}{\mu(X)} \int_X f(x) d\mu(x)$$

(позначаємо трикутними дужками).

Має місце *ергодична теорема Біркгофа* (pointwise, індивідуальна): якщо T_t – вимірний потік на фазовому просторі X із σ -скінченною мірою μ (тобто існує зліченне покриття цього простору вимірними множинами), то для будь-якої сумовної функції f (тобто $f \in L_1(X, \mu)$) майже всюди існує її середнє по часу \bar{f} , причому \bar{f} також сумовна. Якщо до того ж міра μ скінченна (тобто $\mu(X) < \infty$), то $\langle \bar{f} \rangle = \langle f \rangle$. Якщо ж динамічна система ергодична, то $\bar{f}(x)$ не залежить від x , і у випадку скінченної міри одержуємо рівність середніх по часу і по простору: $\bar{f} = \langle f \rangle$. Фактично \bar{f} є проекцією f на підпростір інваріантних функцій¹. Тому для неергодичних систем рівність середніх по часу і по простору виконується для кожної вимірної інваріантної множини, при цьому інваріантною мірою на цій множині є звуження міри μ на неї.

Зауважимо, що відома теорема Пуанкаре стверджує, що динамічна система на фазовому просторі зі скінченною інваріантною мірою нескінченну кількість разів проходить через деяку множину A з відносним часом перебування $\bar{1}_A$. Для ергодичної ж системи цей час не залежить від початкової точки і дорівнює, очевидно, $\mu(A)/\mu(X)$.

¹Очевидно, всяка інваріантна функція взаємно-однозначно пов'язана із системою інваріантних множин, які є поверхнями рівня даної функції

4.2. Вивід мікроканонічного розподілу

В класичній механіці фазовим простором є звичайний евклідів простір координат і імпульсів, а параметризовані часом розв'язки рівняння Гамільтона ізольованої системи утворюють вимірний потік відносно міри Лебега, що доводиться теоремою Ліувіля про збереження фазового об'єму (якщо система неізолювана, точніше якщо гамільтоніан залежить явно від часу, то $T_{t+s} \neq T_t T_s$ і не зберігається фазовий об'єм). Отже, на кожній зв'язній компоненті поверхні рівня всіх інтегралів руху (принаймні енергія є інтегралом руху) система буде ергодичною. Звужуючи міру Лебега на поверхню рівня енергії і інших інтегралів руху $I_i(p, q) = c_i$, з точністю до нормування одержимо мікроканонічний розподіл:

$$\rho(p, q) = \delta(E - H(p, q)) \prod_i \delta(c_i - I_i(p, q)).$$

Він змістовний лише за умови скінченності поверхні постійної енергії (нормованості ρ), яка по суті зводиться до умови збіжності інтегралу

$$\int_{H(p, q) \leq E} dpdq. \quad (4.1)$$

Тоді середні по часу будуть рівні середнім по фазовому простору чи те ж саме, що по початковим умовам (кажуть *по ансамблю*). Слід відмітити, що збіжність (4.1) є умовою стабільності потенціалу. Якщо вона не виконується – система колапсує. Крім того, для збіжності (4.1) у більшості випадків необхідний скінченний об'єм системи, це й природно, оскільки без резервуара частинки просто розбігаються на нескінченність. Якщо форма резервуара неправильна, то залишається лише один інтеграл руху – енергія, саме цей випадок і реалізується на практиці майже завжди.

Для мікроскопічних систем мікроканонічний розподіл хоча й застосовний, проте малозмістовний, оскільки час самоусереднення значно перевищує характерні часи динаміки системи і статистичні властивості не проявляються, термодинамічні величини не визначені, немає необоротності.

Для деяких систем поверхня рівня енергії незв'язна. В цьому випадку зв'язні компоненти являють собою різні стани системи, які називаються *фазами*. Такі системи вивчаються в теорії фазових переходів.

Відмітимо ще формулу

$$\int \delta(E - H(p, q)) dpdq = \int_{H(p, q) = E} \frac{d\sigma(p, q)}{|\nabla H(p, q)|}.$$

У квантовій механіці в представленні Гейзенберга фазовим простором є конфігураційний простір X , так що гільбертів простір $\mathcal{H} = L_2(X, \mu)$ (умовно кажучи, міра це квадрат хвильової функції). Потік задається формулою: $U_t h(x) = h(T_t x)$, де $U_t = \exp(-iHt/\hbar)$, вимірність еквівалентна унітарності U_t . З теореми Біркгофа в цьому випадку можна вивести ергодичну теорему Неймана (mean, статистична): якщо U_t – неперервна однопараметрична група унітарних перетворень гільбертового простору \mathcal{H} , то для будь-якого $h \in \mathcal{H}$ існує границя (за збіжністю по нормі)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t U_\tau h d\tau = \bar{h},$$

причому \bar{h} – ортогональна проекція h на простір інваріантних елементів.....

4.3. Перемішування

Ергодична теорема стверджує, що мікроканонічний розподіл справджується для будь-якої стабільної механічної системи. З точки зору потреб рівноважної статистичної фізики на цьому можна було б зупинитися. Проте досвід свідчить, що всі реальні макроскопічні і меншою мірою мікроскопічні системи мають дві важливі риси поза ергодичністю: необоротність і самоусереднення (в ергодичній теоремі нам треба усереднювати на великих проміжках часу). Це є в системах з *перемішуванням*. Просто ергодичні системи регулярно квазіперіодично заповнюють фазовий простір (як у прямокутному більярді), а системи з перемішуванням – хаотично (як у розсіюючих більярдах або у прямокутному більярді з двома частинками, які непружно розсіюються одна на одній).

Вимірна динамічна система T на (X, μ) зі скінченною мірою має властивість *перемішування*, якщо для будь-яких двох множин A і B

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mu(T_t^{-1}A \cap B) = \frac{\mu(A)}{\mu(X)}\mu(B).$$

Властивість самоусереднення випливає з наступної леми: якщо T – потік з перемішуванням, то для будь-якої множини ненульової міри A

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle f(T_t A) \rangle_A = \langle f \rangle_X.$$

Це означає, що замість усереднення по часу можна використовувати усереднення по будь-якому як завгодно малому об'єму фазового простору. Очевидно, часи на яких проявляється самоусереднення тим менший, чим більше A , тобто чим більша система, оскільки кожен частинку можна розглядати як нового представника ансамблю.

Ця ж властивість призводить до розщеплення часових кореляцій, яке полягає в тому, що для потоку з перемішуванням $\forall f, g \in L_2(X, \mu)$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle f(T_t x)g(x) \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle,$$

в той час як для ергодичного потоку треба усереднювати по часу:

$$\overline{\langle f(T_t x)g(x) \rangle} = \langle f \rangle \langle g \rangle.$$

Додамо, що система має властивість *слабкого перемішування*, якщо

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{[\langle f(T_t x)g(x) \rangle - \langle f \rangle \langle g \rangle]^2} = 0.$$

Необоротність прямування до рівноважного стану випливає з наступної леми про забування початкового розподілу: якщо T – потік з перемішуванням відносно міри μ , то для будь-якої іншої міри ν , яка має щільність відносно μ , $\nu_t \rightarrow \mu$, при $t \rightarrow \infty$, де $\nu_t(A) = \nu(T_{-t}A)$.

4.4. Вивід канонічного розподілу

Канонічний розподіл для класичної системи в термостаті одержується з мікросканонічного для системи $H_{\text{whole}} = H + H_{\text{T}} + H_{\text{int}}$, де в гамільтоніані виділено окремо гамільтоніан розглядуваної підсистеми, термостату і взаємодії між ними. Позначимо через (p, q) і (P, Q) координати підсистеми і термостату, відповідно. Конкретизуємо термостат: нехай це буде слабозв'язаний газ, а гамільтоніан взаємодії з підсистемою не залежить від імпульсів термостату, тобто

$$H_{\text{T}} = K_{\text{T}} + U_{\text{T}}, \quad K_{\text{T}} = \sum_{i=1}^{3N_{\text{T}}} \frac{P_i^2}{2m}, \quad H_{\text{int}} = H_{\text{int}}(p, q, Q).$$

Функція розподілу підсистеми, очевидно, одержується усередненням мікросканонічного розподілу всієї системи по координатам термостату:

$$\begin{aligned} \rho(p, q) &= c \int \int \delta(E - H_{\text{whole}}) dP dQ = c \int \int \int \delta(E - H - H_{\text{int}} - U_{\text{T}} - E') \delta(E' - K_{\text{T}}) dP dQ dE' \\ &= c \int \int \delta(E - H - H_{\text{int}} - U_{\text{T}} - E') dQ dE' \int \delta(E' - K_{\text{T}}) dP \\ &= c' \int \int \delta(E - H - H_{\text{int}} - U_{\text{T}} - E') E'^{\frac{3N_{\text{T}}}{2}-1} dQ dE' \\ &= c' \int (E - H - H_{\text{int}} - U_{\text{T}})^{\frac{3N_{\text{T}}}{2}-1} dQ = c' \int \left(1 - \frac{H + H_{\text{int}}}{E - U_{\text{T}}}\right)^{\frac{3N_{\text{T}}}{2}-1} (E - U_{\text{T}})^{\frac{3N_{\text{T}}}{2}-1} dQ. \end{aligned}$$

Тепер переходимо до термодинамічної границі в термостаті:

$$N_{\text{T}} \rightarrow \infty, \quad \frac{E - \langle U_{\text{T}} \rangle_Q}{N_{\text{T}}} \equiv \frac{\langle K_{\text{T}} \rangle_Q}{N_{\text{T}}} \equiv \frac{3}{2}T = \text{const}, \quad \langle H_{\text{int}} \rangle_Q = \text{const},$$

врахувавши при цьому, що область інтегрування зосереджена при $U_T \approx \langle U_T \rangle_Q$. В результаті одержимо класичний канонічний розподіл:

$$\rho(p, q) = c'' \exp\left(-\frac{H + \langle H_{\text{int}} \rangle_Q}{T}\right).$$

Частину ефективного гамільтоніану $\langle H_{\text{int}} \rangle_Q$ можна розглядати як зовнішнє поле, або ж самого початку можна було знехтувати величиною енергії взаємодії (але не самим фактом взаємодії, інакше мікроканонічний розподіл матиме два інтеграли), поклавши $H_{\text{int}} = 0$.

Канонічний розподіл на відміну від мікроканонічного змістовний і для мікроскопічних систем, за умови, що $H_{\text{int}} \ll H$, тобто можна виділити підсистему з термостату. Час усереднення в такій системі порівнянний з характерними часами динаміки підсистеми.

§5. Принципи статистичної фізики

5.1. Рівноважні розподіли

Важливими в статистичній фізиці поняттями є загальне число станів $\Gamma(E)$ і *густина станів* $g(E)$ (кратність виродження у квантовому випадку), які обчислюються за формулами:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \sum_{\{n\}: E_n \leq E} 1, & g(E) &= \sum_{\{n\}: E_n = E} 1, \\ \Gamma(E) &= \int_{H(p,q) \leq E} d\Gamma \equiv \int \theta(E - H(p, q)) d\Gamma, & g(E) &= \frac{d\Gamma(E)}{dE} \equiv \int \delta(E - H(p, q)) d\Gamma, \end{aligned}$$

де $d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}$ – абсолютний елемент фазового об'єму, s – число ступенів вільності, n – головне квантове число, $\{n\}$ – сукупність всіх квантових чисел з даним n , останні ми позначатимемо грецькими літерами.

Перехід від квантової суми до класичного інтегралу здійснюється з використанням густини станів за формулою

$$\sum_n f(E_n) \rightarrow \int f(E)g(E) dE. \quad (5.1)$$

Якщо функцію $g(E)$ в явному вигляді неможливо обчислити, то замість (5.1) зручно користуватися еквівалентною формулою

$$\int f(E)g(E) dE = \int f(H(p, q)) d\Gamma. \quad (5.2)$$

Основними рівноважними розподілами є наступні три:

1. *Мікроканонічний розподіл* для ізольованої системи із заданими $\{E, V, a, N\}$:

$$\begin{aligned} \rho_{(n\nu)(m\mu)} &= \frac{1}{g_{n_0}} \delta_{nm} \delta_{\nu\mu}, \text{ причому } E = E_{n_0}, \\ \rho(p, q) &= \frac{1}{g(E)} \delta(E - H(p, q)). \end{aligned}$$

Термодинамічний потенціал мікроканонічного ансамблю $S = \ln \Gamma$.

2. *Канонічний розподіл* для системи в термостаті із заданими $\{T, V, a, N\}$:

$$\begin{aligned} \rho_{(n\nu)(m\mu)} &= \frac{1}{Z} \delta_{nm} \delta_{\nu\mu} e^{-\beta E_n}, \quad Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} = \sum_n g_n e^{-\beta E_n}, \\ \rho(p, q) &= \frac{1}{Z} e^{-\beta H(p, q)}, \quad Z = \int e^{-\beta H(p, q)} d\Gamma = \int g(E) e^{-\beta E} dE, \quad g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{b-i\infty}^{b+i\infty} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta, \end{aligned}$$

де $\beta = 1/T$ – обернена температура, Z – статистична сума (інтеграл). Термодинамічний потенціал канонічного ансамблю $F = -T \ln Z$. Формули для обчислення основних термодинамічних величин:

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad C = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

3. Великий канонічний розподіл для системи в тепловому і частинковому термостаті із заданими $\{T, V, a, \mu\}$:

$$\rho_{(n\nu)(m\mu)}^N = \frac{1}{\Xi} \delta_{nm} \delta_{\nu\mu} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N}, \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(N) \xi^N,$$

$$\rho^N(p, q) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta H(p, q) + \beta \mu N}, \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\beta H(p, q) + \beta \mu N} d\Gamma, \quad Z(N) = \frac{1}{N!} \left. \frac{\partial^N \Xi}{\partial \xi^N} \right|_{\xi=0},$$

де $\xi = e^{\beta \mu}$ – активність (fugacity), Ξ – велика статистична сума. Великий термодинамічний потенціал $\Omega = -T \ln \Xi$. Формули для обчислення основних термодинамічних величин:

$$N = T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}, \quad E = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu N, \quad C = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2}.$$

Інші розподіли будуються аналогічним чином: якщо ізольована система має адитивний інтеграл I , то в узагальненому термостаті розподіл має вигляд $\rho \sim \exp(-\beta E + \eta I)$, де η – “потенціал” величини I . В термодинамічній границі всі розподіли стають еквівалентними.

Маючи розподіл, середні обчислюються за формулою:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(A\rho) = \sum_{n\nu m\mu} A_{(m\mu)(n\nu)} \rho_{(n\nu)(m\mu)} = \sum_n \rho_{n\nu, n\nu} \sum_{\nu} A_{n\nu, n\nu} = \int A(p, q) \rho(p, q) d\Gamma,$$

де враховано діагональність матриці густини.

В статистичній фізиці розкривається смисл внутрішньої енергії як середньої механічної енергії частинок і ентропії як величини $S = -\langle \ln \rho \rangle$.

Рівноважні розподіли можна одержати з *принципу максимуму ентропії Больцмана* $S = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n$, за умови нормування $\sum_n \rho_n = 1$ і, можливо, додаткових умов. Зокрема, мікроканонічний розподіл одержується без додаткових умов. Канонічний розподіл одержується при додатковій умові $\sum_n \rho_n E_n = E$, при цьому функція Лагранжа, що виникає при взятті умовного екстремуму,

$$-\sum_n \rho_n \ln \rho_n + \lambda \left(\sum_n \rho_n - 1 \right) + \beta \sum_n \rho_n E_n,$$

відповідає вільній енергії, тобто дорівнює $-F/T$, а множник Лагранжа β виявляється оберненою температурою.

5.2. Принцип тотожності частинок. Парадокс Гіббса

Принцип тотожності частинок стверджує, що якщо переставити в якийсь момент часу дві однакові частинки місцями, то ми отримаємо фізично еквівалентний, тобто принципово нерозрізнений стан, а отже спостережувані повинні бути інваріантними відносно такої заміни. В класичній механіці це виконується автоматично для рівнянь Ньютона. В квантовій механіці допускається поява фазового множника $\psi(x_2, x_1) = e^{i\alpha} \psi(x_1, x_2)$, який, в силу того, що $(e^{i\alpha})^2 = 1$, може приймати лише два значення: $e^{i\alpha} = \pm 1$, для бозонів і ферміонів відповідно.

Коли говорять, що в класичній механіці частинки розрізненні (насправді ж вони тотожні), то мають на увазі, що можна умовно промаркувати кожну частинку, прослідкувати за її траєкторією і сказати, яка саме частинка опинилася в даній точці в даний момент часу. В цьому смислі в квантовій механіці частинки також розрізненні, але частково – лише з певною імовірністю ми можемо сказати, де яка промаркована частинка.

В класичній статистичній фізиці принцип тотожності частинок вимагає ділити статистичну суму на $N!$ в тому випадку, коли частинки обіймають спільний конфігураційний простір (наприклад, атоми газу проти системи ізольованих осциляторів). Для канонічного і великого канонічного розподілів це неістотно, оскільки $N = \text{const}$. Для великого ж канонічного розподілу цей дільник обов'язковий. Взагалі кажучи, можна умовно розрізнити частинки, але тоді для кожного такого умовного сорту частинок треба вводити свій хімічний потенціал! Більш того, якщо в рамках великого канонічного розподілу всі частинки умовно

вважати різними, то не буде самого термостату частинок! Як приклад корисно розглянути задачу про флуктуацію числа частинок ідеального газу у виділеному об'ємі – там автоматично вискакує дільник $N!$.

Іноді принцип тотожності частинок пов'язують з парадоксом Гіббса. Але це неправильно! Сам по собі парадокс Гіббса полягає у відсутності неперервного переходу від змішування однакових газів до змішування різних газів. Зокрема, якщо забрати перегородку між двома ідентичними половинами посудини з газом, то ентропія, очевидно, не зміниться, але якщо вважати їх різними, то $\Delta S = 2N \ln 2$, де N число частинок в окремій половині. Парадокс усувається, якщо врахувати, що сама ентропія не є спостережуваною величиною, тому як ми означимо систему, таку ентропію й одержимо, експериментально величина $\Delta S = 2N \ln 2$ невимірювана – сама ентропія визначена з точністю до адитивної постійної незалежної від температури і об'єму.

Розділ III

Моделі без взаємодії

§6. Ансамбль конфігураційно ізольованих систем

Під ансамблем конфігураційно ізольованих систем розуміється сукупність невзаємодіючих систем з відокремленими конфігураційними просторами. В термостаті функція розподілу такої системи розщеплюється в добуток, а отже й $Z = \prod_i Z_i$. Зокрема, якщо системи ідентичні, то $Z = Z_1^N$, тому достатньо розглянути лише одного представника. Термодинаміка в цьому випадку справедлива для системи з будь-якою кількістю частинок.

Найпростішими прикладами є наступні три фундаментальні моделі.

1. *Дворівнева система* з невідродженим основним рівнем $E = 0$ і рівнем $E = \varepsilon$ кратності g в термостаті має такі властивості:

$$Z = 1 + ge^{-\beta\varepsilon}, \quad E = \frac{\varepsilon ge^{-\beta\varepsilon}}{1 + ge^{-\beta\varepsilon}}, \quad C = \frac{(\beta\varepsilon)^2 ge^{-\beta\varepsilon}}{(1 + ge^{-\beta\varepsilon})^2}.$$

Оскільки енергія системи обмежена зверху, теплоємність має максимум при температурі порядку ε , а далі прямує до нуля. Формально при від'ємних температурах заселеність рівнів інверсна – система нерівноважна. Перехід відбувається через точку $T = \infty$.

2. *Осцилятор* з частотою ω має невідроджені рівні енергії

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{Z}_+.$$

В термостаті для одного осцилятора матимемо:

$$Z = \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2T} \right)^{-1}, \quad E = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2T}, \quad C = \left(\frac{\hbar\omega}{2T} / \sinh \frac{\hbar\omega}{2T} \right)^2.$$

Теплоємність зростає до одиниці з ростом температури. Розподіл координат квантового осцилятора такий¹:

$$\rho(x) = \sum_n \rho_{nn} |\psi_n|^2 = \sqrt{\frac{1}{\pi a^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right), \quad \text{де } a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2T}}$$

класична амплітуда осцилятора так, що $\langle x^2 \rangle = a^2/2$.

В мікроканонічному ансамблі:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{N}{2} \right), \quad \Gamma_n = \binom{n+N}{n}, \quad g_n = \binom{n+N-1}{n}.$$

Неважко показати еквівалентність ансамблів у термодинамічній границі $N \rightarrow \infty$ так, що $\frac{2E}{N\hbar\omega} \equiv \varepsilon = \text{const}$. Враховуючи, що

$$\frac{S_{\text{can}}}{N} = \frac{\varepsilon}{2} \ln \frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1} + \frac{1}{2} \ln \frac{\varepsilon^2-1}{4},$$

¹Слід скористатися сумою $\sum_{n=0}^{\infty} H_n^2(\xi) \frac{q^n}{n!} = \frac{1}{\sqrt{1-4q^2}} \exp\left(\frac{4q\xi^2}{1+2q}\right)$.

одержимо при $N \rightarrow \infty$

$$\frac{S_{\text{can}} - S_{\text{microcan}}}{N} \sim \frac{1}{2N} \ln \left(2\pi \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} N \right) \rightarrow 0.$$

У класичному випадку маємо:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad Z = \frac{T}{\hbar\omega}, \quad \Gamma = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N.$$

3. *Дзига* характеризується трьома моментами інерції $I_{1,2,3}$. В загальному випадку $I_1 \neq I_2 \neq I_3$ система має два інтеграли руху: $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ і $L_z = \hbar m$. Кожному l відповідає $2l+1$ рівнів, кожен з яких $(2l+1)$ -кратно вироджений по L_z . Для аксіально симетричної дзиги додається ще один інтеграл руху проєкції моменту імпульсу на вісь симетрії тензора моменту інерції $L_\zeta = \hbar\mu$, а спектр стає додатково виродженим по модулю μ . Нарешті, у випадку сферично симетричної дзиги спектр повністю вироджений по μ . Можливий також граничний випадок $I_3 = 0$, який відповідає моделі *ротатора*. Підсумовуючи, матимемо

$$\begin{aligned} I_1 \neq I_2 \neq I_3 & \quad Z = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l (2l+1) \exp \left[-\frac{E_{l\mu}}{T} \right], \\ I_{\perp} = I_1 = I_2 \neq I_3 = I_{\parallel} & \quad Z = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l (2l+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_{\perp} T} - \frac{\hbar^2 \mu^2}{2T} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) \right], \\ I_1 = I_2 = I_3 = I & \quad Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)^2 \exp \left[-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IT} \right], \\ I = I_1 = I_2, \quad I_3 = 0 & \quad Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IT} \right]. \end{aligned}$$

Особливістю теплоємності дзиги (і ротатора) є її немонотонна залежність від температури.

В класичному випадку гамільтоніан дзиги має вигляд $H = \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} p_i p_j$, де індекси пробігають множини кутів Ейлера $\{\phi, \theta, \psi\}$, $\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{A}^{\top} \mathbf{I} \mathbf{A}$, \mathbf{I} – тензор моменту інерції, а матриця \mathbf{A} зв'язує кутові швидкості у системі координат дзиги з похідними кутів Ейлера: $\omega_i = \sum_j A_{ij} \dot{\alpha}_j$, і має наступний вигляд:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ \sin \theta \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Тоді

$$Z = \int \frac{\sqrt{\det(2\pi\mathbf{T}^{-1})}}{(2\pi\hbar)^3} d\phi d\theta d\psi = \sqrt{\pi} \left(\frac{2\bar{I}T}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

де $\bar{I} = \sqrt[3]{\det \mathbf{I}} = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3}$, звідки $C = 3/2$. Для ротатора

$$H = \frac{1}{2I} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right), \quad Z = \frac{2IT}{\hbar^2}, \quad C = 1.$$

Для класичної дзиги в зовнішньому потенціальному полі розподіл Больцмана одержимо, проінтегрувавши канонічний розподіл по імпульсах і врахувавши, що $\det \mathbf{A} = -\sin \theta$:

$$\rho(\phi, \theta, \psi) = c \exp \left[-\frac{U(\phi, \theta, \psi)}{T} \right] \sin \theta.$$

Як видно, розподіл Больцмана не залежить ні від моменту інерції, ні від орієнтації системи координат дзиги. Те ж саме одержимо і для ротатора.

Фізичним прикладом ізолюваних систем є атоми і молекули ізолювані або в газовій фазі. Для атома ступені вільності це виключно квантові ступені вільності електронної підсистеми. Для двоатомної молекули додаються дві обертальні ступені вільності і одна коливна. Для n -атомної молекули є всього три

обертальні ступені вільності і $3(n-2)$ коливних. Зрозуміло, що розділення на електронні, коливні і обертальні ступені вільності наближене і ґрунтується на різних енергетичних масштабах цих процесів: оптика для електронних переходів, інфрачервоний діапазон для коливних мод і мікрохвилі для обертального спектру. Наприклад, для молекули водню електронні терми мають порядок енергії дисоціації, яка дорівнює 4.5 eV, частота коливань дорівнює 0.55 eV, обертальна постійна $\frac{\hbar^2}{2I} = 7.5$ meV.

Слід мати на увазі, що для частинки в потенціалі, спадаючому на нескінченності, в статистичній сумі необхідно враховувати як дискретний так і неперервний спектри. При цьому для системи з нескінченним дискретним спектром (умовою цього є розбіжність інтегралу $\int_{-\infty}^{\infty} (-U)^{3/2} dV$) статистична сума дискретного спектру розбігається, якщо не врахувати скінченність об'єму. Поправки до власних значень енергії показниково малі, тому ними можна знехтувати. Скінченну ж кількість станів, зумовлену скінченністю об'єму, треба врахувати. При цьому зауважимо, що кількість станів пропорційна $\int_V (-U)^{3/2} dV = o(V)$, оскільки на нескінченності $U \rightarrow 0$, тому термодинамічна границя визначена для таких систем. Це ж стосується і класичного випадку.

§7. Ідеальний класичний газ

Газ – система частинок, відстань між якими значно перевищує їх розміри. В цьому випадку внутрішні ступені вільності кожної частинки і трансляційний рух частинки як цілого відокремлюються:

$$\sum_i H_i^{\text{in}} + H^{\text{tr}},$$

де

$$H^{\text{tr}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i U_i^e + U^{\text{int}},$$

причому під потенціальною енергією частинок у зовнішньому полі і енергією міжчастинкової взаємодії потрібно розуміти усереднені по внутрішнім ступеням вільності величини (нагадаємо, що для парної взаємодії $U^{\text{int}} = \sum_{i<j} \phi_{ij}$). Таким чином, для газу тотожних частинок в термостаті матимемо $Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{in}}^N$.

Газ вважається *класичним*, якщо середня відстань між частинками ($\sqrt{2}n^{-1/3}$ для щільної упаковки) значно перевищує їх довжину хвилі де Бройля ($2\pi\hbar/p$), тобто $n^{-1/3} \gg \hbar/\sqrt{mT}$, наприклад, для повітря в нормальних умовах $\frac{\sqrt{2\pi\hbar n^{-1/3}}}{\sqrt{3mT}} \approx 0.006$. Для класичного газу в термостаті імпульси відокремлюються від координат: $Z_{\text{tr}} = Z_K Z_U$, де

$$Z_K = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}N},$$

причому під величиною m розуміється середня геометрична по всіх ступенях вільності маса. Розподіл по імпульсах (швидкостях) повністю факторизується по ступенях вільності, для окремої ступені вільності має вигляд

$$\rho(v) = \sqrt{\frac{2\pi m}{T}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right)$$

і називається розподілом *Максвелла*.

Газ вважається *ідеальним*, якщо середня енергія взаємодії між частинками набагато менша їх кінетичної енергії. Практичним критерієм є малість величини $B(T)n$, де $B(T)$ – другий віріальний коефіцієнт, наприклад, для повітря в нормальних умовах $|Bn| \approx 0.001$. Для оцінки можна також використовувати величину $n_{\text{gas}}/n_{\text{liq}}$. Для ідеального газу $H = \sum_i H_i$. Для ідеального класичного газу тотожних частинок розподіл координат факторизується по частинках, для окремої частинки він має вигляд

$$\rho(x) = c \exp\left(-\frac{U^e(x)}{T}\right)$$

і називається розподілом *Больцмана*. Оскільки в цьому випадку

$$Z_U = \left[\int \exp\left(-\frac{U^e(x)}{T}\right) dV \right]^N,$$

то

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad \Xi = \exp(\xi Z_1), \quad N = \xi Z_1.$$

Зокрема, якщо зовнішнє поле відсутнє, то $Z_U = V^N$. Хімічний потенціал класичного ідеального газу

$$\mu = U^e + T \ln \frac{n}{Z_1^K Z_1^{\text{in}}},$$

де U^e – середній потенціал зовнішніх сил. Наприклад для повітря в нормальних умовах без врахування внутрішніх ступенів вільності $\mu = -0.39$ eV.

§8. Ідеальний квантовий газ

Для ідеального квантового газу з одночастинковими станами² i за повний набір квантових чисел візьмемо числа заповнення n_i – кількість частинок у стані i . Для ферміонів $n_i = \overline{0,1}$, для бозонів $n_i \in \mathbb{Z}_+$. Тоді $N = \sum_i n_i$, $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$, де ε_i – енергія i -го рівня.

Для ідеального квантового газу звичайну статистичну суму в явному вигляді обчислити неможливо. Зате велика статистична сума береться легко, оскільки у великому канонічному ансамблі розподіл чисел заповнення факторизується по станах, тобто

$$\rho(\{n_i\}) = \prod_i \rho(n_i), \quad \text{де } \rho(n_i) = \Xi_i^{-1} \exp\left[-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{T}\right],$$

або ж для статистичної суми

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}: \sum_i n_i = N} \exp\left[-\sum_i \frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{T}\right] = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp\left[-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{T}\right] \equiv \prod_i \Xi_i,$$

де Ξ_i – велика статистична сума для i -го рівня. З урахуванням статистики одержимо

$$\Xi_i = \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}\right)^{\pm 1},$$

тут і надалі верхній знак відповідає статистиці Фермі–Дірака, а нижній – Бозе–Ейнштейна. Використовуючи загальні формули для великого канонічного ансамблю, а також охоплюючи випадок неперервного спектру, одержимо:

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} \pm 1} = \int \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1}, \quad (8.1a)$$

$$E = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} \pm 1} = \int \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1}, \quad (8.1б)$$

$$-\Omega = \pm T \sum_i \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}\right) = \int^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1}. \quad (8.1в)$$

В останній рівності нескінченність верхньої межі принципова, при виводі ми скористалися тотожністю

$$\pm T \int^{\infty} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{T}}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon = \int^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1} \pm T \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \Gamma(\varepsilon) \ln \left(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{T}}\right) = \int^{\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1},$$

справедливою якщо повна кількість станів росте повільніше експоненти (для систем зі скінченною кількістю ступенів вільності це завжди так – ріст Γ степеневий). З формул (8.1) можна одержати всі інші термодинамічні величини: рівняння стану знаходиться зі співвідношення $-\Omega = pV$, теплоємність обчислюється через енергію, а ентропію можна виразити з формули $ST = E - \mu N + pV$. Для теплоємності можна виписати і явну формулу:

$$C_\mu = \sum_i \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} \pm 1\right)^2}.$$

²Зверніть увагу на зміну позначень квантових чисел у порівнянні з іншими параграфами.

Якщо ж система належить до канонічного ансамблю, то отримані формули дають відповідь лише в термодинамічній границі, причому хімічний потенціал треба виразити з першого рівняння (8.1a). Явний вигляд теплоємності в цьому випадку такий:

$$C_N = C_\mu - T \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T^{-1},$$

де

$$T \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu = \sum_i \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{T} \right) \frac{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} \pm 1 \right)^2}, \quad T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T = \sum_i \frac{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}} \pm 1 \right)^2}.$$

Флуктуації чисел заповнень незалежні для різних рівнів і дорівнюють

$$\overline{\Delta n^2} = n(1 \mp n).$$

Для канонічного ансамблю при високих температурах і низьких концентраціях таких, що $-\mu \gg T$, або те ж саме, що $\xi \equiv e^{\frac{\mu}{T}} \ll 1$, одержимо $\left(e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1 \right)^{-1} \approx e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \equiv e^{-\frac{\varepsilon}{T}} e^{\frac{\mu}{T}}$, тобто формули класичного газу. В протилежному випадку матимемо так званий *вироджений* квантовий газ, поведінка якого залежить від статистики.

Для фермі-газу при малих температурах хімічний потенціал прямує до деякого додатного значення $\mu_0 = \mu(T = 0) > 0$, яке називають *фермі-енергією*, $\varepsilon_F = \mu_0$. Фермі-газ при $T \ll \mu_0$ ($\xi \gg 1$) називається *виродженим*. В цьому випадку використовується таке асимптотичне розвинення:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + 1} &= \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^\infty \frac{f(\mu + xT) - f(\mu - xT)}{e^x + 1} T dx + T e^{-\frac{\mu}{T}} \int_0^\infty \frac{f(-xT) dx}{e^x + e^{-\frac{\mu}{T}}} \\ &= \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} 2(1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n) f^{(2n-1)}(\mu) T^{2n} + O\left(e^{-\frac{\mu}{T}}\right) \\ &\approx \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} f'(\mu) T^2 + \frac{7\pi^4}{360} f'''(\mu) T^4 \approx \int_0^{\mu_0} f(\varepsilon) d\varepsilon + f(\mu_0)(\mu - \mu_0) + \frac{\pi^2}{6} f'(\mu_0) T^2. \end{aligned}$$

Зокрема для числа частинок матимемо

$$N \approx \Gamma(\mu) + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu) T^2,$$

обертаючи цю формулу одержимо

$$\mu \approx \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} (\ln g(\mu_0))' T^2,$$

де μ_0 визначається з рівняння $N = \Gamma(\mu_0)$. Для рівняння стану і теплоємності матимемо:

$$pV \approx \int_0^{\mu_0} \Gamma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad C_V \approx \frac{\pi^2}{3} g(\mu_0) T.$$

Для бозе-газу при малих температурах хімічний потенціал прямує до нуля знизу ($\xi \rightarrow 1 - 0$), причому для певного класу систем може бути $\mu(T_c) = 0$ вже при деякій ненульовій температурі T_c . В цьому випадку відбувається так звана *бозе-конденсація* — фазовий перехід другого роду в стан, коли на нульовому рівні енергії опиняється скінченна доля частинок від їх повної кількості — так званий *бозе-конденсат* — макроскопічна система зі спільною хвильовою функцією³. Нижче точки фазового переходу несконденсована частина газу містить

$$N_{\varepsilon > 0} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} \pm 1}$$

частинок, а сама точка фазового переходу, очевидно, визначається з рівняння $N_{\varepsilon > 0} = N$. Теплоємність і тиск визначаються виключно несконденсованою частиною газу:

$$E = \int_0^\infty \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} \pm 1}, \quad pV = \int_0^\infty \frac{\Gamma(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} \pm 1},$$

³Див. наприклад Dalfovo F, Giorgini S, Pitaevskii L P, Stringari S, Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases, RMP 71, 463 (1999).

і разом з величиною $N_{\varepsilon>0}$ не залежать від кількості частинок, оскільки всі нові частинки в системі осідають на нульовий рівень. Для аналізу термодинамічних величин вище точки фазового переходу використовується формула

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)\varepsilon^{\alpha-1} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} - 1} &= \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon) - f(\mu)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} - 1} \varepsilon^{\alpha-1} d\varepsilon + f(\mu)T^\alpha \Gamma(\alpha) \text{Li}_\alpha \left(e^{\frac{\mu}{T}} \right) \approx \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon) - f(0)}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1} \varepsilon^{\alpha-1} d\varepsilon \\ &+ \left\{ \int_0^\infty \frac{(f(\varepsilon) - f(0)) e^{\frac{\varepsilon}{T}} - T f'(0) (e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1)}{(e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1)^2} \varepsilon^{\alpha-1} d\varepsilon - T^\alpha \Gamma(\alpha) (\zeta(\alpha - 1)f(0) + T\zeta(\alpha)f'(0)) \right\} \left(\frac{-\mu}{T} \right) \\ &+ T^\alpha \frac{\pi}{\sin \pi\alpha} \left(\frac{-\mu}{T} \right)^{\alpha-1} (f(0) + f'(0)\mu). \end{aligned}$$

Для ілюстрації розглянемо три принципово різні класи систем.

1. Газ із спектром $\varepsilon = p^2/2m$ (газ електронів у металах і білих карликах):

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{g_{\text{in}} \sqrt{2} m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} V \varepsilon^{3/2}, \quad g(\varepsilon) = \frac{g_{\text{in}} m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} V \sqrt{\varepsilon},$$

де g_{in} – кратність виродження по внутрішнім ступеням вільності. Позначимо

$$\gamma = g_{\text{in}} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Хімічний потенціал визначається рівнянням

$$n = \frac{g_{\text{in}} m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} = \mp \gamma T^{3/2} \text{Li}_{3/2}(\mp \xi).$$

Основні термодинамічні величини набувають вигляду:

$$\begin{aligned} p &= \mp \gamma T^{5/2} \text{Li}_{5/2}(\mp \xi), \quad E = \frac{3}{2} pV, \quad S = \frac{V}{T} \left(\frac{5}{2} p - \mu n \right), \\ C_V &= \frac{3}{2} V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N \left[\frac{5}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp \xi)}{\text{Li}_{3/2}(\mp \xi)} - \frac{3}{2} \frac{\text{Li}_{3/2}(\mp \xi)}{\text{Li}_{1/2}(\mp \xi)} \right]. \end{aligned}$$

Класична границя, $n \ll \gamma T^{3/2}$:

$$\xi \approx \frac{n}{\gamma T^{3/2}} \left(1 \pm \frac{n}{\gamma 2^{3/2} T^{3/2}} \right), \quad p \approx nT \left(1 \pm \frac{n}{\gamma 2^{5/2} T^{3/2}} \right), \quad C_V \approx \frac{3}{2} N \left(1 \mp \frac{n}{\gamma 2^{7/2} T^{3/2}} \right).$$

Вироджений фермі-газ, $n \gg \gamma T^{3/2}$:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \left(\frac{6\pi^2}{g_{\text{in}}} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}, \quad \mu \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right), \\ p &\approx \frac{2}{5} \mu_0 n \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0} \right)^2 \right) \sim n^{5/3}, \quad C_V \approx N \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{\mu_0} \sim T n^{-2/3}. \end{aligned}$$

Для металів фермі-енергія має порядок 1-10 eV, для білих карликів сягає 10^4 - 10^5 eV. Вироджений бозе-газ: відбувається бозе-конденсація при $n_c = \gamma \zeta(3/2) T_c^{3/2}$ і $p_c = \gamma \zeta(5/2) T_c^{5/2}$. Нижче точки фазового переходу маємо

$$n_{\varepsilon>0} = n_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad p = p_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{5/2}, \quad C_V = \frac{15}{4} \gamma \zeta(5/2) V T^{3/2}.$$

Вище точки фазового переходу маємо

$$C_V \approx \frac{15}{4} \gamma \zeta(5/2) V T^{3/2} \left(1 - \frac{3}{10\pi} \frac{\zeta(3/2)^3}{\zeta(5/2)} \left(1 - \frac{n}{\gamma \zeta(3/2) T^{3/2}} \right) \right),$$

тобто теплоємність неперервна, але її похідна по температурі має стрибок $\frac{27}{16\pi}\zeta(3/2)^2\frac{N}{T}$.

2. Спектр зі щільною на прикладі ідеального газу електронів з можливістю утворення електрон-позитронних пар. Спектр має дві гілки $\pm\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$, розділені щільною ширини $2mc^2$. Енергія системи необмежена знизу, тому вводять поняття “моря” електронів Дірака, тобто стани на нижній гілці спектру вважаються майже повністю заповненими. В цьому випадку замість повного числа електронів, яке нескінченне, фіксують різницю між повним їх числом і числом станів на нижній гілці спектру:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} - \int_{-\infty}^0 g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{mc^2}^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} - \int_{-\infty}^{-mc^2} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}} = \int_{mc^2}^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} - \int_{mc^2}^{\infty} \frac{g(-\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon+\mu}{T}} + 1}.$$

Перший інтеграл – число електронів на додатній гілці, взятий з протилежним знаком другий інтеграл можна розглядати як число *дірок* в “морі” електронів Дірака. Ці квазічастинки називають позитронами, вони мають таку ж щільність станів $g(-\varepsilon) \equiv g(\varepsilon)$ як і електрони, але протилежні за знаком заряд і хімічний потенціал. Якщо зсунути для зручності відлік енергії в обох інтегралах на величину енергії спокою, то рівняння на хімічний потенціал переписуться в такому вигляді:

$$N = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon+mc^2-\mu}{T}} + 1} - \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon+mc^2+\mu}{T}} + 1} \equiv N_e - N_p,$$

де

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} (\varepsilon + mc^2) \sqrt{\varepsilon(\varepsilon + 2mc^2)}.$$

У вакуумі $N_e = N_p$, а отже $\mu = 0$. Якщо $T \ll mc^2$, то

$$n_e \approx \frac{4\pi\sqrt{2\pi}}{\lambda_e^3} \left(\frac{T}{mc^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mc^2}{T}\right),$$

де $\lambda_e = \frac{2\pi\hbar}{mc} \approx 2.43 \times 10^{-10}$ см – комптонівська довжина хвилі електрона.

3. Системи з народженням і поглинанням частинок на прикладі рівноважного газу фотонів (модель випромінювання абсолютно чорного тіла). В цій моделі кожна мода електромагнітного поля перебуває в тепловій рівновазі з термостатом, який випромінює і поглинає фотони, а термін “чорне тіло” означає, що температура термостата не залежить від частоти фотонів. Під таким кутом зору дану систему природніше розглядати як ансамбль конфігураційно ізольованих систем. В контексті ж квантових газів це, очевидно, газ із $\mu = 0$. Враховуючи зв’язок $\varepsilon = \hbar\omega$, замість розподілу по енергіям для газу фотонів практичніше користуватися розподіл по частотам. Густина станів знаходимо за спектром $\varepsilon = \hbar\omega = cp$ з урахуванням двократної виродженості по поляризації, що дає

$$\Gamma(\omega) = \frac{V}{3\pi^2 c^3} \omega^3, \quad g(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2.$$

Розподіл енергії випромінювання по частотам набирає вигляду

$$\frac{dE}{V d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

і називається *формулою Планка*. Максимум густини $dE/d\lambda$, де $\lambda = 2\pi c/\omega$, спостерігається при

$$\lambda_{\max} T = \frac{2\pi\hbar c}{5 + \text{LambertW}(-5e^{-5})} \approx 0.286 \text{ см К}$$

– закон зміщення Віна. Термодинамічні величини знаходяться з використанням формули

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^x - 1} = \zeta(s)\Gamma(s),$$

що дає

$$kN = \frac{120\zeta(3)}{\pi^4} \frac{\sigma}{c} VT^3, \quad E = \frac{4\sigma}{c} VT^4, \quad p = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad S = \frac{16\sigma}{3c} VT^3, \quad C_V = k \frac{16\sigma}{c} VT^3,$$

причому формули записані в системі одиниць, де температура виражається в Кельвінах, а

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

– постійна Стефана–Больцмана. За відомою формулою електродинаміки потік енергії випромінювання

$$I = \langle w(v) v_{n+} \rangle = \sigma T^4,$$

де $w \equiv n \hbar \omega$ – об'ємна густина енергії.

Література

- [1] Ландау Л Д, Лифшиц Е М, Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1 (М., Наука, 1995)
- [2] Кубо Р, Термодинамика (М., Мир, 1970)
- [3] Кубо Р, Статистическая механика (М., Мир, 1967)
- [4] Терлецкий Я П, Статистическая физика (М., Высшая школа, 1994)
- [5] Сивухин Д В, Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика (М., Наука, 1990)
- [6] Балеску Р, Равновесная и неравновесная статистическая механика (М., Мир, 1978)
- [7] Квасников И А, Термодинамика и статистическая физика. В 4-х т (М., УРСС, 2002-2005)
- [8] Belgiorno F, Notes on the third law of thermodynamics. I, physics/0210037 (2002)
- [9] Шиллинг Г, Статистическая физика в примерах (М., Мир, 1976)