

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

До 200-річчя
Харківського університету

О. М. Єрмолаєв, Г. І. Рашба

**ВСТУП
ДО СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ
І ТЕРМОДИНАМІКИ**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей
вищих навчальних закладів*

Харків – 2004

УДК 530.1
ББК 22.317я 73
Є 72

Єрмолаєв О. М., Рашба Г. І. Вступ до статистичної фізики і термодинаміки: Навчальний посібник. – Х.: ХНУ, 2004. – 516 с.

ISBN 966–623–283–9

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей
вищих навчальних закладів
(лист №14/18.2–260 від 18.02.04)*

У навчальному посібнику викладені основні принципи і застосування статистичної фізики і термодинаміки. Основна увага приділяється методам розрахунку термодинамічних величин із перших принципів. Поряд із традиційними методами Дж. В. Гіббса і М. М. Боголюбова викладені сучасні методи статистичної фізики – метод температурних функцій Гріна і метод континуального інтегрування. Статистична фізика і термодинаміка, а також класична і квантова статистика викладаються паралельно. Розглядаються властивості ідеального і неідеального газів, плазми, електронного газу в провідниках, двовимірного електронного газу, магнітних систем, розчинів.

Посібник є розширеним курсом лекцій, які автори протягом декількох років читали студентам фізичного факультету Харківського університету. Адресований фізикам-бакалаврам університетів, які починають вивчення статистичної фізики.

Рецензенти:

доктор фіз.-мат. наук, пров. науковий співробітник ФТІНТ НАН України, професор О. С. Ковальов;

доктор фіз.-мат. наук, зав. відділом ІРЕ НАН України, професор В. О. Ямпольський.

Науковий редактор:

доктор фіз.-мат. наук, ст. науковий співробітник РІ НАН України, професор О. Я. Бланк.

ISBN 966–623–283–9

©ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004

©Єрмолаєв О. М.,

Рашба Г. І., 2004

©Дончик І.М., макет обкладинки,
2004

ЗМІСТ

	Передмова	8
	Вступ	10
Розділ 1.	Основні принципи статистики	12
1.1.	Мікроскопічний і макроскопічний стани системи	12
1.2.	Число станів і густина станів	19
1.2.1.	Число станів і статистична вага	19
1.2.2.	Густина станів	23
1.3.	Функція розподілу	27
1.4.	Середні значення фізичних величин	32
1.5.	Матриця густини	34
1.6.	Статистична незалежність	37
1.7.	Теорема Ліувілля	40
1.8.	Мікроканонічний розподіл	47
1.9.	Ентропія	50
1.10.	Ентропія ідеального газу	54
1.11.	Закон зростання ентропії	57
Розділ 2.	Термодинамічні величини	63
2.1.	Температура і тиск	63
2.2.	Робота і кількість тепла	67
2.3.	Термодинамічні потенціали	73
2.4.	Перетворення похідних від термодинамічних величин	79
2.5.	Максимальна робота. Цикл Карно	83
2.6.	Максимальна робота в середовищі. Нерівність Клаузіуса	86
2.7.	Умови рівноваги	89
2.8.	Термодинамічні нерівності	91
2.9.	Теорема Нернста	94
2.10.	Залежність термодинамічних величин від числа частинок	97
2.11.	Хімічний потенціал	100
2.12.	Великий потенціал	102
2.13.	Рівновага тіла в зовнішньому полі	104
2.14.	Термодинаміка діелектриків і магнетиків ..	107
Розділ 3.	Розподіл Гіббса	111

3.1.	Канонічний розподіл	111
3.2.	Канонічний розподіл Гіббса і термодинаміка	115
3.3.	Великий канонічний розподіл	116
3.4.	Великий канонічний розподіл і термодинаміка	119
3.5.	Ізобарично-ізотермічний ансамбль	120
Розділ 4.	Ідеальний газ	123
4.1.	Розподіл Максвелла – Больцмана	123
4.2.	Термодинамічні функції ідеального газу	126
4.3.	Двохатомний газ	129
4.4.	Магнетизм газів	135
4.5.	Дворівнева система	141
Розділ 5.	Ідеальні фермі- і бозе-гази	144
5.1.	Розподіл Фермі – Дірака	144
5.2.	Вироджений електронний газ	146
5.3.	Елементарні збудження в ідеальному електронному газі	150
5.4.	Теплоємність виродженого електронного газу	153
5.5.	Рівняння стану ідеального електронного газу	157
5.6.	Електронний газ у магнітному полі	159
5.6.1.	Густина електронних станів у магнітному полі	160
5.6.2.	Великий потенціал електронного газу в магнітному полі	163
5.6.3.	Парамагнетизм Паулі і діамагнетизм Ландау	168
5.6.4.	Ефект де Гааза – ван Альфена	170
5.7.	Двовимірний електронний газ у магнітному полі	175
5.7.1.	Квантові точки у магнітному полі	175
5.7.2.	Випадок $\omega_0 = 0$	185
5.8.	Розподіл Бозе – Ейнштейна	190
5.9.	Бозе-ейнштейнівська конденсація	192
5.10.	Термодинамічні функції виродженого бозе-газу	196
5.11.	Чорне випромінювання	198

5.12.	Модель Дебая	204
Розділ 6.	Неідеальний газ	209
6.1.	Часткові функції розподілу	209
6.2.	Зв'язок термодинамічних величин з одно- частковою і двочастковою функціями роз- поділу	212
6.3.	Рівняння Ван-дер-Ваальса	216
6.4.	Термодинамічні функції класичної плазми .	222
6.5.	Вироджена плазма	226
Розділ 7.	Флуктуації	234
7.1.	Флуктуації енергії і числа частинок	234
7.2.	Розподіл Гаусса	236
7.3.	Флуктуації в неізолюваних системах	241
7.4.	Флуктуації основних термодинамічних величин	243
7.5.	Розподіл Пуассона	246
7.6.	Кореляційні функції	249
7.7.	Броунівський рух	254
7.8.	Просторова кореляція флуктуацій густини .	258
7.9.	Узагальнена сприйнятливність	265
7.10.	Формула Кубо	271
7.11.	Флуктуаційно-дисипативна теорема	275
7.12.	Формула Найквіста	280
Розділ 8.	Фазові переходи	283
8.1.	Умови рівноваги фаз	283
8.2.	Рівняння Клапейрона – Клаузіуса	288
8.3.	Переходи газ–рідина	289
8.4.	Критична точка	292
8.5.	Властивості речовини поблизу критичної точки	294
8.6.	Флуктуації густини поблизу критичної точки	298
8.7.	Критичні індекси	301
8.8.	Фазові переходи другого роду	303
8.9.	Поле Вейсса	307
8.10.	Критичні індекси в теорії молекулярного поля	311
8.11.	Теорія Ландау	315

8.12.	Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід	319
8.13.	Флуктуації параметра порядку	324
8.14.	Модель Ізінга	329
8.15.	Гіпотеза подібності	334
8.16.	Метод ренормалізаційної групи	338
Розділ 9.	Розчини	343
9.1.	Ентропія змішування	343
9.2.	Слабкі розчини	345
9.3.	Осмотичний тиск	347
9.4.	Правило фаз	348
9.5.	Вплив розчиненої речовини на фазову рівновагу	352
9.6.	Рівновага відносно розчиненої речовини	354
9.7.	Розчин у полі тяжіння	356
9.8.	Виділення тепла і зміна об'єму при розчиненні	357
9.9.	Термодинамічні нерівності в розчинах	360
9.10.	Діаграми стану бінарних розчинів	362
Розділ 10.	Поверхні	368
10.1.	Поверхневий натяг	368
10.2.	Формула Лапласа	373
10.3.	Пружність пари над кривою поверхнею	377
10.4.	Крайовий кут	380
10.5.	Утворення зародків при фазових переходах	384
10.6.	Поверхневий натяг розчинів. Адсорбція	390
Розділ 11.	Функції Гріна у квантовій статистиці	395
11.1.	Температурні функції Гріна	395
11.2.	Функції Гріна вільних частинок	402
11.3.	Зв'язок термодинамічного потенціалу з функцією Гріна	409
11.4.	Температурний оператор розсіювання	412
11.5.	Функції Гріна в представленні взаємодії	416
11.6.	Діаграми Фейнмана	419
11.7.	Власно-енергетична функція	428
11.8.	Наближення Хартрі – Фока	430
11.9.	Ефективна взаємодія. Поляризаційний оператор	435
11.10.	Наближення хаотичних фаз	439

11.11.	Плазмони	441
11.12.	Екранування у виродженому електронному газі	446
11.13.	Рівняння для функцій Гріна	448
11.14.	Вершинна функція	452
Розділ 12.	Когерентні стани і континуальні інтеграли	456
12.1.	Когерентні стани осцилятора	456
12.2.	Функція Гріна осцилятора	462
12.3.	Когерентні стани ферміонів. Алгебра Грасмана	466
12.4.	Континуальні інтеграли	477
12.5.	Представлення матриці густини у вигляді континуального інтеграла	483
12.6.	Континуальні інтеграли для когерентних станів	486
12.7.	Твірний функціонал для функцій Гріна	493
	Список рекомендованої літератури	507
	Іменний покажчик	510

ПЕРЕДМОВА

Перехід до ступеневої системи вищої освіти в Україні супроводжується створенням двох типів підручників з курсів теоретичної фізики. Підручники для бакалаврів повинні відрізнятися від підручників для магістрів як підбором матеріалу, так і ступенем складності. Чудові підручники і монографії з курсів теоретичної фізики, написані в попередні роки, адресовані в основному магістрам, аспірантам, спеціалістам. Студент, який за своїв курс загальної фізики і починає вивчення теоретичної фізики, майже завжди змушений долати бар'єр, пов'язаний з іншим стилем викладу матеріалу, з більш інтенсивним використанням математичного апарату в курсах теоретичної фізики. Зменшити цей бар'єр – одна із задач авторів навчальної літератури.

Автори здійснили спробу створити навчальний посібник з курсу статистичної фізики і термодинаміки для бакалаврів. За задумом авторів, він повинен забезпечити неперервний перехід від елементарних понять молекулярної фізики і термодинаміки, з якими студенти знайомляться в курсі загальної фізики, до «вищих» розділів статистичної фізики. Вони викладаються в спеціальних курсах для магістрів. Усі поняття, якими оперує теорія, у посібнику вводяться заново, з посиланням на їх визначення в курсі загальної фізики. Головна увага приділяється мікроскопічним методам розрахунку термодинамічних величин. У перших п'ятьох розділах використаний метод рівноважних ансамблів Гіббса, і лише в шостому розділі теорія неідеального газу викладена на основі методу М. М. Боголюбова. В останніх розділах наведено короткий вступ до сучасних методів статистичної фізики – методу температурних функцій Гріна і методу континуального інтегрування. Ці методи давно стали надбанням широкої аудиторії фізиків. Знайомство з ними необхідне не тільки теоретикам, але й експериментаторам.

Адресуючи посібник із статистичної фізики і термодинаміки бакалаврам, ми вважаємо, що вони засвоїли курс загальної фізики, а також курси теоретичної фізики: класичну механіку, електродинаміку, квантову механіку. Саме в такій послідовності викладаються зараз курси теоретичної фізики в універси-

татах. Для засвоєння останніх двох розділів студент повинен володіти методом вторинного квантування і бути ознайомленим із методом інтегралів за траєкторіями Фейнмана. Ці методи викладаються в курсі квантової механіки.

Посібник є розширеним курсом лекцій, які автори кілька років читали студентам фізичного факультету Харківського університету. Матеріал посібника викладається згідно з підходом до статистичної фізики і термодинаміки, прийнятим у п'ятому томі відомого курсу Л. Д. Ландау і Є. М. Ліфшиця. Зокрема, статистична фізика і термодинаміка, а також класична і квантова статистика викладаються паралельно. Однак наш посібник не зводиться до коментаря цього курсу. Майже в кожному розділі використані інші літературні джерела. Їх перелік наведено на останніх сторінках посібника. Ми вибачаємось перед авторами, роботи яких не ввійшли в цей перелік або висвітлені недостатньо докладно. Автори сподіваються, що оволодіння матеріалом в обсязі посібника допоможе читачеві підготуватися до вивчення спеціальних курсів, у яких використовуються методи статистичної фізики і термодинаміки.

Ми висловлюємо щирі подяку фаховому редактору проф. Бланку О. Я. та рецензентам проф. Ковальову О. С., доц. Макарицю М. В., проф. Ульянову В. В. і проф. Ямпольському В. О., які прочитали рукопис і зробили багато корисних зауважень.

Дякуємо за редакційну та додрукарську підготовку Агарковій І. Ю., Гавриленко О. В., Дончик І. М., Плахоніній О. В.

Автори

ВСТУП

Статистична фізика і термодинаміка – наука про властивості макроскопічних систем, які перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Процеси в нерівноважних системах вивчаються в інших курсах теоретичної фізики – у нерівноважній термодинаміці і кінетиці.

Макроскопічною називається система, яка містить велику кількість частинок. Відомо, що число частинок у молі речовини (число Авогадро) приблизно дорівнює:

$$N_A = 6 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Саме з такими числами частинок ми будемо мати справу в цьому курсі теоретичної фізики.

Статистична фізика і термодинаміка – два методи вивчення властивостей макроскопічних систем, які доповнюють один одного. Використовуючи термодинамічний метод, ми не враховуємо атомну будову речовини, розглядаємо систему як суцільне середовище. При цьому ми оперуємо величинами, які належать до системи в цілому або до її макроскопічних частин. Такі величини називаються макроскопічними або термодинамічними. До них належать об'єм системи, її маса, енергія, температура та інші.

Термодинаміка заснована на невеликій кількості вихідних принципів, сформульованих шляхом узагальнення експериментальних даних. Використовуючи ці принципи, ми можемо встановлювати співвідношення між термодинамічними величинами. Ці співвідношення, як правило, можуть бути перевірені експериментально.

У курсі статистичної фізики ми враховуємо атомну будову речовини, маємо справу з невеликими групами частинок, з яких складається система. Основна задача статистичної фізики полягає в тому, щоб на основі відомих властивостей окремих частинок і їх взаємодії розрахувати

термодинамічні величини. Іншими словами, статистична фізика є мікроскопічним обґрунтуванням термодинаміки.

Статистичну фізику часто називають статистичною механікою. Уже з назви зрозуміло, що цей розділ теоретичної фізики є синтезом механіки і теорії імовірностей. Якщо для опису руху частинок системи можна використовувати закони класичної механіки, ми будемо мати справу з класичною статистикою. Статистика, заснована на квантовій механіці, називається квантовою статистикою. У посібнику вони викладаються паралельно.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ СТАТИСТИКИ

1.1. Мікроскопічний і макроскопічний стани системи

Теоретичне вивчення системи починається з опису моделі, яка лежить в основі теорії. Ми будемо розглядати замкнуту систему N точкових частинок, які взаємодіють між собою. При цьому ми відсторонюємось від внутрішніх ступенів свободи частинок, а закон їх взаємодії поки що не конкретизуємо.

Центральним питанням теорії є питання про спосіб задання стану системи. Згадаємо, як він задається в класичній механіці та у квантовій теорії.

Мікроскопічний стан системи частинок у класичній механіці характеризується їх координатами і швидкостями (або імпульсами). Нехай \vec{r}_a – радіус-вектор частинки a , \vec{p}_a – її імпульс. Тоді набір величин \vec{r}_a, \vec{p}_a , де $a=1, \dots, N$, задає мікростан системи в класичній механіці. Координати частинок та імпульси залежать від часу t : $\vec{r}_a(t), \vec{p}_a(t)$. Ця залежність може бути знайдена з рівнянь Ньютона:

$$\frac{d\vec{p}_a}{dt} = \vec{F}_a, \quad a=1, \dots, N,$$

якщо відома сила \vec{F}_a , що діє на частинку a з боку інших частинок, і відомий мікростан системи в початковий момент часу $\vec{r}_a(0), \vec{p}_a(0)$.

В аналітичній механіці мікростан системи задається набором узагальнених координат $q = (q_1, \dots, q_r)$ і швидкостей $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_r)$ або імпульсів $p = (p_1, \dots, p_r)$, де $r = 3N$ – число ступенів свободи системи. Якщо відомий мікростан $q(0), \dot{q}(0)$ системи в початковий момент часу, то її стан

у будь-який інший момент може бути отриманий з рівнянь Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, r,$$

де $L = L(q, \dot{q})$ – функція Лагранжа системи.

У статистичній механіці частіше використовується метод Гамільтона. У цьому методі мікростан системи задається набором узагальнених координат q та імпульсів p . Імпульс p_i , спряжений координаті q_i , визначається співвідношенням:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.$$

Залежність мікростану від часу $q(t), p(t)$ можна одержати, розв'язуючи систему рівнянь Гамільтона:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, r, \quad (1.1)$$

якщо відомі мікростан системи в початковий момент $q(0), p(0)$ і функція Гамільтона $H(q, p)$.

Мікростан системи q, p зручно зіставити з точкою у фазовому просторі. Цей простір має $2r$ вимірів. На осях декартової системи координат, введеної в ньому, будемо відкладати координати q_1, \dots, q_r та імпульси p_1, \dots, p_r частинок системи. Оскільки частинки рухаються, фазова точка переміщується у фазовому просторі, описуючи фазову траєкторію. Елемент об'єму у фазовому просторі дорівнює:

$$d\Omega = dqdp = \prod_{i=1}^r dq_i dp_i.$$

Об'єм області у фазовому просторі зображується інтегралом

$$\int_{\Omega} dqdp$$

по цій області.

Розглянемо побудову фазової траєкторії системи на прикладі однієї частинки з законом дисперсії

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.2)$$

Тут ε – енергія частинки, p – її імпульс, m – маса частинки. Нехай частинка здійснює одновимірний рух у нескінченно глибокій потенціальній ямі, тобто рухається уздовж осі x між паралельними дзеркальними стінками в точках $x=0$, $x=l$, які пружно відбивають частинку. Її фазовий простір двовимірний. Оскільки між стінками частинка рухається вільно з імпульсом $p = \sqrt{2m\varepsilon}$, її фазовою траєкторією є контур прямокутника на рис. 1.1.

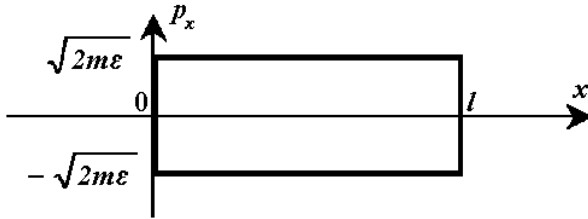


Рис. 1.1. Фазова траєкторія частинки

Тут $p_x = \pm\sqrt{2m\varepsilon}$ – проекція імпульсу частинки на вісь x . Площа, обмежена фазовою траєкторією, дорівнює:

$$S = 2pl = 2\sqrt{2m\varepsilon}l. \quad (1.3)$$

Із збільшенням енергії ε вона збільшується пропорційно $\varepsilon^{1/2}$.

Після відкриття хвильових властивостей частинок стало зрозумілим, що зображувати мікростан квантової системи точкою у фазовому просторі не можна. Для однієї частинки існують співвідношення невизначеностей Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \Delta p_z \geq h, \quad (1.4)$$

де $\Delta x, \dots, \Delta p_x, \dots$ – невизначеності координат і компонент імпульсу частинки, h – стала Планка. Згідно з цими співвідношеннями величини x і p_x , наприклад, не можуть мати одночасно певних значень, тому не можна використовувати фазовий простір для зображення станів квантової системи.

Мікростан квантової системи зображується хвильовою функцією ψ або повним набором фізичних величин n . Відомо, що динамічні змінні $F(q, p)$ класичної механіки у квантовій теорії зіставляються з лінійними ермітовими операторами \hat{F} . У повний набір фізичних величин входять власні значення повного набору операторів, які відповідають цим величинам. Ці оператори незалежні і взаємно комутують. Їх кількість дорівнює числу ступенів свободи системи. Наприклад, повний набір для однієї частинки утворюють координати x, y, z або компоненти імпульсу p_x, p_y, p_z . Якщо частинка перебуває в центральному полі, її мікростан зручно зображувати головним, орбітальним і магнітним квантовими числами.

Еволюція квантової системи за часом описується рівнянням Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi,$$

де \hat{H} – гамільтоніан системи, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – квантова стала, i – уявна одиниця. Це рівняння дозволяє одержати стан у момент $t, \psi(t)$, якщо відомий стан $\psi(0)$ у початковий момент і між цими моментами не здійснювались вимірювання системи.

Наприклад, розглянемо стаціонарні стани частинки, яка виконує одновимірний рух у нескінченно глибокій потенціальній ямі. Вони нумеруються квантовим числом $n = 1, 2, \dots$, яке характеризує мікростан частинки. У стані n на ширині ями l укладається ціле число напівхвиль де Бройля:

$$l = n \frac{\lambda_n}{2},$$

де λ_n – довжина хвилі. Вона пов'язана з імпульсом частинки співвідношенням

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Отже, імпульс частинки квантується згідно з правилом

$$p_n = \frac{\pi \hbar n}{l},$$

а її енергія дорівнює

$$\varepsilon_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ml^2}, \quad (1.5)$$

де $n = 1, 2, \dots$

Мікростан квантової системи, заданий хвильовою функцією або повним набором фізичних величин, назива-

ється чистим станом. У випадку макросистеми в цей набір входить велика кількість змінних. Одержати їх у реальному експерименті практично неможливо, тому повний набір n або стан ψ не відомі. Відомо лише, що система може перебувати у різних станах $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots$ з імовірностями $w_1, w_2, \dots, w_i, \dots$. Тут $w_i \geq 0$, причому імовірності задовольняють умову нормування $\sum_i w_i = 1$. Мікростан, заданий

таким способом, називається змішаним станом. Поняття про змішані стани введене І. фон Нейманом у 1927 році.

У термодинаміці стан макроскопічної системи задається інакше. Для характеристики стану використовуються величини, які стосуються системи в цілому або її макроскопічних частин. Прикладами таких величин є об'єм системи V , її енергія E , ентропія S , температура T , тиск P та інші. Ці величини називаються макроскопічними, а стан, заданий за допомогою цих величин, – макроскопічним станом.

При макроскопічному описі системи виникає питання про число незалежних величин, необхідних для задання макростану, і про вибір цих величин. Ми будемо розглядати, в основному, прості системи типу газу, для характеристики макростану яких досить двох незалежних величин. Якщо система перебуває в зовнішньому полі, до них необхідно додати величини $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \dots)$, які характеризують зв'язок системи з полем. Це можуть бути, наприклад, компоненти вектора напруженості електричного поля, у якому перебуває система заряджених частинок. Кількість незалежних величин, необхідних для задання макростану, називається числом термодинамічних ступенів свободи системи.

Вибір незалежних величин, які задають макростан системи, залежить від того, як система виділяється з ото-

чення, тобто від типу контакту досліджуваної системи із середовищем. Розглянемо чотири типові випадки.

Замкнутою називається система з фіксованими об'ємом V , числом частинок N і енергією E . Її макростан задається двома незалежними величинами – V і E . Інші величини можуть бути виражені через V і E .

Досліджувана система, як правило, перебуває в середовищі з великим числом ступенів свободи. Його часто називають термостатом. Якщо система обмінюється з середовищем лише енергією, її макростан задається об'ємом і температурою. У рівновазі температура системи збігається з температурою термостата.

Часто доводиться мати справу з відкритими системами, які обмінюються з середовищем енергією і частинками. Макростан таких систем характеризується трьома незалежними величинами – об'ємом V , температурою T і хімічним потенціалом μ .

Якщо система перебуває в циліндрі під поршнем і обмінюється з середовищем енергією, її об'єм уже не фіксований. Її макростан задається температурою T і тиском P . Останній збігається із тиском у середовищі. Макроскопічні величини, згадані тут, будуть введені в другому розділі цього посібника.

Ясно, що фіксація макроскопічного стану системи не визначає однозначно її мікроскопічний стан. Наприклад, знаючи об'єм і енергію газу, ми не можемо вказати положення його фазової точки у просторі або значення величин, які входять у повний набір n . Даному макростану буде відповідати множина положень фазової точки, багато значень величин n . Виникає питання про число мікростанів, які відповідають даному макростану. Щоб відповісти на нього, необхідно навчитися підраховувати мікростани.

1.2. Число станів і густина станів

1.2.1. Число станів і статистична вага

Нехай $\Gamma(E)$ – число мікростанів системи з енергією, яка не перевищує заданого значення E . Обчислимо це число для однієї частинки, яка виконує одновимірний рух у нескінченно глибокій потенціальній ямі. Її рівні енергії задаються формулою (1.5). Схематично такий спектр енергії показаний на рис. 1.2. Точками на осі ε відзначені дозволені значення енергії частинки.

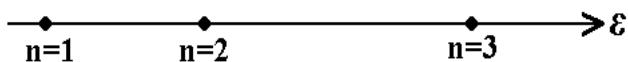


Рис. 1.2. Енергетичний спектр частинки

Задаючи деякі значення енергії ε , ми легко знайдемо число станів (точок на осі ε) з енергією, меншою або рівною ε :

$$\Gamma(\varepsilon) = \left[\sqrt{\frac{2ml^2\varepsilon}{\pi^2\hbar^2}} \right] = n_m,$$

де $[x]$ – ціла частина x . Графік функції $[x]$ показаний на рис. 1.3.

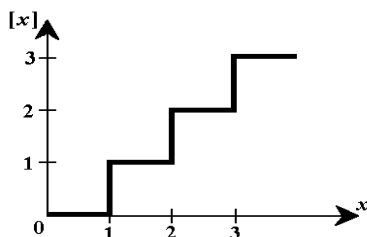


Рис. 1.3. Ціла частина x

Вираз $\Gamma(\varepsilon)$ можна переписати у вигляді

$$\Gamma(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{n_m} 1.$$

Очевидним узагальненням цієї формули для будь-якої квантової системи є вираз

$$\Gamma(E) = \sum_{E_n \leq E} 1. \quad (1.6)$$

Тут E_n – рівні енергії системи. Їх можна знайти з рівняння Шредингера:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

де ψ_n – власна функція гамільтоніана системи \hat{H} . Значком $\sum_{E_n \leq E}$ позначене підсумовування за мікростанами системи, енергія яких не перевищує E . Можна позбутися обмеження $E_n \leq E$ і перейти до підсумовування за всіма n , якщо ввести функцію Хевісайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (1.7)$$

Тоді

$$\Gamma(E) = \sum_n \theta(E - E_n). \quad (1.8)$$

Одержимо асимптотику $\Gamma(\varepsilon)$ при $n_m \gg 1$, у квазікласичному випадку. У цьому випадку відносна різниця між числом і його цілою частиною невелика. Тому приблизно одержуємо

$$\Gamma(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2ml^2\varepsilon}{\pi^2\hbar^2}} = \frac{S}{h},$$

де S – площа (1.3), обмежена фазовою траєкторією на рис. 1.1. Звідси видно, що ця площа квантується. Величину h можна трактувати як квант площі. Площа, що припадає на один мікростан, дорівнює h . Отже, число мікростанів на елементі площі $dx dp_x$ дорівнює

$$\frac{dx dp_x}{h}.$$

Якщо система має велике число r ступенів свободи, ця формула виглядає так:

$$\frac{d\Omega}{h^r}, \quad (1.9)$$

де $d\Omega$ – елемент об'єму у фазовому просторі системи.

Отриманий результат відповідає співвідношенням невизначеності Гейзенберга (1.4). З них випливає, що мікростан системи у квазікласиці можна зіставити з коміркою об'ємом h^r у фазовому просторі. Деталізувати положення фазової точки всередині цієї комірки неможливо.

Якщо у формулі (1.6) перейти до квазікласики (це виведення тут опущене), одержимо:

$$\Gamma(E) = \int_{H(q,p) \leq E} \frac{dq dp}{h^{3N} N!}. \quad (1.10)$$

Тут $H(q, p) = E$ – рівняння поверхні (гіперповерхні) постійної енергії у фазовому просторі, $\int_{H(q,p) \leq E} dq dp$ – об'єм,

що міститься всередині цієї поверхні, а h^{3N} – об'єм, який припадає на один мікростан. Зміст формули (1.10) очевид-

ний, і тільки поява $N!$ у знаменнику потребує пояснення.

Справа в тому, що в класичній механіці навіть однакові частинки можна розрізнити. Перестановка частинок системи дає іншу фазову точку у фазовому просторі, іншу комірку. Між тим, з квантової точки зору, однакові частинки розрізнити не можна, тобто мікростани, які ми отримуємо при перестановці частинок, повинні розглядатися як один мікростан. При підрахунках числа комірок у (1.10) усі комірки, отримані при перестановці частинок, повинні враховуватися тільки один раз. А оскільки інтегрування в (1.10) виконується за всім об'ємом всередині поверхні постійної енергії, результат інтегрування необхідно розділити на число перестановок частинок $N!$.

У формулі (1.10) можна перейти до інтегрування за всім фазовим простором:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dqdp \theta[E - H(q, p)], \quad (1.11)$$

де θ – функція Хевісайда (1.7).

Розглянемо проміжок $[E, E + \delta E]$, де $\delta E \ll E$. Число мікростанів квантової системи з енергією усередині цього проміжку дорівнює:

$$W(E, \delta E) = \sum_{E \leq E_n \leq E + \delta E} 1. \quad (1.12)$$

Його можна представити у вигляді:

$$W = \sum_n \Delta(E - E_n), \quad (1.13)$$

де функція $\Delta(E - E_n)$ дорівнює одиниці в проміжку $[E, E + \delta E]$ і нулю за межами цього проміжку. У квазікласиці ця формула набуває вигляду:

$$W(E, \delta E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \delta E} dqdp. \quad (1.14)$$

Число станів (1.12) або (1.14) у проміжку $[E, E + \delta E]$ називається статистичною вагою макростану системи, заданого величинами $V, E, \delta E$.

1.2.2. Густина станів

Статвагу (1.12) можна представити у вигляді

$$W(E, \delta E) = \Gamma(E + \delta E) - \Gamma(E).$$

Оскільки $\delta E \ll E$, звідси одержуємо

$$W(E, \delta E) = \nu(E) \delta E, \quad (1.15)$$

де

$$\nu(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \quad (1.16)$$

– густина станів. Вона має сенс числа станів в одиничному енергетичному проміжку. З огляду на формулу для δ -функції:

$$\delta(x) = \frac{d\theta(x)}{dx},$$

із (1.8) і (1.11) одержуємо:

$$\nu(E) = \sum_n \delta(E - E_n), \quad (1.17)$$

$$\nu(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dqdp \delta[E - H(q, p)].$$

Видно, що перехід до квазікласики здійснюється заміною підсумовування за квантовими станами інтегруванням за

фазовим простором системи:

$$\sum_n \rightarrow \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!}. \quad (1.18)$$

Якщо густина станів відома, то число станів може бути знайдене згідно з формулою

$$\Gamma(E) = \int_{E_0}^E dE \nu(E), \quad (1.19)$$

де E_0 – енергія, нижче якої стани системи відсутні ($\nu(E < E_0) = 0$).

Будемо відраховувати енергію E від значення E_0 . Тоді перетворення Лапласа для густини станів має вигляд:

$$z(\beta) = \int_0^{\infty} dE \nu(E) e^{-\beta E},$$

де $\beta = \beta' + i\beta''$ – комплексне число. З огляду на формулу (1.17), одержуємо:

$$z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Якщо функція $z(\beta)$ відома, густина станів може бути отримана із оберненого перетворення Лапласа:

$$\nu(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} d\beta z(\beta) e^{\beta E},$$

де число a вибирається так, щоб усі особливості функції $z(\beta)$ лежали ліворуч контуру інтегрування.

Наприклад, обчислимо густину станів частинки в тривимірній нескінченно глибокій потенціальній ямі об'ємом

$V = l^3$. Обмежимо квантовий об'єм квазікласичним випадком.

Рівні енергії частинки задаються формулою:

$$\varepsilon_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

де $n_i = 1, 2, \dots, i = 1, 2, 3$. Мікростан частинки зображується трійкою квантових чисел n_1, n_2, n_3 . Зіставимо його з точкою в тривимірному просторі, на осях системи координат у якому будемо відкладати числа n_i . На рис. 1.4 показані осі у двовимірному просторі. Кожному мікростану відповідає точка або комірка у цьому просторі.



Рис. 1.4. Мікростани частинки

Рівняння поверхні постійної енергії в цьому просторі

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{2ml^2 \varepsilon}{\pi^2 \hbar^2}$$

є рівнянням сфери радіуса $\sqrt{\frac{2ml^2 \varepsilon}{\pi^2 \hbar^2}}$. Вона показана на рис. 1.4. У квазікласичному випадку $n_i \gg 1$ під поверхнею сфери міститься велика кількість комірок. Тому можна не звертати уваги на ті комірки, які лише частково знаходяться всередині кулі. Число комірок-станів усередині однієї

восьмої об'єму кулі дорівнює:

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2ml^2 \varepsilon}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{2}{3} \frac{Vm^{3/2} \varepsilon^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3}.$$

Звідси знаходимо густину станів частинки:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{d\Gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{Vm^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3}. \quad (1.20)$$

Вона пропорційна квадратному кореню з енергії частинки.

Використовуючи метод Лапласа, обчислимо густину станів сферичного маятника, який підкоряється законам класичної механіки. Його гамільтонова функція дорівнює

$$H = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} + \frac{p_\varphi^2}{2ml^2 \sin^2 \theta} + mgl(1 - \cos \theta).$$

Тут m – маса маятника, l – його довжина, θ і φ – сферичні координати, що задають положення маятника (вісь z спрямована вздовж прискорення вільного падіння \vec{g}), p_θ і p_φ – спряжені імпульси. Припускаємо, що $0 \leq \theta \leq \pi/2$. Оскільки маятник має два ступені свободи, функція $z(\beta)$ дорівнює:

$$\begin{aligned} z(\beta) &= \frac{1}{h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \times \\ &\times \exp\left\{-\beta\left[\frac{p_\theta^2}{2ml^2} + \frac{p_\varphi^2}{2ml^2 \sin^2 \theta} + mgl(1 - \cos \theta)\right]\right\} = \\ &= \frac{l}{g} \left(\frac{2\pi}{h\beta}\right)^2 [1 - \exp(-\beta mgl)]. \end{aligned}$$

Густина станів маятника пов'язана з цією функцією співвідношенням:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} d\beta z(\beta) e^{\beta\varepsilon} = \frac{l}{g} \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} d\beta \frac{1}{\beta^2} e^{\beta\varepsilon} \times \\ \times [1 - \exp(-\beta mgl)],$$

де $a > 0$.

Якщо $0 \leq \varepsilon \leq mgl$, то в першому доданку в правій частині цієї рівності контур інтегрування замикаємо в лівій напівплощині комплексної змінної β , а в другому доданку – у правій напівплощині. Одержуємо

$$\nu(\varepsilon) = \frac{l\varepsilon}{\hbar^2 g}, \quad 0 \leq \varepsilon \leq mgl.$$

Якщо ж $\varepsilon \geq mgl$, то в обох доданках замикаємо контур інтегрування в лівій напівплощині. Тоді одержуємо

$$\nu(\varepsilon) = \frac{ml^2}{\hbar^2}, \quad \varepsilon \geq mgl.$$

Поєднуючи ці формули, знаходимо остаточно:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{l}{\hbar^2 g} [\varepsilon - \theta(\varepsilon - mgl)(\varepsilon - mgl)],$$

де θ – функція Хевісайда (1.7).

1.3. Функція розподілу

Мікростан класичної системи в будь-який момент часу може бути знайдений за рівняннями Гамільтона (1.1), якщо він відомий у початковий момент. Ясно, що проінтегрувати величезну кількість рівнянь руху механічної макросистеми практично неможливо. І навіть якби це виявилось можли-

вим, не можна було б визначити сталі інтегрування. Щоб знайти їх, необхідно знати початковий мікростан системи $q(0), p(0)$. Однак в жодному реальному експерименті одержати ці величини неможливо. Тому ми змушені відмовитись стежити за деталями поведінки фазової точки у фазовому просторі і використовувати теорію імовірностей.

Будемо вважати величини q, p випадковими. Про них відомо, що координати частинок системи лежать в об'ємі V , який обмежує систему, а кожна компонента імпульсу може мати будь-яке значення між $-\infty$ і $+\infty$. Згідно з теорією імовірностей введемо функцію розподілу $f(q, p)$ для величин q і p . Щоб її ввести, розглянемо елемент об'єму $d\Omega = dqdp$ у фазовому просторі системи. Ясно, що, рухаючись, фазова точка системи буде багаторазово повертатися в цей об'єм. На рис. 1.5 показана ділянка фазової траєкторії системи.

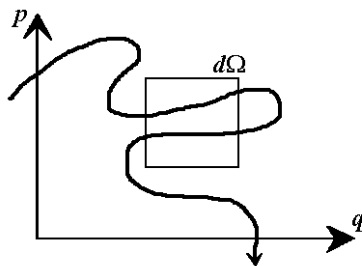


Рис. 1.5. Фазова траєкторія системи

На ній немає точок самоперетину і дотикання. Наявність таких точок суперечила б однозначності розв'язку рівнянь руху системи. Нехай dt – час перебування фазової точки в об'ємі $d\Omega$, а T – час спостереження над системою. Тоді величина

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T} = dw$$

є імовірністю того, що при спостереженні над системою в будь-який момент часу ми знайдемо її фазову точку в об'ємі $d\Omega$. Оскільки час dt пропорційний об'єму $d\Omega$, можемо записати:

$$dw = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{Td\Omega} d\Omega = f(q, p) d\Omega,$$

де

$$f(q, p) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \frac{dt}{d\Omega}$$

– густина імовірності стану системи. Вона має сенс імовірності перебування фазової точки в одиничному фазовому об'ємі. Величина f залежить від координат q, p об'єму $d\Omega$. Якщо система нерівноважна, її функція розподілу явно залежить також від часу: $f(q, p, t)$.

Визначена в такий спосіб функція розподілу відмінна від нуля, позитивна і неперервна. У випадку замкнутої системи неперервність впливає з так званої квазіергодичної гіпотези. Відповідно до цієї гіпотези, фазова траєкторія з часом проходить як завгодно близько до будь-якої точки на поверхні постійної енергії. Траєкторія замкнутої системи – скрізь щільна множина на гіперповерхні $H(q, p) = E$, але не збігається з нею. Якщо ж система перебуває в середовищі, згадана властивість функції розподілу пов'язана з заплутаністю фазової траєкторії, обумовленою випадковим впливом середовища.

Функція розподілу задовольняє умову нормування

$$\int d\Omega f(q, p) = 1, \quad (1.21)$$

де інтегрування виконується за всім фазовим простором

системи. Якщо проінтегрувати функцію розподілу тільки за імпульсами, одержимо розподіл за координатами у конфігураційному просторі:

$$f(q) = \int dp f(q, p).$$

Інтегрування за координатами дає функцію розподілу в імпульсному просторі:

$$f(p) = \int dq f(q, p).$$

Якщо система достовірно перебуває в певному мікростані q_0, p_0 , то функція розподілу дорівнює:

$$f(q, p) = \prod_{i=1}^r \delta(q_i - q_{0i}) \delta(p_i - p_{0i}).$$

Часто функцію розподілу $\rho(q, p)$ нормують умовою

$$\int \frac{d\Omega}{h^{3N} N!} \rho(q, p) = 1. \quad (1.22)$$

Видно, що f і ρ відрізняються постійним множником. При такому способі нормування імовірність знайти фазову точку в об'ємі $d\Omega$ дорівнює

$$\frac{d\Omega}{h^{3N} N!} \rho(q, p).$$

Причини появи імовірностей у квантовій статистиці аналогічні. Оскільки величини повного набору n макросистеми одержати практично неможливо, ми змушені вважати їх випадковими величинами і вводити квантову функцію розподілу ρ_n . Вона має сенс імовірності того, що величини n мають задані значення. Функція ρ_n задовольняє умову нормування

$$\sum_n \rho_n = 1. \quad (1.23)$$

Тут підсумовування виконується за дискретними значеннями величин повного набору. Якщо серед них є величини, які неперервно змінюються, за ними необхідно інтегрувати.

Необхідно мати на увазі, що не обов'язково використовувати імовірності для опису макросистеми. На будь-якому етапі від них можна відмовитись і описувати динаміку системи мікроскопічно. Теорія імовірностей використовується тому, що практично неможливо (і недоцільно) одержати q, p або величини n . Між тим від імовірностей у квантовій механіці відмовитися неможливо.

Використання імовірностей у статистиці передбачає введення статистичного ансамблю. Це набір копій нашої системи, які перебувають в однаковому макростані, але в різних допустимих мікростанах. Мікростан кожної такої системи в даний момент зображується точкою у фазовому просторі системи або набором величин n у випадку квантового статистичного ансамблю. У випадку нескінченної кількості копій одержуємо неперервну хмару фазових точок, яку можна характеризувати густиною $D(q, p)$. Інтеграл від цієї величини за деяким об'ємом

$$\int_{\Omega} d\Omega D(q, p) \quad (1.24)$$

дорівнює кількості точок, які потрапили в об'єм Ω . Ясно, що $D(q, p)$ також є функцією розподілу системи у фазовому просторі. Вона відрізняється від f і ρ способом нормування. Величину $\int d\Omega D(q, p)$ можна трактувати як відносне число копій, фазові точки яких перебувають в об'ємі $d\Omega$ фазового простору. Оскільки частинки рухаються, кожна фазова точка хмари описує свою фазову траєкторію. Різні

фазові траєкторії не стикаються і не перетинаються з причин, зазначених вище.

Щоб виділити статистичний ансамбль, необхідно задати тип вимірювання копій системи. Оскільки копії перебувають у різних мікростанах n (або q, p), результати вимірювання будуть різними. Саме сукупність результатів вимірювання і є статистичним ансамблем. Ансамбль вимірювання повного набору n або величин q, p називається повним. Реально вимірюється невелика кількість величин, яка набагато менша числа ступенів свободи системи. Ансамбль, який є при цьому, називається неповним, а опис системи за допомогою неповного ансамблю називають скороченим.

1.4. Середні значення фізичних величин

Фізичні величини в класичній механіці є функціями стану системи: $F = F(q, p)$. Оскільки координати й імпульси частинок змінюються з часом, величина F є складною функцією часу, явний вигляд якої для системи з величезним числом ступенів свободи не відомий. Щоб знайти залежність величини F від часу, необхідно проінтегрувати рівняння руху макросистеми, що практично неможливо. Будь-який реальний прилад, призначений для вимірювання величини F , не в змозі стежити за деталями її часової поведінки. У процесі вимірювання можна одержати лише середнє значення фізичної величини.

Середнє за часом вводиться і в інших курсах теоретичної фізики – у механіці, електродинаміці. Воно визначається співвідношенням:

$$\tilde{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt F(q(t), p(t)), \quad (1.25)$$

де T – час спостереження над системою. Як уже відзначалось, обчислити величину \tilde{F} для макросистеми практично неможливо.

Гіббс запропонував замінити середнє за часом (1.25) середнім за ансамблем. Формула для цього середнього запозичена з теорії імовірностей:

$$\bar{F} = \int dqdp f(q, p) F(q, p). \quad (1.26)$$

Для обчислення цієї величини немає необхідності інтегрувати рівняння руху системи. Досить знати її функцію розподілу $f(q, p)$. Вона вважається нормованою умовою (1.21). При інших способах нормування статистичне середнє (1.26) записується у вигляді

$$\bar{F} = \frac{\int dqdp \rho(q, p) F(q, p)}{\int dqdp \rho(q, p)} = \frac{\int dqdp D(q, p) F(q, p)}{\int dqdp D(q, p)}. \quad (1.27)$$

Постулюється, що середні (1.26) і (1.27) збігаються із термодинамічними величинами, які характеризують макросистему.

Виникає природне запитання про співвідношення середніх за часом (1.25) і за ансамблем (1.26). Вважається, що ці середні збігаються. Це твердження називається ергодичною гіпотезою. Доказ рівності цих середніх для реальних систем є однією з проблем статистичної фізики.

Якщо система підкоряється законам квантової механіки, статистичне середнє дорівнює:

$$\bar{F} = \sum_n \rho_n F_n, \quad (1.28)$$

де ρ_n – імовірність стану n , а F_n – значення фізичної величини F у стані n . У формулі (1.28) необхідно підсу-

мовувати за дискретними величинами повного набору та інтегрувати за величинами, які мають суцільний спектр.

Вирази (1.26) і (1.28) стосуються системи, яка перебуває в стані статистичної (термодинамічної) рівноваги. Під цим ми розуміємо стан, у якому функція розподілу і середні значення не залежать від часу. Необхідно мати на увазі, що рівновага макросистеми є динамічною. Завдяки хаотичному тепловому руху частинок величини, які належать системі, флюктують, якщо тільки вони не залишаються сталими за означенням.

Стан рівноваги має властивість транзитивності. Це означає, що коли рівноважна система 1, приведена в тепловий контакт із рівноважними системами 2 і 3, не змінює свого стану, то і системи 2 і 3, між якими встановлений тепловий контакт, також не змінять своїх станів.

Нерівноважні системи і процеси в них вивчаються в інших розділах теоретичної фізики – у нерівноважній термодинаміці і фізичній кінетиці. З досвіду відомо, що коли замкнута система, яка перебуває в нерівноважному стані, полишена на саму себе, то згодом вона досягає стану рівноваги. Це твердження називається нульовим принципом термодинаміки. Час досягнення рівноважного стану називається часом релаксації. Обчислення часу релаксації – одна із задач фізичної кінетики.

1.5. Матриця густини

Формула (1.28) дає середнє значення фізичної величини F у змішаному стані. Останній характеризується набором чистих станів $\{\psi_n\}$ та імовірностями ρ_n , з якими чисті стани входять у суміш. Підсумовування в (1.28) виконується за повним набором фізичних величин, що стосуються системи. Функції ψ_n є загальними власними функціями операторів повного набору. Індекс n в F_n означає, що ця

величина має в стані n певне значення. Іншими словами, величина F належить повному набору або є функцією величин, які входять у повний набір.

Запишемо середнє (1.28) у вигляді, який не залежить від представлення чистого стану. Для цього скористаємося тим, що квантовомеханічне середнє значення величини F у чистому стані ψ_n дорівнює:

$$\left(\psi_n^*, \hat{F}\psi_n\right) = \int dq \psi_n^*(q) \hat{F}\psi_n(q) = F_n.$$

Тоді середнє в змішаному стані буде таким:

$$\bar{F} = \sum_n \rho_n \left(\psi_n^*, \hat{F}\psi_n\right). \quad (1.29)$$

Воно дорівнює сумі добутків квантовомеханічних середніх у чистих станах на імовірності, з якими ці чисті стани входять у суміш. Ця формула справедлива й у тому випадку, коли суміш утворена довільними чистими станами ψ_i , що входять у змішаний стан з імовірностями w_i :

$$\bar{F} = \sum_i w_i \left(\psi_i^*, \hat{F}\psi_i\right). \quad (1.30)$$

Введемо інший повний набір фізичних величин k , які стосуються системи. Оператори цього набору не комутують з оператором \hat{F} . Отже, матриця, яка відповідає оператору \hat{F} , не діагональна в k -представленні. Її матричні елементи дорівнюють

$$F_{kk'} = \left(\phi_k^*, \hat{F}\phi_{k'}\right), \quad (1.31)$$

де ϕ_k – загальні власні функції операторів повного набору k . Величина F у стані k не має певного значення. Щоб одержати імовірність знаходження значення k у стані n ,

необхідно розкласти хвильову функцію ψ_n за повним ортонормованим набором $\{\phi_k\}$:

$$\psi_n(q) = \sum_k C_k^n \phi_k(q). \quad (1.32)$$

Тут $|C_k^n|^2$ – імовірність знаходження чистого стану ϕ_k у стані ψ_n . Підставляючи (1.32) у (1.29), одержуємо:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \sum_n \rho_n \left(\sum_k C_k^{n*} \phi_k^*, \hat{F} \sum_{k'} C_{k'}^n \phi_{k'} \right) = \\ &= \sum_{kk'} \sum_n \rho_n C_{k'}^n C_k^{n*} \left(\phi_k^*, \hat{F} \phi_{k'} \right) = \sum_{kk'} \rho_{k'k} F_{kk'}, \end{aligned} \quad (1.33)$$

де

$$\rho_{k'k} = \sum_n \rho_n C_{k'}^n C_k^{n*} \quad (1.34)$$

– матриця густини системи. Вона введена Л. Д. Ландау в 1927 році. Середнє (1.33) дорівнює сліду добутку двох матриць – матриці густини (1.34) і матриці (1.31) оператора величини, яка усереднюється, у k -представленні. З матрицею густини також може бути зіставлений оператор $\hat{\rho}$, який називається статистичним оператором. Отже, середнє (1.33) дорівнює:

$$\bar{F} = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{F}). \quad (1.35)$$

Оскільки слід оператора не залежить від представлення, для обчислення середнього (1.35) можна використовувати будь-яке зручне представлення. У формулі (1.28) використано представлення, у якому оператори $\hat{\rho}$ і \hat{F} діагональні.

З формули (1.34) видно, що матриця густини ермітова:

$$\rho_{k'k}^* = \rho_{kk'}.$$

Отже, статистичний оператор ермітів:

$$\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}.$$

Якщо у формулі (1.35) замість \hat{F} взяти одиничний оператор, одержимо умову нормування для статоператора:

$$\text{Sp} \hat{\rho} = 1. \quad (1.36)$$

Діагональний матричний елемент матриці густини (1.34) позитивний:

$$\rho_{kk} = \sum_n \rho_n |C_k^n|^2 \geq 0. \quad (1.37)$$

Ця величина має сенс імовірності того, що чистий стан k входить у змішаний стан.

1.6. Статистична незалежність

Виділимо в макроскопічній системі її макроскопічні підсистеми. Вони взаємодіють між собою. Оскільки між-атомні сили короткодійчі, у взаємодії підсистем беруть участь лише ті частинки, які розташовані в тонкому шарі поблизу межі розподілу цих підсистем. Якщо лінійні розміри підсистеми порядку R , то кількість частинок у приповерхневому шарі порядку R^2 , а в об'ємі підсистеми – порядку R^3 . Із збільшенням R відношення енергії взаємодії підсистем до енергії кожної з них швидко зменшується. Тому макроскопічні частини системи можна вважати майже незалежними (квазінезалежними). У результаті вони будуть статистично незалежними. Це означає, що значення величин, які належать до однієї підсистеми, не впливають на імовірності значень величин для інших підсистем.

Квазінезалежність підсистем можна сформулювати в такий спосіб. Нехай f_a – функція розподілу підсистеми a , що входить до складу макросистеми. Імовірність знайти фазову точку підсистеми a в елементі об’єму $d\Omega_a$ її фазового простору дорівнює $f_a d\Omega_a$. Імовірність знайти фазову точку всієї системи в об’ємі $d\Omega_{12\dots}$ її фазового простору позначимо через $f_{12\dots} d\Omega_{12\dots}$, де $f_{12\dots}$ – функція розподілу для всієї системи. Статистична незалежність підсистем означає, що

$$f_{12\dots} d\Omega_{12\dots} = \prod_a f_a d\Omega_a .$$

Оскільки $d\Omega_{12\dots} = \prod_a d\Omega_a$, одержуємо

$$f_{12\dots} = \prod_a f_a = f_1 f_2 \dots \quad (1.38)$$

Таким чином, функція розподілу макросистеми мультиплікативна. Вона має вигляд добутку функцій розподілу її незалежних частин. Справедливе і обернене твердження. Якщо функція розподілу системи має вигляд (1.38), її частини незалежні. Розглянемо величину $F_1 F_2 \dots$, що стосується системи, де F_a стосується її підсистеми a . Середнє значення цієї величини дорівнює:

$$\overline{F_1 F_2 \dots} = \int d\Omega_{12\dots} f_{12\dots} F_1 F_2 \dots$$

Використовуючи властивість (1.38), знаходимо

$$\overline{F_1 F_2 \dots} = \bar{F}_1 \bar{F}_2 \dots, \quad (1.39)$$

де

$$\bar{F}_a = \int d\Omega_a f_a F_a$$

– середнє для підсистеми a .

Як уже відзначалося, макроскопічні величини, що характеризують рівноважну систему, не залишаються сталими – вони флюктують. Мірою флюктуації величини F є середня квадратична флюктуація (дисперсія):

$$\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}} = \sqrt{\overline{(F - \bar{F})^2}}, \quad (1.40)$$

або відносна флюктуація:

$$\delta F = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\bar{F}}.$$

Щоб оцінити цю величину, виділимо в системі N майже однакових макрочастин. Розглянемо адитивну величину

$$F = \sum_a F_a,$$

де F_a стосується частини a . Її середнє значення дорівнює

$$F = N\bar{F}_a.$$

Відхилення величини F від середнього значення таке:

$$\Delta F = F - \bar{F} = \sum_a \Delta F_a.$$

Отже,

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{\sum_{ab} \Delta F_a \Delta F_b} = \sum_{ab} \overline{\Delta F_a \Delta F_b}.$$

Оскільки підсистеми a і b незалежні, то з (1.39) знаходимо:

$$\overline{\Delta F_a \Delta F_b} = \overline{(\Delta F_a)^2} \delta_{ab}.$$

У результаті маємо

$$\overline{(\Delta F)^2} = \sum_a \overline{(\Delta F_a)^2} = N \overline{(\Delta F_a)^2},$$

$$\delta F = \frac{\sqrt{(\Delta F_a)^2}}{\bar{F}_a} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.41)$$

Видно, що зі збільшенням кількості підсистем, тобто кількості частинок у системі, відносна флуктуація величини F зменшується. Ця обставина дозволяє знехтувати флуктуаціями величин у термодинаміці, якщо тільки не розглядаються явища, обумовлені флуктуаціями.

Уведемо функцію розподілу w для випадкової флуктуючої величини F . Визначимо її так, щоб імовірність знайти величину F в інтервалі $F, F + dF$ дорівнювала $w(F)dF$. Тоді співвідношення (1.41) означає, що при вимірюванні величини F ми будемо одержувати для неї значення, близькі до середнього \bar{F} . Функція розподілу $w(F)$ буде мати гострий максимум, коли $F = \bar{F}$, і швидко зменшуватись при віддаленні від цього значення. Дисперсія (1.40) дає порядок величини ширини кривої $w(F)$.

1.7. Теорема Ліувілля

Повернемося до статистичного ансамблю, розглянутого в підрозділі 1.3. Число фазових точок у деякому об'ємі Ω у момент t дорівнює:

$$\int_{\Omega} d\Omega D(q, p, t).$$

Тут вважається, що функція розподілу D може явно залежати від часу. Зміна числа фазових точок у цьому об'ємі за одиницю часу дорівнює:

$$\int_{\Omega} d\Omega \frac{\partial D}{\partial t}.$$

Оскільки в об'ємі Ω немає ні джерел, ні стоків фазових точок, їх число змінюється лише за рахунок руху через поверхню Σ , що обмежує об'єм Ω . Число точок, які перетинають ділянку $d\Sigma$ цієї поверхні за одиницю часу, дорівнює:

$$\vec{u}Dd\vec{\Sigma},$$

де $\vec{u} = (\dot{q}, \dot{p})$ – швидкість «фазової рідини», а вектор $d\vec{\Sigma}$ спрямований уздовж зовнішньої нормалі до ділянки $d\Sigma$. У результаті закон збереження числа фазових точок може бути записаний у вигляді:

$$-\int_{\Omega} d\Omega \frac{\partial D}{\partial t} = \oint_{\Sigma} d\vec{\Sigma} \vec{u}D. \quad (1.42)$$

Використовуючи теорему Гаусса

$$\oint_{\Sigma} d\vec{\Sigma} \vec{u}D = \int_{\Omega} d\Omega \operatorname{div}(\vec{u}D)$$

і вважаючи об'єм Ω нескінченно малим, можемо переписати закон збереження (1.42) у диференціальній формі:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{u}D) = 0. \quad (1.43)$$

Вхідна сюди дивергенція дорівнює:

$$\operatorname{div}(\vec{u}D) = D\operatorname{div}\vec{u} + \vec{u}\nabla D.$$

Якщо у виразі

$$\operatorname{div}\vec{u} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)$$

врахувати рівняння Гамільтона (1.1), то одержимо

$$\operatorname{div}\vec{u} = 0. \quad (1.44)$$

Це означає, що розглянута тут «фазова рідина» нестислива. У результаті рівняння (1.43) набуває вигляду

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \bar{u} \nabla D = 0.$$

Знову використовуючи рівняння (1.1), знаходимо

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \{D, H\} = 0, \quad (1.45)$$

де

$$\{D, H\} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

– дужки Пуассона для функції розподілу $D(q, p, t)$ і гамільтонової функції $H(q, p, t)$. Остання явно залежить від часу, якщо система перебуває в заданому змінному зовнішньому полі. Рівняння (1.45) називається рівнянням Ліувілля. Воно справедливе також і для функцій f і ρ , які відрізняються від D нормувальним множником:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0. \quad (1.46)$$

У квантовій статистиці роль функції розподілу ρ відіграє статистичний оператор $\hat{\rho}$.

Щоб одержати рівняння для нього, необхідно в (1.46) здійснити заміни

$$\rho \rightarrow \hat{\rho}, \quad \{\rho, H\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}],$$

де $[\hat{\rho}, \hat{H}] = \hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}$ – комутатор операторів. Тоді одержуємо квантове рівняння Ліувілля:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0. \quad (1.47)$$

Повна похідна за часом

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

з урахуванням рівнянь (1.1) може бути записана у вигляді:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}.$$

З огляду на (1.46), одержуємо звідси

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (1.48)$$

Це означає, що функція розподілу стала вздовж фазової траєкторії. Якщо точка (q, p) у момент t перебуває на одній траєкторії з точкою (q_0, p_0) у момент $t = 0$, маємо:

$$\rho(q, p, t) = \rho(q_0, p_0, 0). \quad (1.49)$$

У момент $t = 0$ виділимо у фазовому просторі системи нескінченно малий елемент об'єму $d\Omega_0$ і будемо стежити за фазовими точками, що знаходяться усередині цього об'єму. У момент t вони будуть у деякому іншому об'ємі $d\Omega$. Їх число дорівнює:

$$D(q_0, p_0, 0) d\Omega_0 = D(q, p, t) d\Omega.$$

З огляду на рівність (1.49), отримуємо

$$d\Omega = d\Omega_0,$$

тобто виділена ділянка у фазовому просторі деформується, але її величина не змінюється (рис.1.6).

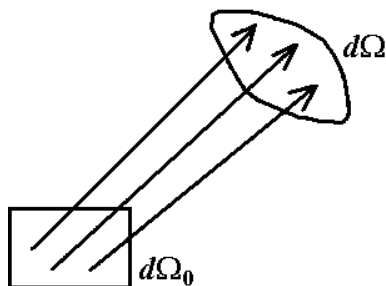


Рис. 1.6. Рух фазового об'єму

Це твердження справедливе і для скінченного об'єму у фазовому просторі:

$$\int_{\Omega} d\Omega = \int_{\Omega_0} d\Omega_0. \quad (1.50)$$

Щоб переконатися в цьому, використаємо розв'язок рівнянь (1.1) $q = q(q_0, p_0, t)$, $p = p(q_0, p_0, t)$. Він однозначно пов'язує величини q, p і q_0, p_0 . Переходячи в лівій частині рівності (1.50) до інтегрування за змінними q_0, p_0 , одержуємо

$$\int_{\Omega} d\Omega = \int_{\Omega_0} d\Omega_0 J,$$

де

$$J = \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p}{\partial q_0} & \frac{\partial p}{\partial p_0} \end{vmatrix}$$

– якобіан переходу. У початковий момент він дорівнює одиниці. Переконаємося в тому, що якобіан не залежить від часу:

$$\frac{dJ}{dt} = 0.$$

Для цього скористаємося відомою властивістю якобіана:

$$\frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \frac{\partial(q, p)}{\partial(q', p')} \cdot \frac{\partial(q', p')}{\partial(q_0, p_0)}, \quad (1.51)$$

де q', p' – координати й імпульси частинок системи в довільний момент t' . Диференціюючи співвідношення (1.51) за часом t при постійних t_0 і t' , одержуємо

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

Після диференціювання покладемо $t' = t$. При цьому відмінні від нуля лише елементи детермінанта, розташовані на головній діагоналі:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right).$$

З огляду на (1.44), одержуємо

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

тобто якобіан J завжди дорівнює одиниці. Це доводить інваріантність фазового об'єму (1.50).

Співвідношення (1.46), (1.48) і (1.50) є різними формулюваннями теореми Ліувілля. Якщо система рівноважна,

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Тоді рівняння (1.46) набуває вигляду:

$$\{\rho, H\} = 0.$$

У квантовій статистиці $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$. Це означає, що функція розподілу замкнутої системи є інтегралом рівнянь руху (1.1). Оскільки функція розподілу макросистеми, яка складається з незалежних частин, мультиплікативна, логарифм функції розподілу – це адитивний інтеграл руху. Але з механіки відомо лише сім однозначних адитивних інтегралів руху – енергія E , три компоненти імпульсу системи \vec{P} і три компоненти кутового моменту \vec{M} . Отже, $\ln \rho$ – функція цих величин. Логарифм функції розподілу підсистеми a повинен мати вигляд:

$$\ln \rho_a = \alpha_a - \beta E_a + \vec{\gamma} \vec{P}_a + \vec{\delta} \vec{M}_a, \quad (1.52)$$

де індексом a позначені величини, що стосуються підсистеми a , $\alpha_a, \beta, \vec{\gamma}, \vec{\delta}$ – сталі величини. Якщо підсистема розглядається в системі координат, відносно якої вона як ціле нерухома, то з (1.52) випливає

$$\ln \rho_a = \alpha_a - \beta E_a.$$

Це означає, що координати q, p квазізамкнутої підсистеми входять у її функцію розподілу тільки через функцію Гамільтона:

$$\rho = \rho(H(q, p)). \quad (1.53)$$

На перший погляд здається, що проблема побудови явного вигляду функції розподілу макроскопічної системи зводиться до інтегрування рівняння Ліувілля (1.46) з належною початковою умовою. Однак розв'язати це рівняння так само важко, як і систему рівнянь Гамільтона. Тому побудова функції розподілу рівноважної системи вимагає додаткового постулату.

1.8. Мікроканонічний розподіл

Переходимо до побудови функції розподілу замкнутої рівноважної системи. Розглянемо спочатку класичну систему. Її макростан характеризується об'ємом V і енергією E . Насправді замкнутих систем не буває. Реальна система завжди взаємодіє з оточенням. Це приводить до того, що її енергія не фіксована точно, а лежить у деякому проміжку $[E, E + \delta E]$. Іншими словами, фазова точка системи міститься в тонкому шарі між двома гіперповерхнями постійної енергії у фазовому просторі системи: $H(q, p) = E$ і $H(q, p) = E + \delta E$. Припустимо, що функція розподілу ρ стала в межах цього шару. Фазова точка системи з рівною імовірністю може бути знайдена в будь-якій ділянці шару і не виходить за його межі:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} C, & E \leq H(q, p) \leq E + \delta E, \\ 0, & E > H(q, p) > E + \delta E. \end{cases}$$

Стала C може бути знайдена з умови нормування (1.22). Вона дорівнює:

$$C = \frac{1}{W},$$

де W – статистична вага (1.12) макростану системи. Отже,

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{W}, & E \leq H(q, p) \leq E + \delta E, \\ 0, & E > H(q, p) > E + \delta E. \end{cases} \quad (1.54)$$

Такий розподіл називається мікроканонічним.

Поряд з функцією розподілу ρ у фазовому просторі введемо функцію розподілу за енергією $w(E)$. Вона визначається так, що імовірність знайти енергію системи

в проміжку $[E, E + dE]$ дорівнює $w(E)dE$. Ця функція нормована умовою

$$\int dE w(E) = 1,$$

де інтегрування виконується за всією віссю енергії. Оскільки функція розподілу ρ залежить лише від енергії системи, легко виявити, що імовірність знайти фазову точку системи в проміжку dE дорівнює:

$$w(E)dE = \rho(E)d\Gamma(E),$$

де $d\Gamma(E)$ – число мікростанів у проміжку dE . З огляду на співвідношення $d\Gamma = \nu(E)dE$, де $\nu(E)$ – густина станів, одержуємо

$$w(E) = \rho(E)\nu(E). \quad (1.55)$$

Можна показати, що функція розподілу $w(F)$ для будь-якої величини $F(q, p)$, що стосується системи, дорівнює

$$w(F) = \int \frac{d\Omega}{h^{3N} N!} \rho(q, p) \delta[F - F(q, p)].$$

З формул (1.15), (1.54) і (1.55) випливає, що у випадку квазізамкнутої системи і $\delta E \ll E$ функція розподілу за енергією дорівнює

$$w(E) = \frac{1}{W} \cdot \frac{W}{\delta E} = \frac{1}{\delta E}$$

усередині проміжку і стає рівною нулю за його межами. У випадку $\delta E = 0$ строго замкнутої системи з енергією E , одержуємо

$$w(H) = \delta(H - E),$$

де через H позначений аргумент функції w . Тоді у цьому

випадку з формули (1.55) одержуємо

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\nu(E)} \delta[E - H(q, p)].$$

Як і очікувалось, функція розподілу стає нескінченною на гіперповерхні постійної енергії і дорівнює нулю за її межами.

Число мікростанів квантової системи в проміжку $[E, E + \delta E]$ дорівнює статистичній вазі W (1.12). Постулюючи рівну імовірність для всіх цих станів, знаходимо функцію розподілу за станами:

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{W}, & E \leq E_n \leq E + \delta E, \\ 0, & E_n < E \text{ або } E_n > E + \delta E. \end{cases} \quad (1.56)$$

Її можна записати у вигляді:

$$\rho_n(E, V) = \frac{\Delta(E - E_n)}{W(E, V)},$$

де Δ – функція, що фігурує в (1.13). Такий розподіл у квантовій статистиці називається мікроканонічним. Йому відповідає мікроканонічний ансамбль.

Щоб одержати функцію розподілу за енергією w_i для квантової системи, перепишемо статвагу у вигляді:

$$W = \sum_{E \leq E_i \leq E + \delta E} g_i,$$

де підсумовування виконується за рівнями енергії, а g_i – кратність виродження рівня E_i . Тоді імовірність того, що енергія системи дорівнює E_i , має вигляд відношення числа

станів з енергією E_i до повного числа станів у проміжку δE :

$$w_i = g_i / W.$$

1.9. Ентропія

Опис системи, прийнятий у класичній або квантовій механіці, є найбільш детальним. Якщо відоме положення фазової точки системи в її фазовому просторі або відома хвильова функція, ми маємо повну інформацію про систему. Перехід до менш детального опису, прийнятому в статистичній фізиці, супроводжується втратою інформації про стан системи. Мірою невизначеності в інформації є ентропія. Вона характеризує «ступінь розмазаності» макроскопічного стану системи за її можливими мікроскопічними станами, які достовірно не відомі.

Визначимо ентропію σ рівноважної квантової системи так, щоб вона була позитивною і адитивною. Ентропія системи повинна дорівнювати сумі ентропій її незалежних макрочастин. Зажадаємо, щоб у чистому стані, коли ми маємо повну інформацію про систему, ентропія дорівнювала нулю. У стані повної невизначеності, коли система з рівною імовірністю ρ_n перебуває в будь-якому можливому мікростані n , ентропія повинна бути максимальною. Легко переконатися, що ці вимоги задовольняє гіббсівський вираз для ентропії:

$$\sigma = -\overline{\ln \rho}. \quad (1.57)$$

Відповідно до формули (1.28), цей вираз дорівнює:

$$\sigma = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n. \quad (1.58)$$

Оскільки $0 \leq \rho_n \leq 1$, ентропія позитивна: $\sigma \geq 0$. Функція

розподілу макросистеми мультиплікативна, тому ентропія (1.57) адитивна. У випадку чистого стану n_0 ентропія системи дорівнює нулю. Дійсно, у цьому стані

$$\rho_n = \delta_{nn_0} = \begin{cases} 1, & n = n_0, \\ 0, & n \neq n_0. \end{cases}$$

Тоді

$$\sigma = -\sum_n \delta_{nn_0} \ln \delta_{nn_0} = -\ln \delta_{n_0 n_0} = 0.$$

Переконаємося в тому, що коли ентропія системи максимально можлива при заданих зовнішніх умовах, то функція розподілу від індексу стану n не залежить. Це відповідає повній невизначеності інформації про стан системи. Відповідний ансамбль є найбільш хаотичним.

З'ясуємо, яка функція розподілу приводить до максимуму ентропії при одній додатковій умові:

$$\sum_n \rho_n = 1.$$

Це – відома задача на умовний екстремум. Вона розв'язується методом множників Лагранжа. Необхідною умовою екстремуму ентропії є рівність нулю її варіації за функцією розподілу:

$$\delta\sigma = -\sum_n (\ln \rho_n + 1) \delta\rho_n = 0. \quad (1.59)$$

Звідси не можна зробити висновок, що вираз в дужках дорівнює нулю, тому що величини $\delta\rho_n$ не незалежні. Вони пов'язані однією умовою:

$$\sum_n \delta\rho_n = 0. \quad (1.60)$$

За цією умовою одна з величин, наприклад, $\delta\rho_{n_1}$, може

бути виражена через інші незалежні величини:

$$\delta\rho_{n_1} = -\delta\rho_{n_2} - \delta\rho_{n_3} - \dots$$

Домножимо рівність (1.60) на множник Лагранжа λ , що не залежить від n , і складемо його з (1.59):

$$\sum_n (\ln \rho_n + 1 + \lambda) \delta\rho_n = 0.$$

Виділимо в цій сумі доданок з $n = n_1$:

$$(\ln \rho_{n_1} + 1 + \lambda) \delta\rho_{n_1} + \sum_{n \neq n_1} (\ln \rho_n + 1 + \lambda) \delta\rho_n = 0.$$

Підберемо λ так, щоб перший доданок став рівним нулю:

$$(\ln \rho_{n_1} + 1 + \lambda) = 0.$$

Оскільки у $\sum_{n \neq n_1}$ величини $\delta\rho_n$ незалежні, маємо:

$$\ln \rho_n + 1 + \lambda = 0, \quad n = n_2, n_3, \dots$$

У результаті ми одержали замкнуту систему рівнянь для $\delta\rho_n$ і λ :

$$\ln \rho_n + 1 + \lambda = 0, \quad n = n_1, n_2, \dots,$$

$$\sum_n \rho_n = 1.$$

З цієї системи випливає

$$\rho_n = e^{-1-\lambda},$$

тобто функція розподілу дійсно не залежить від індексу стану n .

З формули (1.59) випливає, що варіаційна похідна ентропії за функцією розподілу дорівнює:

$$\frac{\delta\sigma}{\delta\rho_n} = -1 - \ln \rho_n.$$

Отже,

$$\frac{\delta^2\sigma}{\delta\rho_n^2} = -\frac{1}{\rho_n} < 0.$$

Ентропія стану, у якому ρ_n не залежить від n , максимальна.

Формула (1.57) справедлива і для класичної системи. Тільки середнє визначається тепер формулою (1.27):

$$\sigma = -\int \frac{d\Omega}{h^{3N} N!} \rho(q, p) \ln \rho(q, p). \quad (1.61)$$

Видно, що ентропія (1.58) і (1.61) безрозмірна.

Застосуємо формулу (1.58) до мікромканонічного ансамблю. Підставляючи функцію розподілу (1.56) у вираз (1.58), одержуємо

$$\sigma = \ln W, \quad (1.62)$$

де W – статистична вага макростану системи. Формула (1.62) має ім'я Больцмана.

Як приклад використання формули (1.62) обчислимо ентропію дворівневої системи. Розглянемо N незалежних частинок, кожна з яких має внутрішню ступінь свободи. Останній відповідають два рівні енергії: $-\varepsilon_0, +\varepsilon_0$. Одержимо внесок внутрішніх ступенів свободи частинок в ентропію. Для цього необхідно знайти число мікростанів W , що реалізують макростан системи. Макростан характеризується числом частинок $N = N_+ + N_-$ і енергією системи

$$E = \varepsilon_0 (N_+ - N_-) = \varepsilon_0 M,$$

де N_{\pm} – числа частинок на верхньому і нижньому рівнях.

Мікростан системи – певний розподіл частинок за рівнями. Оскільки переставлення частинок на одному рівні не приводять до нових мікростанів, знаходимо:

$$W = C_N^{N_-} = \frac{N!}{N_+!N_-!}.$$

З огляду на

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + M), \quad N_- = \frac{1}{2}(N - M),$$

одержуємо для ентропії дворівневої системи вираз:

$$\sigma = \ln \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N + M)\right]! \left[\frac{1}{2}(N - M)\right]!}.$$

Ентропія залежить від числа частинок у системі і її енергії.

1.10. Ентропія ідеального газу

Визначимо внесок поступальних ступенів свободи частинок в ентропію класичної системи. Частинки системи вважаємо незалежними. Тоді гамільтонова функція системи залежить тільки від імпульсів частинок:

$$H(p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}. \quad (1.63)$$

Тут m – маса частинки, індекс i нумерує компоненти імпульсів частинок. Поверхнею постійної енергії E в імпульсному просторі є сфера

$$\sum_i p_i^2 = 2mE$$

радіусом $\sqrt{2mE}$.

Статвага макростану системи (1.14) пропорційна об'єму кульового шару у фазовому просторі між близькими

гіперповерхнями постійної енергії. Оскільки підінтегральна функція в (1.14) не залежить від координат частинок, інтегрування за координатами кожної частинки дає об'єм системи V , а інтеграл за координатами усіх частинок дорівнює V^N . Залишається обчислити об'єм кульового шару між гіперсферами $H(p) = E$ і $H(p) = E + \delta E$ в імпульсному просторі.

Переконаємося в тому, що при великому числі ступенів свободи системи майже весь об'єм багатомірної кулі зосереджений у тонкому приповерхневому шарі.

Відомо, що об'єм k -мірної кулі дорівнює

$$V_k = C_k R^k, \quad (1.64)$$

де R – її радіус, а

$$C_k = \frac{\pi^{k/2}}{\Gamma\left(\frac{k}{2} + 1\right)}.$$

Тут Γ – гамма-функція Ейлера. Ми сподіваємося, що позначення гамма-функції і числа станів однією буквою не призведе до непорозумінь. Об'єм кульового шару між сферами з радіусами R і $R - \Delta R$ дорівнює:

$$C_k R^k - C_k (R - \Delta R)^k = V_k \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right)^k \right].$$

Цей вираз можна записати так:

$$V_k \left[1 - \left(1 - \frac{k \frac{\Delta R}{R}}{k} \right)^k \right].$$

При $k \gg 1$ він приблизно дорівнює

$$V_k \left(1 - e^{-k \frac{\Delta R}{R}} \right) \approx V_k.$$

Це означає, що статвагу у формулі Больцмана (1.62) для ентропії можна замінити числом станів $\Gamma(E)$ під поверхнею постійної енергії:

$$\sigma = \ln \Gamma. \quad (1.65)$$

Використовуючи формулу (1.64) для об'єму кулі радіусом $R = (2mE)^{1/2}$ у $3N$ -мірному імпульсному просторі, одержуємо для числа станів вираз

$$\Gamma(E, V) = \frac{\pi^{3N/2} V^N (2m)^{3N/2} E^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}. \quad (1.66)$$

При $N=1$ з урахуванням $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ звідси випливає отриманий раніше вираз для одночастинкової густини станів (1.20).

Оскільки $N \gg 1$, можна у (1.66) використати формулу Стірлінга:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (1.67)$$

Тут $e \approx 2,7$ – основа натуральних логарифмів. Тоді ентропія ідеального газу дорівнює:

$$\sigma(E, V) = N \ln \left[e \left(\frac{4\pi em}{3h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right]. \quad (1.68)$$

Цей вираз називається формулою Сакура – Тетроде.

З формули (1.68) видно, що ентропія адитивна. З ростом числа частинок при незмінних питомих величинах V/N і E/N вона зростає пропорційно N . Відзначимо, що адитивність ентропії досягнута завдяки врахуванню $N!$ у знаменнику (1.10). Якби тотожність однакових частинок не була врахована, адитивність ентропії була б загублена. Ця ситуація відома під назвою парадокса Гіббса.

Розв'язуючи рівняння (1.68) відносно енергії, одержуємо:

$$E(\sigma, V) = N \frac{3h^2}{4\pi m e^{2/3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{\sigma}{N} - 1\right). \quad (1.69)$$

Енергія ідеального газу виражена через параметри V і σ , що характеризують його макростан. Із (1.69) легко знаходимо частинні похідні

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\sigma = -\frac{2}{3} \frac{E}{V}, \quad (1.70)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)_V = \frac{2}{3} \frac{E}{N},$$

які будуть використані надалі.

1.11. Закон зростання ентропії

Ентропія системи, що перебуває в стані статистичної рівноваги, визначається співвідношеннями (1.58) і (1.61). Функція розподілу, що входить у ці формули, явно не залежить від часу. Природно припустити, що ентропія нерівноважної системи дається тими ж формулами (1.58) і (1.61), у які необхідно підставити нерівноважну функцію

розподілу. Тоді ентропія нерівноважної системи буде залежати від часу. У класичній статистиці вона дорівнює:

$$\sigma(t) = - \int d\Gamma \rho(q, p, t) \ln \rho(q, p, t), \quad (1.71)$$

де $d\Gamma = \frac{dqdp}{h^{3N} N!}$ – число станів в об'ємі $dqdp$.

Відповідно до нульового принципу термодинаміки нерівноважна система, полишена на саму себе, прагне перейти в стан рівноваги. У цьому стані функція розподілу і макроскопічні величини від часу не залежать. Перехід до рівноваги супроводжується зростанням ентропії системи. Закон зростання ентропії замкнутої системи

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} \geq 0 \quad (1.72)$$

є одним із формулювань другого принципу термодинаміки. Знак рівності в (1.72) стосується рівноважної системи, ентропія якої не змінюється, а знак $>$ – нерівноважної системи. Процеси, при яких ентропія замкнутої системи не змінюється, називаються оборотними, а процеси, що супроводжуються зростанням ентропії, називаються необоротними.

Спробуємо одержати нерівність (1.72), використовуючи формулу (1.71). Для цього порівняємо ентропію нерівноважної системи в момент $t = 0$

$$\sigma(0) = - \int d\Gamma_0 \rho(q_0, p_0, 0) \ln \rho(q_0, p_0, 0)$$

з ентропією (1.71) у пізніший момент t . Нехай точки (q_0, p_0) і (q, p) лежать на фазовій траєкторії системи. Згідно з теоремою Ліувілля,

$$\rho(q_0, p_0, 0) = \rho(q, p, t),$$

$$d\Gamma_0 = d\Gamma.$$

Отже, ентропія нерівноважної системи, визначена співвідношенням (1.71), не залежить від часу: $\sigma(t) = \sigma(0)$. Цей результат можна одержати шляхом диференціювання ентропії (1.71) за часом з використанням рівняння Ліувілля (1.46). Таким чином, рівняння Ліувілля не суперечить детермінізму класичної механіки.

Щоб одержати закон зростання ентропії, Пауль і Тетяна Еренфести запропонували замінити точну функцію розподілу ρ у (1.71) «огрубленою». Вони усереднили функцію розподілу ρ за малими комірками об'єму ω_i у фазовому просторі системи:

$$\tilde{\rho}_i(t) = \frac{1}{\omega_i} \int_{\omega_i} d\Omega \rho(q, p, t). \quad (1.73)$$

Об'єм ω_i вибирається не дуже малим, щоб він мав багато точок ансамблю. З іншого боку, об'єм ω_i не повинен бути занадто великим, щоб цілком не згладити функцію розподілу. Функція (1.73) стала в межах комірки ω_i . Вона нормована так само, як і функція ρ . Дійсно,

$$\int d\Omega \tilde{\rho}_i = \sum_i \omega_i \tilde{\rho}_i = \sum_i \omega_i \frac{1}{\omega_i} \int_{\omega_i} d\Omega \rho = \sum_i \int_{\omega_i} d\Omega \rho = \int d\Omega \rho. \quad (1.74)$$

Підставимо (1.73) у формулу Гіббса (1.61):

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(t) &= -\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega \tilde{\rho}(q, p, t) \ln \tilde{\rho}(q, p, t) = \\ &= -\frac{1}{h^{3N} N!} \sum_i \omega_i \tilde{\rho}_i \ln \tilde{\rho}_i, \end{aligned} \quad (1.75)$$

де (q, p) – координати елемента об'єму ω_i . Переконаємося в тому, що ентропія замкнутої системи, визначена співвід-

ношенням (1.75), зростає з часом. Припустимо, що в початковий момент часу огрублена функція розподілу збігається з точною:

$$\tilde{\rho}(q_0, p_0, 0) = \rho(q_0, p_0, 0). \quad (1.76)$$

Порівняємо ентропію (1.75) у момент t з ентропією в початковий момент часу:

$$\tilde{\sigma}(0) = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega_0 \tilde{\rho}(q_0, p_0, 0) \ln \tilde{\rho}(q_0, p_0, 0), \quad (1.77)$$

де точки (q_0, p_0) і (q, p) лежать на одній фазовій траєкторії. З огляду на $d\Omega_0 = d\Omega$ і початкову умову (1.76), одержуємо

$$\tilde{\sigma}(0) = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega \rho(q_0, p_0, 0) \ln \rho(q_0, p_0, 0).$$

Згідно з теоремою Ліувілля,

$$\rho(q_0, p_0, 0) = \rho(q, p, t).$$

Тоді

$$\tilde{\sigma}(0) = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega \rho(q, p, t) \ln \rho(q, p, t). \quad (1.78)$$

У співвідношенні (1.75) можна зняти знак \sim над функцією розподілу, яка стоїть перед логарифмом. Дійсно,

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(t) &= -\frac{1}{h^{3N} N!} \sum_i \omega_i \tilde{\rho}_i \ln \tilde{\rho}_i = -\frac{1}{h^{3N} N!} \sum_i \ln \tilde{\rho}_i \int_{\omega_i} d\Omega \rho = \\ &= -\frac{1}{h^{3N} N!} \sum_i \int_{\omega_i} d\Omega \rho \ln \tilde{\rho}_i = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega \rho \ln \tilde{\rho}. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Вираз $\ln \tilde{\rho}_i$ сталий усередині комірки ω_i , і тому він вне-

сений під знак інтеграла $\int_{\omega_i} d\Omega$. Різниця (1.79) і (1.78)

дорівнює

$$\tilde{\sigma}(t) - \tilde{\sigma}(0) = -\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega \rho(q, p, t) \ln \frac{\tilde{\rho}(q, p, t)}{\rho(q, p, t)}.$$

Із урахуванням збереження нормування (1.74) цю різницю можна переписати так:

$$\tilde{\sigma}(t) - \tilde{\sigma}(0) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Omega \rho \left(\ln \frac{\rho}{\tilde{\rho}} + \frac{\tilde{\rho}}{\rho} - 1 \right). \quad (1.80)$$

Оскільки

$$\ln \frac{\rho}{\tilde{\rho}} + \frac{\tilde{\rho}}{\rho} - 1 \geq 0,$$

різниця (1.80) позитивна, тобто ентропія (1.75) нерівноважної замкнутої системи дійсно зростає з часом. Знак рівності має місце лише при $\tilde{\rho}(q, p, t) = \rho(q, p, t)$, тобто в стані рівноваги.

Нерівність $\dot{\tilde{\sigma}} > 0$ ми одержали тому, що при переході від точної функції розподілу до огрубленої частина інформації про систему втрачається. Знання $\tilde{\rho}_i$ не дає ніякої інформації про структуру комірки ω_i . При переході до огрубленої функції розподілу «включається» механізм необоротності, який забезпечує зростання ентропії. Однак усереднення функції розподілу не вирішує питання про зростання ентропії. Дійсно, темп зростання залежить від об'єму комірки ω_i . Чим менший цей об'єм, тим повільніше це зростання. Зростання ж ентропії не може залежати від масштабу усереднення.

Що стосується формули Больцмана (1.62) для ентропії, яка має комбінаторне походження, то вона придатна і у ви-

падку нерівноважної системи. З неї випливає, що при переході системи в стан рівноваги зростає статистична вага стану. Рівноважним є такий стан, який здійснюється найбільшим числом мікроспособів.

Закон зростання ентропії має імовірнісний характер. Якщо замкнута система в початковий момент перебуває в нерівноважному стані, то більш імовірно, що в наступні моменти її ентропія буде монотонно зростати, якщо знехтувати малими флуктуаціями, які супроводжуються зменшенням ентропії.

Клаузіус застосував закон зростання ентропії до всього Всесвіту і дійшов висновку про неминучість його теплової смерті. Він припустив, що Всесвіт замкнутий і тому в ньому відбуваються необоротні процеси, які супроводжуються зростанням ентропії. Всесвіт з часом досягає стану рівноваги, у якому всі процеси в ньому припиняються, крім хаотичного теплового руху частинок. Між тим спостереження над доступною нам частиною Всесвіту показують, що вона не прагне до стану рівноваги. Вихід з цього утруднення полягає в тому, що Всесвіт не замкнутий, а перебуває в змінному гравітаційному полі. Тому висновок про неминучість теплової смерті не має підстав.

РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ

2.1. Температура і тиск

Деякі термодинамічні величини уже визначені в першому розділі. До них належать об'єм системи V , середнє число частинок N у відкритій системі, внутрішня енергія E . Вона дорівнює середньому значенню функції Гамільтона або оператора Гамільтона, якщо система координат обрана так, що розглядувана система як ціле в цих координатах не рухається. У підрозділі 1.9 була визначена ентропія системи. Наша задача – доповнити цей список і знайти співвідношення між термодинамічними величинами. Почнемо з визначення температури.

Розглянемо замкнуту макроскопічну систему, яка складається з двох частин. Оскільки ентропія адитивна, вона дорівнює

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2,$$

де індексами 1 і 2 відзначені величини, що стосуються частин 1 і 2 відповідно. Будемо вважати, що перегородка між частинами 1 і 2 здатна пропускати енергію. Якщо спочатку розподіл енергії між частинами 1 і 2 був довільним, то в системі відбувається необоротний процес передачі енергії через перегородку. Ентропія замкнутої системи при цьому зростає й у стані рівноваги досягає максимуму. Оскільки повна енергія системи фіксована і дорівнює $E = E_1 + E_2$, то ентропія σ залежить лише від однієї змінної E_1 :

$$\sigma = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2) = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E - E_1).$$

Залежність σ_i від об'єму V_i кожної частини не визначена, тому що цей об'єм вважається незмінним. Необхідною умовою максимуму ентропії є рівність нулю її похідної:

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} + \frac{d\sigma_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2} = 0.$$

Це означає, що похідна від ентропії за енергією в стані рівноваги однакова в обох частинах системи, тобто стала в її об'ємі. Оскільки об'єми частин 1 і 2 вважалися незмінними, цю умову необхідно записати так:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_V = \text{const}, \quad (2.1)$$

де ентропія σ розглядається як функція змінних V, E , які задають макростан системи. Сталість величини (2.1) дозволяє визначити температуру θ співвідношенням:

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_V. \quad (2.2)$$

У стані рівноваги вона однакова вздовж системи.

Зупинимося на деяких властивостях температури. Нехай підсистеми 1 і 2 замкнутої системи перебувають у своїх станах рівноваги з температурами θ_1 і θ_2 , але між ними рівноваги немає. Тоді за рахунок необоротної передачі енергії через перегородку між підсистемами ентропія всієї системи зростає з часом:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{d\sigma_2}{dt} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{d\sigma_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Якщо $\theta_2 > \theta_1$, похідна dE_1/dt позитивна, тобто енергія переходить від тіла з більш високою температурою до тіла з низькою.

Температура рівноважної системи, визначена співвідношенням (2.2), позитивна. Справді, якби вона була негатив-

ною, зростання ентропії системи при постійному об'ємі супроводжувалось би зменшенням її енергії, тобто розпадом тіла на частини, що неможливо.

З формули (2.2) видно, що θ має розмірність енергії і може вимірюватися, наприклад, в ергах. Ця одиниця температури не завжди зручна. Прийнято вимірювати температуру в градусах Кельвіна і позначати буквою T . Зв'язок між θ і T задається співвідношенням

$$\theta = kT,$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ ерг/К – стала Больцмана. Тоді із врахуванням теореми про обернені функції формула (2.2) може бути переписана у вигляді:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad (2.3)$$

де $S = k\sigma$, а E – функція макропараметрів V і S .

У випадку ідеального газу похідна від енергії за ентропією задається формулою (1.70). Прирівнюючи її до температури, одержуємо внутрішню енергію класичного ідеального газу:

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (2.4)$$

Вона лінійно залежить від температури і не залежить від об'єму газу.

Для визначення тиску P припустимо, що підсистеми 1 і 2 замкнутої системи «обмінюються» лише об'ємом і не обмінюються енергією. Тоді ентропія всієї системи дорівнює:

$$S = S_1(V_1) + S_2(V_2) = S_1(V_1) + S_2(V - V_1),$$

де об'єм замкнутої системи $V = V_1 + V_2$ фіксований. При переміщенні перегородки між підсистемами так, що систе-

ма наближається до стану рівноваги, ентропія замкнутої системи зростає і у стані рівноваги досягає максимуму. Необхідна умова максимуму ентропії має вигляд

$$\frac{dS}{dV_1} = \frac{dS_1}{dV_1} + \frac{dS_2}{dV_2} \frac{dV_2}{dV_1} = \left(\frac{dS_1}{dV_1} - \frac{dS_2}{dV_2} \right) = 0.$$

Звідси випливає, що в стані рівноваги похідна $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$ є сталою вздовж системи. Тиск P визначається співвідношенням:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E. \quad (2.5)$$

У стані рівноваги він однаковий у всіх частинах системи.

Одержимо для тиску іншу формулу. Для цього звернемося до першого принципу термодинаміки. Згідно з одним із формулювань першого принципу, існує однозначна функція стану системи – внутрішня енергія $E(V, S)$, де V і S характеризують цей стан. Тоді мале збільшення dE внутрішньої енергії є повним диференціалом. Він дорівнює:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = TdS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2.6)$$

Тут враховано визначення температури (2.3). Із (2.6) випливає, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S.$$

З огляду на співвідношення (2.5), одержуємо:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (2.7)$$

Тоді повний диференціал (2.6) набуває вигляду:

$$dE = TdS - PdV. \quad (2.8)$$

У випадку ідеального газу похідна (2.7) задається виразом (1.70). У результаті маємо:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (2.9)$$

Якщо врахувати (2.4), одержимо рівняння стану ідеального класичного газу

$$PV = NkT, \quad (2.10)$$

виведене вперше Менделєєвим і Клапейроном.

2.2. Робота і кількість тепла

Обмежуючись, в основному, вивченням рівноважних систем, ми розглядаємо не тільки стани рівноваги таких систем, але і різні процеси в них. Серед процесів, які розглядаються в термодинаміці, особливу роль відіграють квазістатичні процеси. Квазістатичним називається процес зміни термодинамічних величин, який є неперервною зміною послідовності станів рівноваги. Вважається, що релаксація в системі відбувається настільки швидко, що в кожен момент часу система перебуває у своєму власному стані рівноваги. Для цього потрібно, щоб час релаксації системи був набагато меншим за час, за який термодинамічні величини змінюються помітно. Зокрема, процес зміни величин, які входять у співвідношення (2.8), є квазістатичним.

Зупинимося на змісті співвідношення (2.8). Для цього звернемося до внутрішньої енергії

$$\bar{E} = \sum_n \rho_n E_n \quad (2.11)$$

квантової системи і з'ясуємо, від чого залежать величини під знаком суми. Відповідь залежить від способу, яким

система виділена з оточення. Якщо система замкнута, її рівні енергії залежать від об'єму системи V , а функція розподілу ρ_n залежить від індексу стану n і величин, які задають макростан. Такими величинами є об'єм системи і її енергія E . У випадку системи в термостаті рівні енергії, як і раніше, залежать від об'єму, а функція розподілу – від об'єму і температури. У цьому випадку внутрішня енергія дорівнює

$$\bar{E}(V, T) = \sum_n \rho_n(V, T) E_n(V). \quad (2.12)$$

Одержимо збільшення цієї величини при нескінченно малій квазістатичній зміні V і T :

$$d\bar{E} = \sum_n E_n d\rho_n + \sum_n \rho_n dE_n. \quad (2.13)$$

У першому доданку рівні енергії системи не змінюються, а змінюється лише функція розподілу. Цей доданок називається кількістю теплоти

$$\delta Q = \sum_n E_n d\rho_n, \quad (2.14)$$

переданій системі зовні. (Вона вважається позитивною, якщо теплота передається системі, і негативною у протилежному випадку.) У другому доданку змінюються рівні енергії без зміни розподілу частинок за цими рівнями. Другий доданок називається роботою

$$\delta R = \sum_n \rho_n dE_n, \quad (2.15)$$

виконаною над системою зовнішніми тілами. З огляду на (2.14) і (2.15), перепишемо співвідношення (2.13) так:

$$d\bar{E} = \delta Q + \delta R. \quad (2.16)$$

Надалі риску над внутрішньою енергією будемо опускати.

Співвідношення (2.16) є законом збереження енергії в термодинаміці – перший принцип термодинаміки. У такому вигляді він придатний не тільки до квазістатичних процесів, але і до неквазістатичних. Порівнюючи (2.16) з (2.8), знаходимо

$$\begin{aligned}\delta Q &= TdS, \\ \delta R &= -PdV.\end{aligned}\tag{2.17}$$

Співвідношення $\delta Q = TdS$ є одним з формулювань другого принципу термодинаміки для квазістатичних процесів. Згідно з другим принципом, сформульованим Клаузіусом, існує однозначна функція стану системи – ентропія, а dS – її повний диференціал. Величина $\delta A = -\delta R = PdV$ є роботою, виконаною системою над зовнішніми тілами.

Обмежуючись роботою, обумовленою зміною об'єму системи, можемо переписати (2.15) так:

$$\delta R = \sum_n \rho_n \frac{\partial E_n}{\partial V} dV,$$

де

$$P = -\sum_n \rho_n \frac{\partial E_n}{\partial V}\tag{2.18}$$

– тиск.

Одержимо формулу (2.18), використовуючи мікромеханічний розподіл. Для цього скористаємося формулою (1.62) для ентропії:

$$S(E, V) = k \ln W(E, V),\tag{2.19}$$

де

$$W(E, V) = \sum_n \Delta[E - E_n(V)]\tag{2.20}$$

– статвага (1.13) макростану (V, E) . Повний диференціал ентропії (2.19) дорівнює:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \frac{k}{W} \frac{\partial W}{\partial V} dV = \frac{dE}{T} + \frac{k}{W} \frac{\partial W}{\partial V} dV,$$

де враховано визначення температури (2.3). Диференціюючи статвагу (2.20) за об'ємом, одержуємо

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \sum_n \frac{\partial \Delta}{\partial E} \left(- \frac{\partial E_n}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial E} \sum_n \Delta(E - E_n) \left(- \frac{\partial E_n}{\partial V} \right).$$

Величина Δ пов'язана з функцією розподілу ρ_n співвідношенням

$$\Delta(E - E_n) = \rho_n(E, V) W(E, V),$$

отриманим у підрозділі 1.8. У результаті маємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial E} \sum_n \rho_n W \left(- \frac{\partial E_n}{\partial V} \right) = W \frac{\partial}{\partial E} \sum_n \rho_n \left(- \frac{\partial E_n}{\partial V} \right) + \\ &+ \frac{\partial W}{\partial E} \sum_n \rho_n \left(- \frac{\partial E_n}{\partial V} \right), \end{aligned}$$

$$\frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial E} + P \frac{\partial \ln W}{\partial E}, \quad (2.21)$$

де P – тиск (2.18). Перший доданок у правій частині рівності (2.21) у $\ln W \gg 1$ раз менший другого доданка і тому може бути опущеним. Отже, знову з огляду на визначення температури, одержуємо співвідношення

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

яке збігається з (2.8).

Як уже відзначалося, внутрішня енергія системи $E(V, S)$ є функцією стану (V, S) , а її нескінченно мале збільшення dE – повний диференціал. Тому інтеграл

$$\int_1^2 dE = \int_1^2 (TdS - PdV)$$

між двома станами 1 і 2 не залежить від шляху, який з'єднує ці стани, а інтеграл за замкнутим контуром у площині параметрів стану дорівнює нулю. Такі ж властивості має і ентропія системи. Робота і теплота цих властивостей не мають. Це видно вже з того, що функції стану $T(V,S)$ й $P(V,S)$ у співвідношеннях (2.17) залежать від двох змінних. У результаті інтеграли від (2.17) між двома станами залежать від процесу, тобто від шляху, який з'єднує ці стани. Тому ми використовуємо позначення δQ і δR для кількості теплоти і роботи. Сказане означає, що можна говорити про енергію стану, але не можна говорити про кількість теплоти і роботи в даному стані. Внутрішню енергію не можна розділити на теплову і механічну. Це можна зробити лише для нескінченно малих величин, які фігурують у (2.8).

Якщо макростан системи зображується точкою на площині (V,P) , а квазістатичний процес – суцільною лінією, то робота, яку виконує система при переході із стану 1 у стан 2, дорівнює площі фігури, заштрихованій на рисунку 2.1 (а):

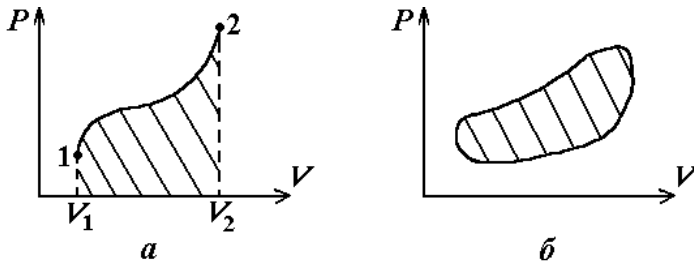


Рис. 2.1. Робота системи: а – при переході 1→2; б – при циклічному процесі

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (2.22)$$

Якщо процес циклічний, робота дорівнює площі, заштрихованій на рис. 2.1 (б).

Теплоємність системи

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

також залежить від процесу нагрівання. Ми будемо мати справу в основному з теплоємністю при постійному об'ємі:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.23)$$

і з теплоємністю при постійному тиску:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (2.24)$$

Із (2.8) випливає, що

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (2.25)$$

де внутрішня енергія виражена через об'єм і температуру.

Ми припускали, що макростан системи характеризується двома параметрами. У загальному випадку таких параметрів більше. Наприклад, у випадку системи в заданому зовнішньому полі до величин, які характеризують макростан, необхідно додати компоненти напруженості поля $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$. Рівні енергії E_n і функція розподілу ρ_n у (2.11) залежать від цих величин. У результаті робота δR , виконана над системою, обумовлена не тільки зміною об'єму, але і параметрів $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_k)$:

$$\delta R = -PdV + \sum_{i=1}^k \Lambda_i d\lambda_i, \quad (2.26)$$

де Λ_i – функції стану, які залежать від V, S, λ . Робота $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$ повинна бути врахована у співвідношенні (2.8):

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (2.27)$$

Як приклад нагадаємо відомий з електродинаміки вираз для роботи, затраченої на зміну вектора індукції в одиниці об'єму речовини:

$$\delta R = \frac{\vec{\varepsilon} d\vec{D}}{4\pi} + \frac{\vec{H} d\vec{B}}{4\pi}, \quad (2.28)$$

де $\vec{\varepsilon}$ і \vec{H} – напруженості електричного і магнітного полів, \vec{D} і \vec{B} – вектори електричної і магнітної індукції в речовині. Тут роль параметрів λ відіграють компоненти векторів \vec{D} і \vec{B} , а функцій стану $\Lambda = \vec{\varepsilon}/4\pi$ і $\vec{H}/4\pi$.

2.3. Термодинамічні потенціали

Співвідношення (2.8) і (2.27) нагадують формулу для зміни потенціальної енергії частинки в потенціальному полі при переміщенні $d\vec{r}$:

$$dU = -\vec{F} d\vec{r},$$

де \vec{F} – сила, яка діє на частинку. З цієї причини внутрішню енергію системи називають термодинамічним потенціалом, або характеристичною функцією змінних S, V, λ . Ці змінні аналогічні координатам частинки. Величини $T, -P, \Lambda$ називаються термодинамічними силами. Ясно, що внутрішню енергію можна виразити через іншу пару змінних, напри-

лад V, T , і написати відповідний диференціал. Чому ж ми називаємо внутрішню енергію термодинамічним потенціалом стосовно змінних S, V, λ ? Справа в тому, що у співвідношення (2.27) при $\lambda = 0$ входять п'ять функцій стану: E, T, S, P, V . Дві з них можна вибрати за незалежні змінні. Тоді для визначення трьох величин, які залишилися, необхідно мати три рівняння. Цими рівняннями можуть бути (2.27), а також

$$P = P(V, T)$$

– термічне рівняння стану системи і

$$E = E(V, T)$$

– калоричне рівняння стану. При цьому за незалежні змінні ми вибрали V і T . Якщо ж незалежними змінними вважати S і V , то до співвідношення (2.27) необхідно додати лише одне рівняння

$$E = E(V, S). \quad (2.29)$$

Тоді T і P можуть бути визначені диференціюванням цієї функції:

$$T(V, S) = \left(\frac{\partial E(V, S)}{\partial S} \right)_V, \quad P(V, S) = - \left(\frac{\partial E(V, S)}{\partial V} \right)_S. \quad (2.30)$$

Ці міркування показують, чому у (2.8) ентропії і об'єму як незалежним змінним ми надаємо перевагу. Вони є природними змінними функції стану E .

Знаючи функцію (2.29), ми можемо одержати інші термодинамічні величини шляхом диференціювання. Зокрема, теплоємність (2.23) дорівнює:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V}.$$

Величина, обернена адіабатичній стисливості:

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad (2.31)$$

дорівнює

$$\frac{1}{K_S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S.$$

Тут C_V і K_S виражені через змінні V і S . Нагадаємо, що процес, який відбувається при постійній ентропії, називається адіабатичним.

Макростан простої системи можна задавати іншими парами термодинамічних величин: (S, P) , (T, V) , (T, P) . Ці змінні можуть виявитися зручнішими за змінні (S, V) . Відповідно до цього, крім внутрішньої енергії, існують ще три термодинамічні потенціали щодо зазначених пар змінних. Розглянемо їх.

Щоб перейти від змінних S, V , які задають макростан системи, до змінних S, P , використаємо перетворення Лежандра. Розглянемо добуток $V \cdot P$ і одержимо його збільшення при нескінченно малій квазістатичній зміні термодинамічних величин:

$$d(VP) = VdP + PdV.$$

Підставляючи $PdV = d(VP) - VdP$ у (2.27), одержуємо:

$$d(E + PV) = TdS + VdP.$$

Це означає, що величина

$$W = E + PV \quad (2.32)$$

є термодинамічним потенціалом щодо змінних S, P . Її називають тепловою функцією, або ентальпією. Збільшення ентальпії дорівнює:

$$dW(S, P) = TdS + VdP. \quad (2.33)$$

Видно, що dW має сенс кількості теплоти, яка передається системі в ізобаричному процесі. Із (2.33) знаходимо:

$$T(S, P) = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V(S, P) = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (2.34)$$

Із (2.24) і (2.33) випливає, що теплоємність при постійному тиску може бути записана у вигляді:

$$C_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P, \quad (2.35)$$

де W повинна бути виражена через P і T . Для цього необхідно у $W(S, P)$ підставити $S(P, T)$, знайдене з першого співвідношення (2.34).

Для переходу від змінних S, V до змінних T, V знову скористаємося перетворенням Лежандра. Із

$$d(TS) = TdS + SdT$$

знаходимо TdS і підставляємо у (2.27):

$$d(E - TS) = -SdT - PdV.$$

Величина

$$F = E - TS \quad (2.36)$$

є термодинамічним потенціалом щодо змінних V, T . Вона називається вільною енергією. Її приріст дорівнює

$$dF = -SdT - PdV. \quad (2.37)$$

Звідси видно, що зменшення вільної енергії при ізотермічному процесі дорівнює роботі системи над навколишніми тілами. Із (2.37) знаходимо

$$S(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2.38)$$

Якщо функція $F = F(V, T)$ відома, то друге співвідношення (2.38) дозволяє одержати рівняння стану системи простим диференціюванням.

Виразимо внутрішню енергію як функцію змінних V, T через вільну енергію:

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V. \quad (2.39)$$

Щоб одержати термодинамічний потенціал щодо змінних P, T , підставимо $PdV = d(VP) - VdP$ у (2.37):

$$d(F + PV) = -SdT + VdP.$$

Величина

$$\Phi(P, T) = F + PV = E - TS + PV = W - TS \quad (2.40)$$

називається термодинамічним потенціалом Гіббса. Його приріст дорівнює:

$$d\Phi = -SdT + VdP. \quad (2.41)$$

Оскільки у правій частині (2.41) немає звичних понять роботи і теплоти, для з'ясування фізичного змісту збільшення потенціалу Гіббса можна звернутися до термодинамічної тотожності (2.27). Оскільки змінні λ, Λ до цього часу не використовувалися при перетворенні Лежандра, робота $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$ залишається у всіх співвідношеннях (2.27), (2.33), (2.37) і (2.41):

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \\ dW &= TdS + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \\ d\Phi &= -SdT + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \end{aligned}$$

Необхідно тільки пам'ятати, що величини Λ_i щораз виражаються через інші змінні. Наприклад, у формулі для dF вони повинні бути виражені через V, T, λ .

Із (2.42) видно, що збільшення потенціалу Гіббса дорівнює роботі над системою при зміні параметрів λ , якщо тільки температура і тиск постійні.

Із (2.41) випливає, що

$$S(T, P) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V(P, T) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (2.43)$$

Маючи $\Phi(T, P)$, із другої рівності (2.43) можна одержати рівняння стану тіла у вигляді $V = V(P, T)$.

Теплова функція може бути виражена через потенціал Гіббса за допомогою співвідношень (2.40) і (2.43):

$$W = \Phi + TS = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \right)_P.$$

Це співвідношення дає теплову функцію як функцію змінних P, T .

З тотожностей (2.42) видно, що зміни всіх термодинамічних потенціалів, обумовлені змінами величин λ , є однаковими, якщо тільки кожна з цих змін розглядати при відповідній парі постійних величин:

$$(\delta E)_{S, V} = (\delta W)_{S, P} = (\delta F)_{T, V} = (\delta \Phi)_{P, T} = \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (2.44)$$

Це твердження називається теоремою про малі добавки. Далі вона буде неодноразово використана.

Легко переконатися в тім, що знання одного з термодинамічних потенціалів дозволяє знайти інші потенціали як функції їх природних змінних. Тоді легко можуть бути знайдені їхні перші похідні (2.30), (2.34), (2.38), (2.43) та інші термодинамічні величини. У наступному підрозділі ми побачимо, як це робиться.

2.4. Перетворення похідних від термодинамічних величин

Покажемо, як, знаючи рівняння стану тіла $P = P(V, T)$ і його теплоємність, обчислити похідні одних термодинамічних величин за іншими.

Одержимо похідну $\left(\frac{\partial C_V(V, T)}{\partial V} \right)_T$, якщо рівняння стану задане у вигляді $P = P(V, T)$. Використовуючи визначення (2.23), знаходимо

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}.$$

Підставляючи сюди

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

одержуємо

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^3 F}{\partial T^2 \partial V} = \\ &= -T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \end{aligned}$$

В останній рівності враховано вираз для тиску (2.38).

Для обчислення похідної $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ за рівнянням стану $P = P(V, T)$ необхідно врахувати (2.38). Тоді

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.45)$$

Це співвідношення можна одержати відразу, користуючись тим, що

$$dF = -SdT - PdV$$

– повний диференціал. Аналогічно, з огляду на повні диференціали (2.27), (2.33) і (2.41), знаходимо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (2.46)$$

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

Рівності (2.45) і (2.46) називаються співвідношеннями Максвелла.

Із $dE = TdS - PdV$ і співвідношення (2.45) знаходимо:

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

Ця похідна легко обчислюється, якщо відоме рівняння стану $P = P(V, T)$.

Багато похідних легко перетворюються за допомогою якобіанів. Якобіаном переходу від пари змінних (u, v) до пари (x, y) , пов'язаних рівняннями

$$u = u(x, y), \quad v = v(x, y),$$

називається детермінант

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (2.47)$$

Він має такі властивості:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}, \quad (2.48)$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y, \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} = \frac{\frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)}}{\frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}}, \quad (2.50)$$

де t, s – пари проміжних змінних. Із (2.50) видно, що із символами якобіана можна діяти як з чисельником і знаменником дробу.

Приведемо похідну $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ до вигляду, зручному для обчислення за рівнянням стану і відомій теплоємності C_V . Для цього запишемо цю похідну у вигляді якобіана:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}.$$

Використовуючи властивість (2.50), знаходимо:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, V)}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

де враховане співвідношення Максвелла (2.45) і вираз для теплоємності C_V (2.23).

Обчислимо різницю $C_P - C_V$, маючи рівняння стану

у формі $V = V(P, T)$. Для цього перетворимо теплоємність при постійному об'ємі:

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(P, T)}} = \\
 &= -T \frac{\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T}.
 \end{aligned}$$

З огляду на (2.46) і вираз для теплоємності (2.23), знаходимо

$$C_P - C_V = -T \frac{\left[\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_P \right]^2}{\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T}. \quad (2.51)$$

Аналогічно можна показати, що

$$C_P - C_V = -T \frac{\left[\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_V \right]^2}{\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{V}} \right)_T}, \quad (2.52)$$

де $P = P(V, T)$.

Використовуючи властивість (2.50), легко знайти відношення адіабатичної стисливості (2.31) до ізотермічної стисливості

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T. \quad (2.53)$$

Дійсно,

$$\left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)}}{\frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}} = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T.$$

Відношення K_S/K_T дорівнює відношенню теплоємностей C_V/C_P .

2.5. Максимальна робота. Цикл Карно

Розглянемо довільну теплоізолювану систему, яка перебуває в нерівноважному стані. Вона може складатися з декількох тіл, які не перебувають у тепловій рівновазі одне з одним. Нехай E_0 і S_0 – енергія та ентропія цієї системи. Ці величини зіставимо з точкою A на діаграмі ентропія–енергія (рис. 2.2).

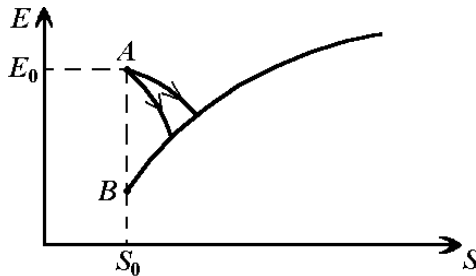


Рис. 2.2. До розрахунку максимальної роботи

Відповідно до нульового принципу термодинаміки, така система згодом переходить у стан рівноваги. Цей перехід

супроводжується зростанням її ентропії. Енергія рівноважної системи є функцією ентропії та об'єму: $E = E(S, V)$.

Оскільки $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V > 0$, залежність $E(S)$ при постійно-

му об'ємі зображується монотонно зростаючою кривою на рис. 2.2. Нерівноважна система може переходити з початкового стану A в кінцевий рівноважний стан різними шляхами. Два з них показані на рис. 2.2. Оскільки система теплоізована, із закону збереження енергії (2.16) одержуємо для роботи системи над навколишніми тілами вираз:

$$A = E_0 - E(S). \quad (2.54)$$

Нас цікавить такий перехід нерівноважної системи у стан рівноваги, при якому її кінцевий об'єм дорівнює початковому. Такий перехід супроводжується виконанням роботи (2.54), обумовленої нерівноважністю системи, а не її розширенням. (При розширенні роботу (2.22) виконує і рівноважна система.) Із рис. 2.2 видно, що робота (2.54) буде максимальною в тому випадку, коли ентропія системи не змінюється, тобто перехід з початкового стану A у кінцевий на кривій $E(S)$ відбувається шляхом AB . Такий перехід є оборотним.

Визначимо максимальну роботу, яку можна одержати при обміні малою кількістю теплоти між двома тілами, що існують при температурах T_1 і T_2 . Нехай $T_2 > T_1$. Більш гаряче тіло будемо називати нагрівачем, а більш холодне – холодильником. При стиканні тіл з різною температурою відбувається необоротний переніс тепла δQ від нагрівача до холодильника. Згідно з (2.17), ентропія системи при цьому зростає на величину

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

а робота не виконується. Щоб усунути кінцевий перепад температури при стиканні тіл, необхідно мати третє тіло, яке називається робочим тілом. Процес передачі теплоти від нагрівача до холодильника буде оборотним, якщо робоче тіло при температурі T_2 стикається з нагрівачем, одержує від нього кількість теплоти $\delta Q_2 = T_2 dS_2$ та, ізотермічно розширюючись, виконує роботу. Потім робоче тіло адіабатично розширюється доти, поки його температура стане рівною T_1 . Стикаючись з холодильником, робоче тіло в ізотермічному процесі одержує від нього теплоту $\delta Q_1 = T_1 dS_1 < 0$ (віддає холодильнику теплоту $|\delta Q_1|$). Потім відбувається адіабатичний стиск робочого тіла до досягнення ним температури T_2 . Такий замкнутий оборотний процес називається циклом Карно. Якщо нагрівач і холодильник досить великі, їхні температури практично не змінюються, а робоче тіло повертається у вихідний стан. Зміни його енергії та ентропії дорівнюють нулю: $dS_1 + dS_2 = 0$. Отже, максимальна робота, виконана робочим тілом у циклі Карно, дорівнює:

$$\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = T_2 dS_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right).$$

Відношення виконаної роботи до отриманої від нагрівача кількості теплоти називають коефіцієнтом корисної дії (ККД) η теплової машини, яка працює за циклом. У випадку циклу Карно він дорівнює:

$$\eta = \frac{\delta A}{T_2 dS_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.55)$$

Звідси видно, що ККД $\eta < 1$ і не залежить від природи робочої речовини. ККД η міг би дорівнювати одиниці

лише при $T_1 = 0$ чи $T_2 = \infty$, що неможливо. Отже, не можна побудувати періодично діючу машину, яка виконувала б роботу тільки за рахунок тепла, отриманого від нагрівача, без передачі тепла холодильнику. Така машина називається вічним двигуном другого роду, а сформульоване вище твердження являє собою запропоноване Томсоном формулювання другого принципу термодинаміки. Є й інше формулювання другого принципу. Воно запропоноване Клаузіусом: самодовільний перехід тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого неможливий.

2.6. Максимальна робота в середовищі. Нерівність Клаузіуса

Нехай нерівноважне тіло перебуває в рівноважному середовищі, температура T_0 і тиск P_0 якого незмінні. Інші параметри середовища змінюються квазістатично. Середовище разом з тілом утворюють теплоізольовану систему. Вони можуть обмінюватися між собою енергією та об'ємом, але не частинками. Крім того, існує механічний об'єкт, теплоізольований від тіла і середовища, здатний виконувати роботу над тілом. Об'єкт виконує над тілом роботу R , при цьому енергія, ентропія та об'єм тіла змінюються на ΔE , ΔS , ΔV . З'ясуємо, при яких процесах робота R мінімальна і чому вона дорівнює. Через те що робота об'єкта над тілом відрізняється знаком від роботи тіла над об'єктом, можна говорити про максимальну роботу тіла над об'єктом.

Оскільки ентропія адитивна, середовище і тіло утворюють теплоізольовану систему, а ентропія механічного об'єкта не змінюється, маємо:

$$\Delta S_0 + \Delta S \geq 0, \quad (2.56)$$

де ΔS_0 – зміна ентропії середовища, а ΔS – тіла. Знак рів-

ності стосується оборотного процесу, а знак $>$ – необоротного. Надалі величини, які стосуються середовища, відмічаємо індексом нуль, а величини без індексу стосуються тіла. Із закону збереження енергії (2.16) випливає

$$R = \Delta E_0 + \Delta E. \quad (2.57)$$

Через те що процеси в середовищі квазістатичні,

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0. \quad (2.58)$$

Тут зміни термодинамічних величин не передбачаються нескінченно малими. Врахуємо також сталість повного об'єму середовища і тіла:

$$\Delta V_0 + \Delta V = 0. \quad (2.59)$$

Використовуючи (2.57)–(2.59), переходимо в нерівності (2.56) до величин, які стосуються тіла:

$$R \geq \Delta(E - T_0 S + P_0 V). \quad (2.60)$$

Це означає, що робота механічного об'єкта над тілом буде мінімальною, якщо процес зміни термодинамічних величин тіла оборотний. При цьому мінімальна робота дорівнює:

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V). \quad (2.61)$$

Розглянемо окремі випадки цієї формули.

Якщо тіло рівноважне, але не перебуває в рівновазі із середовищем, то зміна його внутрішньої енергії при нескінченно малій квазістатичній зміні ентропії та об'єму визначається формулою (2.8). Підставляючи цей вираз у (2.61), одержуємо:

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV. \quad (2.62)$$

У стані повної рівноваги між тілом і середовищем мінімальна робота (2.62) дорівнює нулю.

Нехай під впливом механічного об'єкта ентропія та об'єм

тіла не змінюються. Тоді з (2.61) одержуємо:

$$R_{\min} = \Delta E$$

– мінімальна робота дорівнює зміні внутрішньої енергії тіла. Якщо процес відбувається так, що $\Delta S = 0$, а тиск P незмінний і дорівнює тиску в середовищі, то $R_{\min} = \Delta W$. Аналогічно $R_{\min} = \Delta F$ при фіксованих V і $T = T_0$, $R_{\min} = \Delta \Phi$, якщо постійні $P = P_0$ і $T = T_0$. Відзначимо, що стан нерівноважного тіла характеризується не двома, а більшим числом величин. Тому сталість двох з них ще не означає, що ніякі процеси не відбуваються. У міру наближення системи до рівноваги число параметрів, необхідних для характеристики її стану, зменшується до числа термодинамічних ступенів свободи. Відбувається згадане в підрозділі 1.3 скорочення опису системи.

Якщо механічний об'єкт відсутній ($R = 0$), то $\Delta E_0 = -\Delta E$. Тоді зміна ентропії всієї системи дорівнює:

$$\Delta S_{\Pi} = -\frac{R_{\min}}{T_0} = \frac{A_{\max}}{T_0} \geq 0, \quad (2.63)$$

де R_{\min} – мінімальна робота, яку виконав би механічний об'єкт при заданій зміні параметрів ΔE , ΔS , ΔV , яка відбулася самодовільно. Із формули (2.63) видно, що нерівноважне тіло в процесі переходу в стан рівноваги із середовищем здатне виконувати позитивну роботу.

Через те що процеси в середовищі вважаються квазістатичними, то збільшення ентропії середовища в нерівності (2.56) дорівнює $\Delta S_0 = \frac{\Delta Q_0}{T_0}$, де ΔQ_0 – теплота, отримана середовищем від тіла. Вона відрізняється від теплоти ΔQ , отриманої тілом, лише знаком: $\Delta Q_0 = -\Delta Q$. У результаті нерівність (2.56) набуває вигляду

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T_0}. \quad (2.64)$$

Вона називається нерівністю Клаузіуса. Знак рівності стосується оборотної передачі тепла тілу при температурі T_0 . Запишемо

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S,$$

де $\Delta_e S = \frac{\Delta Q}{T_0}$ – зміна ентропії тіла за рахунок переданого йому ззовні тепла. Одержуємо з (2.64) нерівність:

$$\Delta_i S \geq 0.$$

Тут $\Delta_i S$ – виробництво ентропії, зумовлене необоротними процесами всередині тіла. Знак $\Delta_e S$ може бути будь-яким, однак збільшення ентропії $\Delta_i S$ завжди позитивне.

2.7. Умови рівноваги

У підрозділі 2.1 ми одержали дві умови рівноваги термодинамічної системи. Умовою рівноваги відносно обміну енергією між різними частинами системи є сталість її температури, а умовою рівноваги відносно обміну об'ємом – сталість тиску. Одержимо умови рівноваги в термінах зміни термодинамічних потенціалів.

Із (2.60) випливає, що коли механічний об'єкт відсутній, а нерівноважне тіло переходить у стан рівноваги із середовищем, величина $E - T_0 S + P_0 V$ зменшується:

$$\Delta(E - T_0 S + P_0 V) < 0. \quad (2.65)$$

У стані повної рівноваги вона набуває мінімального значення.

Якщо в процесі переходу до стану рівноваги енергія та об'єм тіла не змінюються, тобто тіло являє собою замкнуту

систему, то з нерівності (2.65) одержуємо $\Delta S > 0$ – закон зростання ентропії замкнутої системи. Якщо в процесі переходу в рівноважний стан S і V не змінюються, зменшується внутрішня енергія. У стані рівноваги вона мінімальна. Аналогічно знаходимо, що при постійних S і $P = P_0$ у рівновазі мінімальна теплова функція, при постійних V і $T = T_0$ до мінімуму прямує вільна енергія, а при постійних $P = P_0$ і $T = T_0$ у рівновазі мінімальний потенціал Гіббса Φ .

Щоб проілюструвати цей результат, розглянемо систему типу газу в циліндрі під рухливим поршнем. Нехай тиск і температура системи фіксовані і збігаються з тиском і температурою середовища. Об'єм системи не фіксований. Необхідна умова рівноваги може бути записана у вигляді:

$$(\delta\Phi)_{P,T} = 0, \quad (2.66)$$

де символом δ позначена варіація потенціалу Гіббса, зумовлена зміною об'єму при постійних P і T . Оскільки $\Phi = F(V, T) + PV$, а P і T фіксовані,

$$(\delta\Phi)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \delta V + P \delta V = 0,$$

звідки впливає відомий вираз (2.38) для тиску в рівноважній системі. У наступному підрозділі ми переконаємося в тому, що умова (2.66) дійсно відповідає мінімуму термодинамічного потенціалу.

2.8. Термодинамічні нерівності

У попередньому підрозділі було показано, що при переході нерівноважного тіла в стан рівноваги із середовищем

величина $E - T_0S + P_0V$ зменшується і у стані повної рівноваги досягає мінімуму. Насправді йшлося лише про зменшення цієї величини, а в тому, що вона досягає мінімуму, необхідно переконатися. Іншими словами, необхідно переконатися в стійкості стану рівноваги, про яке йшлося у підрозділах 2.1, 2.7. Зокрема, обмежуючись у підрозділі 2.1 першими похідними від ентропії, ми довели лише її екстремальність. Переконаємося в тому, що в стані рівноваги вона дійсно максимальна або величина $E - T_0S + P_0V$ мінімальна. Для цього необхідно дослідити знак других похідних від термодинамічних величин.

Нехай тіло самодовільно, без зовнішнього об'єкта роботи ($R = 0$), виходить зі стану рівноваги із середовищем. Тоді

$$\delta E - T_0\delta S + P_0\delta V > 0, \quad (2.67)$$

де δE , δS , δV – відхилення енергії, ентропії й об'єму тіла від їхніх значень у стані повної рівноваги. При цьому будемо припускати, що тіло саме по собі залишається рівноважним, тобто число його термодинамічних ступенів свободи дорівнює двом. Будемо характеризувати макростан тіла його ентропією та об'ємом. Розкладемо δE у ряд Тейлора за малими відхиленнями δS , δV :

$$\begin{aligned} \delta E = & \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_0 \delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_0 \delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 (\delta S)^2 + \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_0 \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 (\delta V)^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.68)$$

У цьому розкладі ми обмежилися членами другого порядку малості за δS , δV . Індексом нуль відмічені величини, які стосуються стану рівноваги тіла із середовищем. З огляду на (2.3), (2.7) і підставляючи розклад (2.68) у (2.67),

знаходимо:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\delta V)^2 > 0, \quad (2.69)$$

де індекс нуль у рівноважних величин опущений. Квадратична форма (2.69) змінних δS , δV буде позитивно визначеною в тому випадку, коли

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (2.70)$$

Перетворимо ці нерівності.

З формул (2.3) і (2.33) випливає, що

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V}.$$

Вимагаючи позитивність цієї величини, знаходимо першу термодинамічну нерівність:

$$C_V > 0. \quad (2.71)$$

Аналогічно з

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S > 0$$

одержуємо другу нерівність

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S < 0. \quad (2.72)$$

Вона означає, що адіабатична стисливість (2.31) позитивна.

Ліву частину третьої нерівності (2.70) можна записати у вигляді якобіана:

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

Переходячи тут до змінних T, V , одержуємо:

$$- \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = - \frac{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0.$$

З урахуванням (2.71) знаходимо звідси третю термодинамічну нерівність:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (2.73)$$

Іншими словами, ізотермічна стисливість (2.53) позитивна. З формули (2.52) і нерівності (2.73) випливає, що різниця теплоємностей $C_P - C_V$ позитивна, тобто

$$C_P > C_V > 0. \quad (2.74)$$

Нерівності (2.71)–(2.74) забезпечують стійкість стану рівноваги термодинамічної системи. Якщо в деякому стані вони не виконуються, тіло як однорідна рівноважна система в цьому стані перебувати не може.

Навіть якщо система однорідна, нерівності (2.71)–(2.74) ще не гарантують її абсолютну стійкість. Вони отримані при нескінченно малому відхиленні параметрів системи від їхніх рівноважних значень. Рядом з мінімумом величини $E - T_0 S + P_0 V$ може перебувати більш глибокий мінімум. У такому випадку початковий стан рівноваги називається метастабільним. При досить великому відхиленні термодинамічних величин від їхніх значень у метастабільному

стані система може вже не повернутися в цей стан. Через деякий час вона перейде з метастабільного стану в стан з найбільш глибоким мінімумом величини $E - T_0 S + P_0 V$.

2.9. Теорема Нернста

У цьому підрозділі ми розглянемо поведінку ряду термодинамічних величин поблизу абсолютного нуля температури $T = 0$.

З формули (2.25) і нерівності (2.71) зрозуміло, що при зменшенні температури при постійному об'ємі внутрішня енергія рівноважного тіла зменшується. Її значення E_0 при $T = 0$ називається енергією основного стану. Нагадаємо, що стан системи при $T = 0$ називається основним, а стани при $T > 0$ – збудженими. Аналогічно, з (2.35) і (2.74) випливає, що теплова функція при $T \rightarrow 0$ і постійному тиску зменшується. Її значення при нульовій температурі позначимо W_0 .

Будемо розглядати ентропію тіла як функцію температури і деякого параметра a , який характеризує його макростан. У ролі a найчастіше виступають або об'єм тіла, або тиск. Із формул (2.23) і (2.24), а також нерівностей (2.71) і (2.74) видно, що при зменшенні температури при постійному a ентропія системи зменшується. Однак зробити висновок про її значення при нульовій температурі на підставі лише першого і другого принципів термодинаміки неможливо. Постулюється, що

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, a_1) - S(T, a_2)] = 0. \quad (2.75)$$

Це означає, що при $T \rightarrow 0$ відстань між кривими $S(T)$, отриманими при різних значеннях a , прямує до нуля. Вважається також, що всі ці криві сходяться на початку координат (рис. 2.3):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (2.76)$$

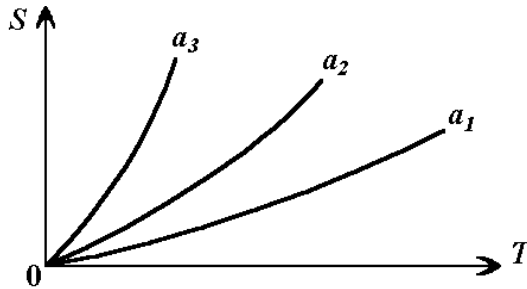


Рис. 2.3. Залежність ентропії від температури

Це твердження називається третім принципом термодинаміки, або теоремою Нернста (1906).

Якщо в співвідношенні (2.75) a_1 і a_2 відрізняються нескінченно мало, воно може бути переписане у вигляді:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_T = 0. \quad (2.77)$$

Зокрема,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (2.78)$$

Третій принцип термодинаміки часто формулюють як принцип недосяжності абсолютного нуля. Припустимо, що тіло може існувати при температурі $T = 0$. Використовуємо його як холодильник в оборотному циклі Карно. Тоді зміна ентропії робочого тіла в процесі ізотермічного розширення при температурі нагрівача T дорівнює $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$, де ΔQ – теплота, передана тілу від нагрівача. На адіабатах ентропія тіла не змінюється. Не змінюється вона і на ізотермі $T = 0$, тому що ця ізотерма, згідно з (2.76), є одночасно і ізоентро-

пою. Зміна ентропії ΔS робочого тіла в результаті здійснення ним оборотного циклу Карно виявилася обмеженою. Це суперечить другому принципу термодинаміки. Отже, передумова про досяжність абсолютного нуля неправильна.

Твердження (2.76) означає, що статистична вага основного стану рівноважної системи дорівнює одиниці. Іншими словами, основний стан може бути реалізовано єдиним способом.

Третій принцип термодинаміки дозволяє знаходити постійні при інтегруванні термодинамічних співвідношень. Так, з формул (2.23) і (2.24) з урахуванням (2.76) випливає, що

$$S(V, T) = \int_0^T dT \frac{C_V(V, T)}{T}, \quad S(P, T) = \int_0^T dT \frac{C_P(P, T)}{T}. \quad (2.79)$$

Для збігу цих інтегралів необхідно, щоб

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0. \quad (2.80)$$

З'ясуємо, як поводить ся коефіцієнт теплового розширення тіла

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.81)$$

при $T \rightarrow 0$. Використовуючи співвідношення Максвелла (2.46) і рівність (2.78), одержуємо

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0.$$

Аналогічно знаходимо межу термічного коефіцієнта тиску

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.82)$$

при $T \rightarrow 0$:

$$\beta = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{P} \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{V}} \right)_T = 0.$$

Інтегруючи рівність (2.35) при постійному тиску, маємо:

$$W = W_0 + \int_0^T dT C_P.$$

Отже, потенціал Гіббса як функція P і T може бути записаний у вигляді:

$$\Phi(P, T) = W - TS = W_0 + \int_0^T dT C_P(P, T) - T \int_0^T dT \frac{C_P(P, T)}{T}.$$

Для обчислення Φ необхідно знати W_0 і функцію $C_P(P, T)$ по всій області температур.

2.10. Залежність термодинамічних величин від числа частинок

До цього моменту ми вважали, що число частинок у системі не змінюється при різних процесах, що відбуваються в ній. Тим часом часто доводиться мати справу із системами зі змінним числом частинок. Такі системи називаються відкритими. Прикладом відкритої системи є фаза речовини, яка перебуває в рівновазі з іншими фазами. У процесі фазового перетворення число частинок у кожній фазі змінюється. Якщо частинки тіла вступають у хімічну реакцію, число частинок даного елемента також змінюється. Тому термодинамічні величини відкритої системи залежать вже не від двох параметрів, як у попередніх підрозділах, а від трьох. У ролі третьої макровеличини

виступає середнє число частинок N у системі. З'ясуємо, як різні величини залежать від N .

Величини, які фігурують у термодинаміці, можна розділити на дві групи – інтенсивні та екстенсивні (адитивні) величини. Інтенсивні величини постійні вздовж однорідної рівноважної системи і не залежать від числа частинок в ній. Прикладами таких величин є температура, тиск, питомі термодинамічні потенціали. Екстенсивні величини зростають пропорційно числу частинок у системі при незмінних інтенсивних величинах. Екстенсивними є об'єм, число частинок, ентропія, термодинамічні потенціали системи.

Якщо адитивні аргументи термодинамічної величини змінюються в кілька разів, а інтенсивні величини при цьому незмінні, адитивна термодинамічна величина змінюється у стільки ж разів. З цього визначення випливає, що

$$\Phi(P, T, kN) = k\Phi(P, T, N),$$

де k – деяке число. Підбираючи k так, щоб $kN = 1$, одержуємо:

$$\Phi(P, T, N) = N\Phi(P, T, 1) = N\mu(P, T), \quad (2.83)$$

де

$$\mu = \frac{\Phi}{N} \quad (2.84)$$

– потенціал Гіббса в розрахунку на одну частинку. Він називається хімічним потенціалом. Адитивність внутрішньої енергії означає, що

$$E(kV, kS, kN) = kE(V, S, N),$$

звідки випливає:

$$E(V, S, N) = Ne(v, s),$$

де $e = E/N$ – внутрішня енергія в розрахунку на частинку,
 $v = V/N$ і $s = S/N$ – питомі об'єм і ентропія.

Аналогічно знаходимо:

$$W(S, P, N) = Nw(s, P),$$

$$F(V, T, N) = Nf(v, T),$$

де $w = W/N$ і $f = F/N$ – питомі теплова функція і вільна енергія.

Із співвідношення (2.83) видно, що збільшення потенціалу Гіббса відкритої системи при постійних P і T дорівнює:

$$(d\Phi)_{P,T} = \mu dN. \quad (2.85)$$

Воно зумовлене зміною числа частинок у системі і називається хімічною роботою. Ясно, що доданок (2.85) повинен бути врахованим у змінах (2.42) усіх термодинамічних потенціалів, оскільки в процесі перетворення Лежандра в підрозділі 2.3 змінні μ і N не використовувалися.

У результаті:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \mu dN, \\ dW &= TdS + VdP + \mu dN, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ d\Phi &= -SdT + VdP + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Варто пам'ятати, що в співвідношеннях (2.86) хімічний потенціал (хімпотенціал) виражається через різні змінні. Наприклад, у виразі для dE він повинен бути вираженим через питомі ентропію та об'єм.

2.11. Хімічний потенціал

Хімічний потенціал системи визначається співвідношен-

ням (2.84). Усе, що говорилося про зміст потенціалу Гіббса в підрозділі 2.3, стосується і хімічного потенціалу. Із (2.86) видно, що він може бути отриманий шляхом диференціювання будь-якого термодинамічного потенціалу за числом частинок. При диференціюванні повинні залишатися постійними дві інші термодинамічні величини, які є природними змінними відповідного потенціалу:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{s,v} = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{s,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,v} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (2.87)$$

У цих співвідношеннях хімпотенціал, як величина інтенсивна, виражається через пару інтенсивних величин – (s, v) , (s, P) , (T, v) і (T, P) відповідно.

Одержимо термодинамічну тотожність для хімічного потенціалу. Для цього зміну потенціалу Гіббса (2.86) порівнюємо до величини

$$d\Phi = \mu dN + Nd\mu.$$

Тоді одержуємо:

$$d\mu = -sdT + vdP. \quad (2.88)$$

Звідси видно, що хімпотенціал є термодинамічним потенціалом відносно змінних T, P . Знаючи цей потенціал, можемо одержати питому ентропію і питоми об'єм:

$$s(P, T) = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P, \quad v(P, T) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T. \quad (2.89)$$

Одержимо умову рівноваги системи відносно обміну частинками між її частинами. Для цього в замкнутій системі виділимо дві частини 1 і 2, здатні обмінюватися частинками при незмінній енергії та об'ємі цих частин. Оскільки система замкнута, повне число частинок $N = N_1 + N_2$ у ній незмінне, тобто

$$dN_2 = -dN_1.$$

Ентропія системи:

$$S = S_1(N_1) + S_2(N_2) = S_1(N_1) + S_2(N - N_1).$$

Необхідна умова максимуму ентропії в стані рівноваги має вигляд:

$$\frac{dS}{dN_1} = \frac{dS_1}{dN_1} + \frac{dS_2}{dN_2} \frac{dN_2}{dN_1} = \frac{dS_1}{dN_1} - \frac{dS_2}{dN_2} = 0.$$

Звідси випливає, що похідна

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

у стані рівноваги постійна вздовж системи. З іншого боку, із

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

випливає, що

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

Оскільки температура в рівновазі постійна вздовж системи, ми доходимо до висновку, що і хімічний потенціал повинен бути постійним.

Якщо хімічний потенціал змінюється вздовж тіла, у тілі виникає дифузійний потік, який супроводжується зростанням ентропії. З'ясуємо, у якому напрямку рухаються частинки. Для цього будемо вважати, що частини 1 і 2 замкнутої системи перебувають у стані теплової і механічної рівноваги, але рівноваги за числом частинок між ними немає. Хімпотенціали частин позначимо μ_1 і μ_2 . Потенціал Гіббса системи:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2.$$

Оскільки в процесі обміну частинками між частинами 1 і 2 температура і тиск не змінюються, потенціал Гіббса зменшується. Отже,

$$d\Phi = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 < 0.$$

Звідси випливає, що коли $dN_1 > 0$, повинно бути $\mu_2 > \mu_1$, тобто частинки переходять від ділянок тіла з великим хімпотенціалом до ділянок з меншим його значенням.

2.12. Великий потенціал

З формули

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.90)$$

випливає, що вільна енергія відкритої системи є термодинамічним потенціалом відносно змінних T , V , N . Часто зручно за незалежні змінні вибирати T , V , μ . Для переходу від змінних T , V , N до змінних T , V , μ скористаємося перетворенням Лежандра. Вираз

$$\mu dN = d(\mu N) - Nd\mu$$

підставляємо в (2.90) і знаходимо

$$d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

Отже,

$$\Omega = F - \mu N \quad (2.91)$$

– термодинамічний потенціал відносно змінних T , V , μ . Він називається великим потенціалом. Його зміна при нескінченно малій квазістатичній зміні параметрів стану T , V , μ дорівнює

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (2.92)$$

Звідси видно, що зменшення великого потенціалу системи при постійних T і μ

$$-(d\Omega)_{T,\mu} = PdV$$

дорівнює роботі системи над зовнішніми тілами. Знаючи $\Omega(T, V, \mu)$, із (2.92) одержуємо ентропію, тиск і середнє

число частинок як функції змінних T, V, μ :

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (2.93)$$

Підставляючи у співвідношення (2.91) вираз

$$\mu N = F + PV,$$

одержуємо

$$\Omega = -PV. \quad (2.94)$$

Повернемося до питання про мінімальну роботу механічного об'єкта над нерівноважним тілом у середовищі. На відміну від міркувань у підрозділі 2.6, будемо вважати тепер, що тіло обмінюється із середовищем не тільки енергією та об'ємом, але і частинками. Параметри середовища T_0, P_0, μ_0 будемо вважати незмінними, а процеси в ньому – квазістатичними. Тоді

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0 + \mu_0 \Delta N_0. \quad (2.95)$$

Прирости $\Delta E_0, \Delta V_0$ і ΔN_0 можуть бути виражені через збільшення величин, які стосуються тіла, за допомогою співвідношень

$$R = \Delta E + \Delta E_0, \quad \Delta V_0 = -\Delta V, \quad \Delta N_0 = -\Delta N.$$

Підставляючи ΔS_0 з (2.95) у нерівність (2.56), одержуємо:

$$R \geq \Delta(E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N). \quad (2.96)$$

Це означає, що робота механічного об'єкта над тілом буде мінімальною при оборотній зміні енергії ΔE , ентропії ΔS , об'єму ΔV тіла і числа частинок ΔN у ньому. Мінімальна робота дорівнює:

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N). \quad (2.97)$$

Якщо стан нерівноважного тіла змінюється так, що $V = \text{const}$, $T = T_0$, $\mu = \mu_0$, то мінімальна робота буде дорівнювати збільшенню великого потенціалу:

$$R_{\min} = \Delta\Omega. \quad (2.98)$$

Із нерівності (2.96) випливає, що за відсутності механічного об'єкта величина $E - T_0S + P_0V - \mu_0N$ зменшується, коли нерівноважне тіло прямує до стану рівноваги з середовищем. Якщо в процесі переходу до стану рівноваги об'єм, температура і хімічний потенціал тіла незмінні, причому $T = T_0$, $\mu = \mu_0$, то великий потенціал зменшується і в стані рівноваги досягає мінімального значення.

2.13. Рівновага тіла в зовнішньому полі

Умови рівноваги, отримані в підрозділах 2.1, 2.11, стосуються однорідної системи. При наявності зовнішнього поля система перестає бути однорідною. Її локальні характеристики – густина $n = 1/v$, питома вільна енергія f та інші тепер залежать від радіуса-вектора \vec{r} точки спостереження.

Розглянемо систему частинок у потенціальному полі. Через $U(\vec{r})$ позначимо потенціальну енергію частинки в точці \vec{r} , а через $f(T, v)$ – вільну енергію на одну частинку за відсутності поля. (За відсутності поля T і v постійні.) Завдання полягає в тому, щоб знайти умови рівноваги системи в полі.

Теплова рівновага системи в полі, як і раніше, вимагає, щоб температура була постійною: $T = \text{const}$. Градієнт температури зумовлює потік тепла в системі, а в стані рівноваги потоки відсутні. Щоб знайти другу умову рівноваги, будемо вважати, що у фіксованому об'ємі V тепла рівновага вже установилася, однак рівноваги за числом

частинок немає. Оскільки V і T фіксовані, при наближенні системи до стану рівноваги її вільна енергія зменшується і в рівноважному стані набуває мінімального значення. При цьому встановлюється деякий рівноважний розподіл густини, який необхідно знайти.

Вільна енергія системи в потенціальному полі дорівнює:

$$F = \int \frac{d^3r}{\nu(\vec{r})} [f(T, \nu(\vec{r})) + U(\vec{r})], \quad (2.99)$$

де інтегрування виконується за об'ємом системи. У (2.99) враховано, що при наявності поля питома вільна енергія f залежить від координат тільки через густину частинок. Повне число частинок у системі фіксоване і дорівнює:

$$N = \int d^3r \frac{1}{\nu(\vec{r})}. \quad (2.100)$$

Необхідно з'ясувати, яка функція $\nu(\vec{r})$ приводить до мінімуму вільної енергії (2.99) при додатковій умові (2.100). Це задача на умовний екстремум. Вона розв'язується методом Лагранжа і зводиться до задачі про безумовний екстремум функціонала:

$$F' = F + \mu_0 \left(N - \int \frac{d^3r}{\nu(\vec{r})} \right), \quad (2.101)$$

де μ_0 – множник Лагранжа, який не залежить від координат.

Варіюючи функціонал (2.101) за ν і прирівнюючи варіацію $\delta F'$ до нуля, одержуємо:

$$\delta F' = \int d^3r \left(-\frac{\delta \nu}{\nu^2} \right) \left(f + U - \nu \frac{\partial f}{\partial \nu} - \mu_0 \right) = 0.$$

Звідси знаходимо

$$f(T, v(\vec{r})) + U(\vec{r}) - v(\vec{r}) \frac{\partial f}{\partial v(\vec{r})} = \mu_0. \quad (2.102)$$

Оскільки

$$-\frac{\partial f}{\partial v} = P(T, v(\vec{r}))$$

– тиск у точці \vec{r} , умова рівноваги (2.102) може бути переписана у вигляді:

$$\mu(T, v(\vec{r})) + U(\vec{r}) = \mu_0, \quad (2.103)$$

де

$$\mu = f + Pv$$

– хімічний потенціал за відсутності зовнішнього поля. У полі він залежить від координат тільки через густину.

Щоб визначити характер екстремуму функціонала вільної енергії, обчислимо його другу варіацію. У точці екстремуму вона дорівнює:

$$\delta^2 F' = - \int d^3 r \frac{(\delta v)^2}{v} \frac{\partial P}{\partial v}. \quad (2.104)$$

Оскільки в кожній точці середовища повинна виконуватися термодинамічна нерівність

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0,$$

то варіація (2.104) позитивна, тобто вільна енергія дійсно мінімальна в стані рівноваги.

Якщо йдеться про систему заряджених частинок в електричному полі з потенціалом φ , умова рівноваги (2.103) набуває вигляду

$$\mu(T, v(\vec{r})) + e\varphi(\vec{r}) = \text{const}, \quad (2.105)$$

де e – заряд частинки. Вираз в лівій частині рівності (2.105) називається електрохімічним потенціалом.

Розглянемо систему частинок в однорідному полі тяжіння. У цьому випадку умова рівноваги (2.103) виглядає так:

$$\mu(T, P(z)) + mgz = \text{const}, \quad (2.106)$$

де $P(z)$ – тиск, m – маса частинки, g – прискорення вільного падіння. Вісь z спрямована проти вектора \vec{g} . Диференціюючи рівність (2.106) за z , одержуємо:

$$\nu(z) \frac{dP}{dz} = -mg. \quad (2.107)$$

Якщо знехтувати залежністю густини частинок від z , з рівняння (2.107) знаходимо:

$$P(z) = P(0) - \rho gz,$$

де $\rho = m/\nu$ – масова густина.

Рівняння (2.107) легко проінтегрувати і в тому випадку, коли частинки утворюють ідеальний газ. Для них $P(z)\nu(z) = kT$. У результаті диференціальне рівняння (2.107) має вигляд:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mgdz}{kT}.$$

Його розв'язок

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \quad (2.108)$$

являє собою відому барометричну формулу.

2.14. Термодинаміка діелектриків і магнетиків

Робота (2.28), яку необхідно виконати, щоб змінити вектор електричної індукції в одиниці об'єму діелектрика на $d\vec{D}$, повинна бути врахована в збільшенні його внутрішньої енергії:

$$dE = TdS + \mu dn + \frac{\bar{\varepsilon}}{4\pi} d\bar{D}. \quad (2.109)$$

Тут E – термодинамічний потенціал відносно змінних S , n , \bar{D} , а T , μ , $\bar{\varepsilon}$ – функції цих же змінних. Вираз для хімічної роботи можна записати у вигляді:

$$\mu dn = \zeta d\rho,$$

де $\zeta = \mu/m$ – хімічний потенціал на одиницю маси, а $\rho = mn$ – масова густина.

Часто зручно за незалежні змінні вибирати компоненти вектора $\bar{\varepsilon}$, а не \bar{D} . Тоді, використовуючи перетворення Лежандра, одержуємо:

$$dE' = TdS + \zeta d\rho - \frac{\bar{D}}{4\pi} d\bar{\varepsilon}, \quad (2.110)$$

де

$$E' = E - \frac{1}{4\pi} \bar{\varepsilon} \bar{D}$$

– термодинамічний потенціал відносно змінних S , ρ , $\bar{\varepsilon}$.

Він містить $\bar{\varepsilon} \bar{D} / 4\pi$ – подвійну густину енергії електричного поля в діелектрику. Із (2.110) знаходимо вектор індукції

$$\bar{D} = -4\pi \left(\frac{\partial E'}{\partial \bar{\varepsilon}} \right)_{S, \rho}$$

як функцію змінних S , ρ , $\bar{\varepsilon}$.

Вектори $\bar{\varepsilon}$ і \bar{D} пов'язані з вектором поляризації \bar{P} діелектрика співвідношенням

$$\bar{D} = \bar{\varepsilon} + 4\pi \bar{P}.$$

Це дозволяє виразити (2.109) через зміну вектора поляризації:

$$dE_P = TdS + \zeta d\rho + \bar{\varepsilon} d\bar{P}, \quad (2.111)$$

де

$$E_p = E - \frac{\varepsilon^2}{8\pi}$$

– термодинамічний потенціал відносно змінних S , ρ , \vec{P} .

Використовуючи перетворення Лежандра, перепишемо співвідношення (2.111) у вигляді:

$$dE_\varepsilon = TdS + \zeta d\rho - \vec{P}d\vec{\varepsilon}, \quad (2.112)$$

де

$$E_\varepsilon = E_p - \vec{\varepsilon}\vec{P},$$

$-\vec{\varepsilon}\vec{P}$ – енергія дипольного моменту \vec{P} в електричному полі $\vec{\varepsilon}$. Із (2.112) знаходимо:

$$\vec{P}(S, \rho, \vec{\varepsilon}) = - \left(\frac{\partial E_\varepsilon}{\partial \vec{\varepsilon}} \right)_{S, \rho}.$$

З урахуванням зв'язку (2.36) вільної енергії з внутрішньою, можемо написати

$$dF_\varepsilon = -SdT + \zeta d\rho - \vec{P}d\vec{\varepsilon},$$

звідки

$$\vec{P}(T, \rho, \vec{\varepsilon}) = - \left(\frac{\partial F_\varepsilon}{\partial \vec{\varepsilon}} \right)_{T, \rho}.$$

Аналогічно з (2.91) знаходимо

$$d\Omega_\varepsilon = -SdT - \rho d\zeta - \vec{P}d\vec{\varepsilon},$$

$$\vec{P}(T, \zeta, \vec{\varepsilon}) = - \left(\frac{\partial \Omega_\varepsilon}{\partial \vec{\varepsilon}} \right)_{T, \zeta}. \quad (2.113)$$

Що стосується термодинамічних співвідношень для магнетика в магнітному полі, то вони можуть бути отримані із співвідношень для діелектрика простою заміною $\vec{\varepsilon} \rightarrow \vec{H}$, $\vec{D} \rightarrow \vec{B}$, $\vec{P} \rightarrow \vec{M}$, де \vec{M} – вектор намагніченості. Зокрема, за аналогією з (2.113) можемо написати

$$\vec{M}(T, \zeta, \vec{H}) = - \left(\frac{\partial \Omega_H}{\partial \vec{H}} \right)_{T, \zeta}. \quad (2.114)$$

Розглянемо окремо випадок однорідного та ізотропного діелектрика, для якого

$$\vec{D} = \kappa(T, \rho) \vec{\varepsilon},$$

де $\kappa(T, \rho)$ – діелектрична стала. Підставляючи $\vec{\varepsilon} = \vec{D}/\kappa$ у співвідношення

$$dF = -SdT + \zeta d\rho + \frac{\vec{\varepsilon}}{4\pi} d\vec{D}$$

та інтегруючи його за D , одержуємо:

$$F(T, \rho, \vec{D}) = F_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\kappa}.$$

Тут F_0 – вільна енергія одиниці об'єму діелектрика за відсутності електричного поля. Використовуючи (2.38), одержуємо для ентропії вираз:

$$S(T, \rho, \vec{D}) = S_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\kappa^2} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_\rho.$$

У результаті густина внутрішньої енергії діелектрика в електричному полі дорівнює

$$E(T, \rho, \vec{D}) = E_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\kappa} \left[1 + \frac{T}{\kappa} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_\rho \right],$$

де E_0 – внутрішня енергія за відсутності поля.

РОЗДІЛ 3. РОЗПОДІЛ ГІББСА

3.1. Канонічний розподіл

У цьому підрозділі ми одержимо функцію розподілу підсистеми в термостаті. Припустимо, що підсистема і термостат утворюють замкнуту систему з енергією E_0 . Між підсистемою і термостатом відбувається обмін енергією, а обмін частинками заборонений. Уся система перебуває в стані рівноваги. Макроскопічний стан підсистеми характеризується її об'ємом V і температурою T . Сукупність таких підсистем з однаковими V і T утворює канонічний ансамбль Гіббса.

Будемо вважати, що частинки системи підкоряються законам класичної механіки. Нехай q і p – набір узагальнених координат і імпульсів підсистеми, а q' і p' – термостата. Тоді

$$H(q, p) + H'(q', p') = E_0,$$

де H – гамільтонова функція підсистеми, а H' – термостата. У лівій частині цієї рівності відсутня енергія взаємодії підсистеми з термостатом. Вона вважається малою. Однак така взаємодія необхідна для встановлення рівноваги між підсистемою і термостатом.

Функцію розподілу замкненої системи позначимо $\rho(q, p, q', p')$. Вона нормована умовою (1.22):

$$\int d\Gamma \int d\Gamma' \rho(q, p, q', p') = 1,$$

де

$$d\Gamma = \frac{dqdp}{N!h^{3N}}$$

– число станів підсистеми в елементі об'єму її фазового простору, а

$$d\Gamma' = \frac{dq'dp'}{N'!h^{3N'}}$$

– число станів термостата. Тут N і N' – числа частинок підсистеми і термостата відповідно. У цих виразах враховується тотожність частинок підсистеми і термостата окремо, однак частинки підсистеми можуть відрізнятися від частинок термостата.

Як і в підрозділі 1.8, зручно вважати, що енергія всієї системи не фіксована точно, а перебуває в проміжку $[E_0, E_0 + \delta E_0]$. Тоді функція розподілу всієї системи, згідно з (1.54), дорівнює:

$$\rho(q, p, q', p') = \begin{cases} \frac{1}{W_0(E_0)}, & E_0 \leq H + H' \leq E_0 + \delta E_0, \\ 0, & H + H' < E_0, H + H' > E_0 + \delta E_0, \end{cases}$$

(3.1)

де W_0 – статистична вага всієї системи. Вона залежить від E_0 , δE_0 і об'єму системи. Функція розподілу підсистеми $\rho(q, p)$ може бути отримана з (3.1) шляхом інтегрування за фазовими координатами термостата:

$$\rho(q, p) = \int d\Gamma' \rho(q, p, q', p').$$

Підставляючи сюди (3.1), знаходимо:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{W_0(E_0)} \int_{\substack{E_0 - H(q, p) \leq H'(q', p') \leq \\ \leq E_0 - H(q, p) + \delta E_0}} \frac{dq'dp'}{N'!h^{3N'}}.$$

Інтеграл, який сюди входить, дорівнює статистичній вазі термостата W' при енергії $E_0 - H(q, p)$. Отже,

$$\rho(q, p) = \frac{W'[E_0 - H(q, p)]}{W_0(E_0)}. \quad (3.2)$$

Згідно з (1.62), функції W_0 і W' можуть бути виражені через ентропію всієї системи S_0 та ентропію термостата S' :

$$W_0(E_0) = \exp\left[\frac{1}{k} S_0(E_0)\right],$$

$$W'(H') = \exp\left[\frac{1}{k} S'(H')\right],$$

де k – постійна Больцмана. У результаті функція розподілу (3.2) дорівнює:

$$\rho(q, p) = \exp\left\{\frac{1}{k} S'[E_0 - H(q, p)] - \frac{1}{k} S_0(E_0)\right\}. \quad (3.3)$$

Будемо вважати, що енергія підсистеми мала в порівнянні з енергією всієї системи. Тоді ентропія S' може бути розкладена в ряд за ступенями H . Обмежуючись лінійним членом розкладу, одержуємо:

$$S'[E_0 - H(q, p)] = S'(E_0) - H(q, p) \frac{\partial S'(E_0)}{\partial E_0}. \quad (3.4)$$

Похідна обчислюється при постійному об'ємі і дорівнює:

$$\frac{\partial S'(E_0)}{\partial E_0} = \frac{1}{T}, \quad (3.5)$$

де T – температура термостата, яка збігається з температурою підсистеми. Підставляючи (3.4) і (3.5) у (3.3), одержуємо:

$$\rho(q, p) = e^{\frac{1}{k} [S'(E_0) - S_0(E_0)]} e^{-\frac{H(q, p)}{kT}}.$$

Цей розподіл називається канонічним розподілом Гіббса. Запишемо його у вигляді:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{H(q, p)}{kT} \right]. \quad (3.6)$$

Постійна Z може бути знайдена з умови нормування (1.22):

$$Z(V, T) = \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} e^{-\frac{H(q, p)}{kT}}. \quad (3.7)$$

Вираз (3.7) називається статистичним інтегралом.

Ясно, що у випадку квантової підсистеми в термостаті функція розподілу ρ_n , введена у підрозділі 1.3, має вигляд:

$$\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (3.8)$$

де E_n – рівні енергії підсистеми, а

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (3.9)$$

– статистична сума (статсума). Вона отримана з умови нормування (1.23). Вираз (3.8) являє собою власне значення статистичного оператора

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}, \quad (3.10)$$

де \hat{H} – оператор Гамільтона підсистеми.

Із формул (3.6) і (3.8) видно, що температура рівноважної системи повинна бути позитивною. У протилежному випадку імовірність стану зростала б із збільшенням енер-

гії, що безглуздо. Видно також, що розподіл (3.6) збігається з формулою (1.52), отриманою з рівняння Ліувілля. Функція розподілу за енергією (1.55) відрізняється від функції розподілу (3.6) у фазовому просторі додатковим множником, рівним густині станів підсистеми.

3.2. Канонічний розподіл Гіббса і термодинаміка

Маючи функції розподілу (3.6) і (3.8) для системи в термостаті, ми можемо термодинамічні величини такої системи обчислювати за формулами (1.27) і (1.28). Однак кращим виявляється інший метод.

Замість нормувальної константи Z , яка входить у формули (3.6) і (3.8), введемо іншу константу F , зміст якої необхідно з'ясувати:

$$\frac{1}{Z} = e^{\frac{F}{kT}}. \quad (3.11)$$

Тоді розподіли (3.6) і (3.8) набувають вигляду:

$$\rho(q, p) = e^{\frac{F - H(q, p)}{kT}}, \quad (3.12)$$

$$\rho_n = e^{\frac{F - E_n}{kT}}. \quad (3.13)$$

Ентропія системи (1.57) дорівнює:

$$S = -k \overline{\ln \rho} = -k \overline{\frac{F - E_n}{kT}} = -\frac{F - E}{T},$$

де $E = \overline{E_n}$ – внутрішня енергія системи. Ми одержали термодинамічне співвідношення (2.36), яке пов'язує вільну енергію з внутрішньою. Отже, величина F у (3.11) являє собою вільну енергію системи. Вона дорівнює:

$$F(V, T) = -kT \ln Z(V, T). \quad (3.14)$$

Це співвідношення справедливе як у квантовій статистиці, так і в класичній. Воно дозволяє одержати вільну енергію, якщо відомі статистичний інтеграл (3.7) або статистична сума (3.9). Інші величини обчислюються так, як описано в розділі 2. Зокрема, внутрішня енергія системи пов'язана із статсумою співвідношенням:

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z ,$$

де похідна береться при постійному об'ємі і постійному числі частинок.

3.3. Великий канонічний розподіл

Розглянемо рівноважну відкриту підсистему в термостаті. Вона обмінюється з термостатом не тільки енергією, але і частинками. Її макростан характеризується об'ємом V , температурою T і хімічним потенціалом μ . Сукупність таких підсистем утворює великий канонічний ансамбль Гіббса. Оскільки число частинок у підсистемі фігурує як додаткова змінна, визначення функції розподілу, введеної в підрозділі 1.3, потребує уточнення.

Нехай ρ_{Nn} – імовірність того, що квантова система містить N частинок і перебуває у квантовому стані n . Умова нормування для цієї функції розподілу має вигляд:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \rho_{Nn} = 1. \quad (3.15)$$

Внутрішня енергія системи і середнє число частинок в ній рівні:

$$\bar{E} = \sum_{Nn} \rho_{Nn} E_{Nn} , \quad (3.16)$$

$$\bar{N} = \sum_{Nn} \rho_{Nn} N, \quad (3.17)$$

де E_{Nn} – рівень енергії системи N частинок, які перебувають у стані n .

У класичній статистиці

$$\rho_N(q, p) \frac{dqdp}{h^{3N} N!}$$

являє собою імовірність того, що система містить N частинок, а її фазова точка міститься в елементі об'єму $dqdp$ її фазового простору. Ця функція нормована умовою:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} \rho_N(q, p) = 1. \quad (3.18)$$

Середні в класичній статистиці обчислюються за допомогою формули

$$\bar{G} = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} \rho_N(q, p) G_N(q, p), \quad (3.19)$$

де $G_N(q, p)$ – динамічна змінна системи N частинок.

Функція розподілу ρ_{Nn} рівноважної відкритої підсистеми в термостаті може бути отримана методом, використаним у підрозділі 3.1. Ми використаємо інший метод. Він придатний і у випадку канонічного ансамблю Гіббса.

Ентропія підсистеми дорівнює:

$$S = -k \sum_{Nn} \rho_{Nn} \ln \rho_{Nn}. \quad (3.20)$$

З'ясуємо, яка функція розподілу приводить до максимуму ентропії при додаткових умовах (3.15)–(3.17). Умови (3.16) і (3.17) фіксують середню енергію системи і середнє число частинок в ній. Ця задача розв'язується методом Лагранжа.

Варіюючи ентропію (3.20) і умови (3.15)–(3.17) за функцією розподілу ρ_{Nn} , прирівнюючи ці варіації до нуля, одержуємо:

$$\sum_{Nn} (\ln \rho_{Nn} + 1) \delta \rho_{Nn} = 0, \quad (3.21)$$

$$\sum_{Nn} \delta \rho_{Nn} = 0, \quad (3.22)$$

$$\sum_{Nn} E_{Nn} \delta \rho_{Nn} = 0, \quad (3.23)$$

$$\sum_{Nn} N \delta \rho_{Nn} = 0. \quad (3.24)$$

Домножимо (3.22)–(3.24) на множники Лагранжа λ , β , $-\beta\mu$ і складемо з (3.21):

$$\sum_{Nn} (\ln \rho_{Nn} + 1 + \lambda + \beta E_{Nn} - \beta\mu N) \delta \rho_{Nn} = 0.$$

Звідси випливає

$$\ln \rho_{Nn} + 1 + \lambda + \beta E_{Nn} - \beta\mu N = 0. \quad (3.25)$$

Система рівнянь (3.25) разом із (3.15)–(3.17) дозволяє визначити ρ_{Nn} і множники Лагранжа λ , β , μ . Із (3.25) знаходимо:

$$\rho_{Nn} = e^{-1-\lambda} e^{-\beta(E_{Nn}-\mu N)}.$$

Такий розподіл називається великим канонічним розподілом Гіббса. Запишемо його у вигляді:

$$\rho_{Nn} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{Nn}-\mu N)}. \quad (3.26)$$

Цій функції відповідає статистичний оператор

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}, \quad (3.27)$$

де \hat{N} – оператор числа частинок у підсистемі. Константа Ξ може бути знайдена з умови нормування (3.15):

$$\Xi = \sum_{Nn} e^{-\beta(E_{Nn} - \mu N)}. \quad (3.28)$$

Ця величина називається великою статистичною сумою.

Якщо обмін частинками між підсистемою і термостатом відсутній, розподіл (3.26) переходить у канонічний розподіл (3.8). Це означає, що множник Лагранжа β пов'язаний з температурою співвідношенням $\beta = 1/kT$.

У тому випадку, коли підсистема підкоряється законам класичної механіки, розподіл (3.26) переходить у

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta[H_N(q, p) - \mu N]}, \quad (3.29)$$

де $H_N(q, p)$ – гамільтонова функція, а

$$\Xi = \sum_N \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} e^{-\beta[H_N(q, p) - \mu N]} \quad (3.30)$$

– великий статистичний інтеграл. Вирази (3.28) і (3.30) можуть бути записані у вигляді:

$$\Xi = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N, \quad (3.31)$$

де Z_N – статистичний інтеграл (3.7) або статистична сума (3.9) системи N частинок.

3.4. Великий канонічний розподіл і термодинаміка

Щоб з'ясувати зміст константи μ у (3.26), покладемо

$$\frac{1}{\Xi} = e^{\beta\Omega}, \quad (3.32)$$

де Ω – нова константа. Тоді функції (3.26) і (3.29) набувають вигляду:

$$\rho_{Nn} = e^{\beta(\Omega - E_{Nn} + \mu N)}, \quad (3.33)$$

$$\rho_N(q, p) = e^{\beta[\Omega - H_N(q, p) + \mu N]}. \quad (3.34)$$

Ентропія відкритої системи дорівнює:

$$S = -k \overline{\ln \rho} = -k\beta(\Omega - \bar{E} + \mu\bar{N}).$$

Ця рівність збігається з (2.91), якщо Ω – великий потенціал, а μ – хімічний потенціал підсистеми.

Із формули (3.32) випливає:

$$\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \Xi(V, T, \mu). \quad (3.35)$$

Ця формула дозволяє обчислити великий потенціал відкритої системи, якщо відомі велика статистична сума (3.28) або великий статистичний інтеграл (3.30).

3.5. Ізобарично-ізотермічний ансамбль

Наприкінці підрозділу 1.1 був згаданий ще один тип контакту системи з термостатом – система в циліндрі під поршнем. Її температура T , тиск P і число частинок фіксовані, а об'єм флукує. Відповідний ансамбль Гіббса називається ізобарично-ізотермічним.

Функція розподілу ρ_{nV} квантової системи в циліндрі визначається так, що $\rho_{nV}dV$ являє собою імовірність того, що об'єм системи міститься в інтервалі $V, V + dV$ і вона перебуває в квантовому стані n . Ця функція нормована умовою:

$$\sum_n \int_0^\infty dV \rho_{nV} = 1. \quad (3.36)$$

У класичній статистиці

$$\rho_V(q, p) \frac{dqdp}{h^{3N} N!} dV$$

– імовірність знайти систему з об'ємом в інтервалі dV і з фазовою точкою в елементі об'єму $dqdp$ фазового простору системи. Отже,

$$\int \rho_V \frac{dqdp}{h^{3N} N!} dV = 1.$$

Щоб знайти функцію розподілу ρ_{nV} , застосуємо до системи і термостата мікромеханічний розподіл. Енергія всієї системи $E_0 = E + E'$ та об'єм $V_0 = V + V'$ фіксовані. Тут E і V – енергія і об'єм розглядуваної системи, а E' і V' – термостата. Повторюючи міркування підрозділу 3.1, підсумовуючи функцію розподілу $\rho(n, V, n', V')$ всієї замкнутої системи за квантовими числами n' термостата та інтегруючи її за об'ємом V' , знаходимо функцію розподілу розглядуваної системи:

$$\begin{aligned} \rho_{nV} &= \frac{W'(E_0 - E_{nV}, V_0 - V)}{W_0(E_0, V_0)} = \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{k} [S'(E_0 - E_{nV}, V_0 - V) - S_0(E_0, V_0)] \right\}, \end{aligned}$$

де E_{nV} – рівні енергії системи, W_0 – статвага всієї замкнутої системи, W' – термостата. Як і в підрозділі 3.1, вважаємо енергію та об'єм підсистеми малими в порівнянні з відповідними величинами всієї системи. Тоді, використовуючи розклад S' у ряд Тейлора за ступенями E_{nV} і V , одержуємо:

$$\rho_{nV} = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E_{nV} + PV}{kT}\right). \quad (3.37)$$

Тут використані вирази для температури (2.3) і тиску (2.5) термостата, які збігаються з температурою і тиском системи. З умови нормування (3.36) знаходимо:

$$Q(T, P) = \sum_n \int_0^\infty dV e^{-\frac{E_{nV} + PV}{kT}}. \quad (3.38)$$

У класичному випадку формули (3.37) і (3.38) набувають вигляду:

$$\rho_V(q, p) = \frac{1}{Q} \exp\left[-\frac{H_V(q, p) + PV}{kT}\right],$$

$$Q(T, P) = \int \frac{dqdpdV}{h^{3N} N!} e^{-\frac{H_V(q, p) + PV}{kT}},$$

де $H_V(q, p)$ – гамільтонова функція системи в циліндрі.

Середні значення динамічних змінних G у квантовій і класичній статистиці обчислюються за допомогою формул:

$$\bar{G}_q = \sum_n \int_0^\infty dV \rho_{nV} G_{nV},$$

$$\bar{G}_c = \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} dV \rho_V(q, p) G_V(q, p).$$

За допомогою співвідношення

$$\frac{1}{Q} = e^{\frac{\Phi}{kT}}$$

введемо іншу нормувальну константу Φ . Тоді

$$\rho_{nV} = e^{-\frac{\Phi - E_{nV} - PV}{kT}}.$$

Ентропія розглядуваної системи дорівнює:

$$S = -k \overline{\ln \rho} = -k \frac{\overline{\Phi - E_{nV}} - P\overline{V}}{kT}.$$

Це співвідношення збігається з (2.40), якщо Φ – потенціал Гіббса. Він пов'язаний з величиною (3.38) співвідношенням:

$$\Phi(P, T) = -kT \ln Q(P, T).$$

Інші термодинамічні величини обчислюються за методом, викладеним у розділі 2.

РОЗДІЛ 4. ІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ

4.1. Розподіл Максвелла – Больцмана

Загальний метод обчислення термодинамічних величин макроскопічних систем, розглянутий у розділі 3, застосовуємо до ідеальних систем. Спочатку розглянемо рівноважний ідеальний газ у термостаті. Будемо вважати, що частинки газу підкоряються законам класичної механіки. Функція Гамільтона (1.63) такої системи адитивна. Отже, багаточастинкова гіббсівська функція розподілу (3.6) мультиплікативна. Вона пропорційна добутку одночастинкових функцій розподілу

$$f(\vec{p}) \sim \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right),$$

які стосуються окремих частинок. Цю функцію нормуємо умовою

$$\int d^3p f(\vec{p}) = 1, \quad (4.1)$$

де $f(\vec{p})d^3p$ – імовірність того, що імпульс випадково обраної частинки газу міститься в елементі об'єму d^3p імпульсного простору однієї частинки. Тоді, використовуючи інтеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\alpha > 0), \quad (4.2)$$

знаходимо максвеллівський розподіл частинок за імпульсами:

$$f(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}. \quad (4.3)$$

Він придатний і у випадку системи взаємодіючих частинок, оскільки гамільтонова функція такої системи дорівнює сумі кінетичної енергії (1.63) і потенціальної енергії взаємодії частинок між собою.

Якщо ідеальний газ перебуває в зовнішньому потенціальному полі, гамільтонова функція системи залишається адитивною:

$$H = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a, \quad (4.4)$$

де ε_a – енергія частинки з номером a . Вона дорівнює:

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}), \quad (4.5)$$

де $U(\vec{r})$ – потенціальна енергія частинки. Функція розподілу (3.6), як і раніше, мультиплікативна. Вона пропорційна добутку одночастинкових функцій розподілу Максвелла – Больцмана:

$$f(\vec{r}, \vec{p}) \sim \exp\left[-\frac{\varepsilon(\vec{r}, \vec{p})}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \exp\left[-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right]. \quad (4.6)$$

Розподіл частинок за координатами

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

називається розподілом Больцмана.

Функцію розподілу (4.6) нормуємо умовою

$$\int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} f(\vec{r}, \vec{p}) = N, \quad (4.7)$$

де N – число частинок у газі. Отже,

$$f(\vec{r}, \vec{p}) \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi \hbar)^3}$$

дорівнює середньому числу частинок в елементі об'єму $d^3 r d^3 p$ фазового простору однієї частинки. Оскільки

$$\frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi \hbar)^3}$$

являє собою число комірок-станів в об'ємі $d^3 r d^3 p$ фазового простору, то функція $f(\vec{r}, \vec{p})$ дорівнює середньому числу частинок, які припадають на одну комірку.

Динамічні змінні системи незалежних частинок у зовнішньому потенціальному полі адитивні:

$$G = \sum_{a=1}^N g_a.$$

Середнє за ансамблем Гіббса значення цієї величини дорівнює $N\bar{g}$, де \bar{g} – середнє з функцією розподілу Максвелла – Больцмана (4.6):

$$\bar{g} = \frac{\int d^3 r d^3 p e^{-\beta \varepsilon(\vec{r}, \vec{p})} g(\vec{r}, \vec{p})}{\int d^3 r d^3 p e^{-\beta \varepsilon(\vec{r}, \vec{p})}}. \quad (4.8)$$

Зокрема, середня енергія частинки дорівнює:

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1, \quad (4.9)$$

де

$$z_1 = \int \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} e^{-\beta \varepsilon(\vec{r}, \vec{p})} \quad (4.10)$$

– одночастинковий статистичний інтеграл.

4.2. Термодинамічні функції ідеального газу

У цьому підрозділі ми використовуємо метод Гіббса для розрахунку термодинамічних функцій класичного ідеального газу в термостаті. Гамільтонова функція газу дорівнює (1.63). Оскільки вона адитивна, статистичний інтеграл (3.7) дорівнює:

$$Z = \frac{1}{N!} z_1^N, \quad (4.11)$$

де z_1 – одночастинковий статистичний інтеграл (4.10). Використовуючи (4.2), одержуємо:

$$z_1 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.12)$$

Отже,

$$Z = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}. \quad (4.13)$$

Оскільки $N \gg 1$, можна скористатися формулою Стірлінга (1.67). У результаті вільна енергія газу (3.14) приблизно дорівнюватиме:

$$F(V, T) = -NkT \ln V - \frac{3}{2} NkT \ln T - NkT \ln \left[\frac{e(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3 N} \right]. \quad (4.14)$$

Видно, що вільна енергія адитивна: $F = Nf(\nu, T)$. Тут $\nu = V/N$ – питомий об'єм. Із формул (2.38) і (4.14) знаходимо тиск:

$$P = \frac{NkT}{V} \quad (4.15)$$

і ентропію газу:

$$S(V, T) = \frac{3}{2} Nk \ln T + \frac{3}{2} Nk + Nk \ln V + Nk \ln \left[\frac{e(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3 N} \right]. \quad (4.16)$$

Рівняння стану (4.15) збігається з рівнянням (2.10), отриманим за допомогою мікроканонічного розподілу. Внутрішню енергію газу знаходимо з (2.36) і (4.16):

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (4.17)$$

Отже, теплоємність при постійному об'ємі (2.25) дорівнює:

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (4.18)$$

Теплова функція (2.32) дорівнює:

$$W = \frac{5}{2} NkT. \quad (4.19)$$

Звідси знаходимо теплоємність при постійному тиску (2.35):

$$C_P = \frac{5}{2} Nk. \quad (4.20)$$

Різниця теплоємностей:

$$C_P - C_V = Nk.$$

З формул (2.40) і (2.84) знаходимо хімічний потенціал ідеального газу:

$$\mu(P, T) = kT \ln \left[\frac{P}{(kT)^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right]. \quad (4.21)$$

Використовуючи рівняння стану $P = nkT$, де $n = \frac{N}{V}$ –

густина газу, виразимо хімічний потенціал (4.21) через n і T :

$$\mu(n, T) = kT \ln \left[n \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]. \quad (4.22)$$

У межах розглянутої моделі формули (4.14), (4.16), (4.21) і (4.22) наближені, а (4.15), (4.17)–(4.20) – точні.

Якщо ідеальний газ обмінюється з термостатом не тільки енергією, але і частинками, то великий статистичний інтеграл (3.31) дорівнює:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} z_1^N = \exp(z_1 e^{\beta\mu}). \quad (4.23)$$

Тоді великий потенціал газу (3.35) має вигляд:

$$\Omega = -kT z_1 e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (4.24)$$

Середнє число частинок у газі знаходимо з (2.93) і (4.12):

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} = z_1 e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (4.25)$$

Якщо обмін частинками між газом і термостатом відсутній і число частинок в системі дорівнює \bar{N} , із формули (4.25) одержуємо наведене вище значення хімічного потенціалу (4.22). Його можна одержати, використовуючи максвеллівську функцію розподілу:

$$f(\vec{p}) = e^{\frac{\mu - \varepsilon(\vec{p})}{kT}}, \quad (4.26)$$

нормовану умовою (4.7).

Збіг формул (2.4) і (2.10), отриманих за допомогою мікроканонічного розподілу, з формулами (4.17) і (4.15) для канонічного ансамблю свідчить про термодинамічну еквівалентність ансамблів Гіббса. Ансамблі дійсно мало відрізняються один від одного, тому що малі флуктуації величин, які для них не задані. Можна показати, що термодинамічні величини, обчислені за допомогою різних ансамблів, мало розрізняються між собою і збігаються в термодинамічній границі $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = \text{const}$.

4.3. Двохатомний газ

Раніше ми вважали частинки системи точковими. З'ясуємо, як внутрішні ступені свободи частинок впливають на термодинамічні функції ідеального газу. Обмежимося розглядом газу молекул, які складаються з двох атомів різного сорту. Прикладами таких молекул є CO, HCl, NO та ін. Кожна молекула бере участь у поступальному й оберտальному рухах, атоми молекули роблять коливання біля положень рівноваги. Якщо атоми розглядаються як матеріальні точки, молекула має шість ступенів свободи. Три з них відповідають поступальному руху молекули як цілого, два – обертальному руху, а одна – коливальному. Нехтуючи зв'язком ступенів свободи, запишемо енергію молекули у вигляді:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{пост}} + \mathcal{E}_{\text{об}} + \mathcal{E}_{\text{кол}}$$

Тоді статистична сума газу дорівнює:

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{об}} Z_{\text{кол}}$$

Звідси випливає, що термодинамічні величини газу мають вигляд сум, окремі доданки яких зумовлені розглянутими ступенями свободи. Внесок поступальних ступенів свободи в термодинамічні функції газу розглянутий у попередньому

підрозділі. Тут ми розглянемо внески обертальних і коливальних ступенів свободи в термодинамічні величини.

Оскільки молекули незалежні, обертальна статистична сума дорівнює:

$$Z_{об} = (z_{об}^{(1)})^N, \quad (4.27)$$

де N – число молекул у системі, а $z_{об}^{(1)}$ – одночастинкова обертальна статсума. Вона визначається рівнями енергії обертального руху молекули, розглядуваної як тверде тіло:

$$\varepsilon_{об}^{(l)} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}, \quad (4.28)$$

де $l=0,1,\dots$ – обертальне квантове число, J – головний момент інерції молекули. Рівні (4.28) вироджені за напрямками кутового моменту молекули з кратністю $2l+1$. Отже, одночастинкова статсума дорівнює:

$$z_{об}^{(1)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2JkT}\right]. \quad (4.29)$$

Звідси видно, що справедливим є своєрідний закон подібності: внесок обертального руху в термодинамічні величини як функції безрозмірної температури kTJ/\hbar^2 має однаковий вигляд для всіх двохатомних газів. Різниця між першим збудженим рівнем обертального руху і основним рівнем може бути записана у вигляді $\hbar^2/J = kT_{об}$, де $T_{об}$ має сенс температури збудження обертального руху молекули.

Розглянемо асимптотики суми (4.29) при низьких і високих температурах. Якщо $T \ll T_{об}$, у сумі (4.29) можна обмежитися двома доданками:

$$z_{об}^{(1)} = 1 + 3 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right). \quad (4.30)$$

Із формул (3.14), (4.27) і (4.30) знаходимо внесок обертального руху у вільну енергію газу:

$$F_{об} = -3NkT \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right). \quad (4.31)$$

Тут ми обмежилися першим членом розкладу логарифма за ступенями малої експоненти в (4.30). Обертальна ентропія дорівнює:

$$\begin{aligned} S_{об} &= -\frac{\partial}{\partial T} F_{об} = 3Nk \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right) \left(1 + \frac{\hbar^2}{JkT}\right) \approx \\ &\approx 3Nk \frac{\hbar^2}{JkT} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right). \end{aligned}$$

Звідси видно, що при $T \ll T_{об}$ можна обмежитися диференціюванням лише експоненти в (4.31), яка швидко змінюється. Тоді обертальна теплоємність при $T \ll T_{об}$ дорівнює:

$$C_{об} = T \frac{\partial}{\partial T} S_{об} = 3Nk \left(\frac{\hbar^2}{JkT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right). \quad (4.32)$$

При наближенні до абсолютного нуля теплоємність (4.32) експоненціально зменшується. У такому випадку говорять про «вимерзання» обертальних ступенів свободи. Наявність щілини $\Delta = \hbar^2/J$ у спектрі збудження обертального руху приводить до експоненціальної залежності $\exp(-\Delta/kT)$ термодинамічних величин від температури.

В області високих температур $T \gg T_{об}$ можна скористатися розкладом термодинамічних величин за ступенями $T_{об}/T$. Обмежуючись головним членом розкладу, будемо

вважати спектр енергії обертального руху суцільним. Це дозволяє суму (4.29) замінити інтегралом:

$$z_{\text{об}}^{(1)} = \int_0^{\infty} dl(2l+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2JkT} \right].$$

Оскільки $dl(2l+1) = d[l(l+1)]$, цей інтеграл дорівнює:

$$z_{\text{об}}^{(1)} = \frac{2JkT}{\hbar^2}. \quad (4.33)$$

У результаті

$$F_{\text{об}} = -NkT \ln \frac{2JkT}{\hbar^2},$$

$$S_{\text{об}} = Nk + Nk \ln \frac{2JkT}{\hbar^2},$$

$$E_{\text{об}} = NkT, \quad (4.34)$$

$$C_{\text{об}} = Nk. \quad (4.35)$$

Відзначимо, що наступний член розкладу обертальної теплоємності за ступенями $T_{\text{об}}/T$ позитивний. Це означає, що на графіку залежності $C_{\text{об}}(T)$ при температурі $\sim T_{\text{об}}$ існує максимум, схематично показаний на рис. 4.1.

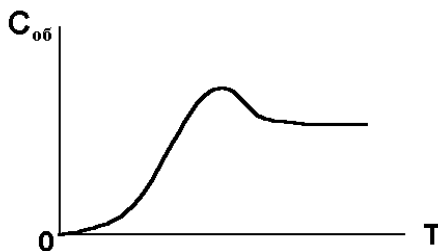


Рис. 4.1. Залежність обертальної теплоємності від температури

Із формул (4.17) і (4.34) видно, що при високих температурах, коли можна застосувати класичну статистику, справедлива теорема про рівномірний розподіл енергії

за ступенями свободи: на кожен ступінь свободи поступального і обертального руху молекули припадає середня енергія $kT/2$.

Щоб знайти внесок малих коливань атомів молекули в термодинамічні величини газу, скористаємося формулою для рівнів енергії квантового лінійного гармонічного осцилятора:

$$\varepsilon_{\text{кол}}(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (4.36)$$

де ω – частота коливань, $n = 0, 1, \dots$ – коливальне квантове число. Рівні (4.36) не вироджені. Отже,

$$z_{\text{кол}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}{kT} \right]. \quad (4.37)$$

Ця сума містить геометричну прогресію зі знаменником $\exp(-\hbar\omega/kT)$, тому

$$z_{\text{кол}}^{(1)} = \frac{1}{2\text{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}}. \quad (4.38)$$

Колівальна вільна енергія дорівнює:

$$F_{\text{кол}} = -kT \ln [z_{\text{кол}}^{(1)}]^N = NkT \ln \left(2\text{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right).$$

Внесок коливань у внутрішню енергію газу має вигляд:

$$E_{\text{кол}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{кол}}^{(1)} = N \frac{\hbar\omega}{2} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (4.39)$$

Енергія виявилася рівною $E_{\text{кол}} = N\bar{\varepsilon}_{\text{кол}}$, де $\bar{\varepsilon}_{\text{кол}}$ – середня енергія осцилятора в термостаті. Вона дорівнює:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}. \quad (4.40)$$

Перший доданок у цій формулі являє собою енергію нульових коливань атомів у молекулі, а другий – енергію збудження.

З формули (4.39) одержуємо внесок коливань у теплоємність газу:

$$C_{\text{кол}} = \frac{\partial}{\partial T} E_{\text{кол}} = Nk \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2kT}}{\text{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right)^2. \quad (4.41)$$

Відстань $\hbar\omega$ між рівнями енергії осцилятора пов'язана з температурою збудження $T_{\text{кол}}$ коливального руху співвідношенням $\hbar\omega = k T_{\text{кол}}$. Із формул (4.40) і (4.41) випливає, що:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кол}} = \begin{cases} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right), & T \ll T_{\text{кол}}, \\ kT, & T \gg T_{\text{кол}}, \end{cases} \quad (4.42)$$

$$C_{\text{кол}} = \begin{cases} Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right), & T \ll T_{\text{кол}}, \\ Nk, & T \gg T_{\text{кол}}, \end{cases} \quad (4.43)$$

Графік залежності $C_{\text{кол}}(T)$ наведено на рис. 4.2.

Як і у випадку обертового руху, коливальні ступені свободи «вимерзають» при низьких температурах. Із формули (4.42) видно, що в області високих температур на

кожен коливальний ступінь свободи припадає середня енергія kT .

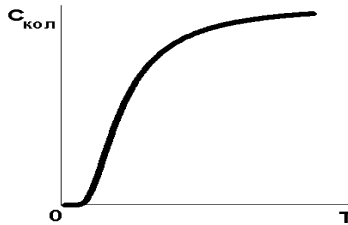


Рис. 4.2. Залежність коливальної теплоємності від температури

4.4. Магнетизм газів

Будемо вважати, що частинки ідеального газу мають магнітні моменти $\vec{\mu}$ і газ перебуває в зовнішньому постійному і однорідному магнітному полі \vec{H} . Енергія частинки містить доданок $-\vec{\mu}\vec{H}$, який повинен бути врахований при розрахунку термодинамічних величин. Магнітне поле намагається впорядкувати магнітні моменти частинок, орієнтуючи їх уздовж вектора \vec{H} , а хаотичний тепловий рух перешкоджає впорядкуванню. У результаті встановлюється деяка середня намагніченість газу, спрямована вздовж магнітного поля. Обчислимо її, нехтуючи просторовим квантуванням магнітного моменту.

Кожна частинка газу подібна ротатору, який виконує поступальний і обертальний рух. Як і в попередньому підрозділі, статистичний інтеграл газу дорівнює:

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{рот}},$$

де

$$Z_{\text{рот}} = (z_{\text{рот}}^{(1)})^N.$$

У результаті термодинамічні величини газу містять доданки, зумовлені обертанням магнітних моментів частинок

відносно вектора \vec{H} . Саме ці внески нас цікавлять у цьому підрозділі.

Орієнтацію вектора $\vec{\mu}$ у просторі зручно задавати кутами θ і φ сферичної системи координат з віссю z , спрямованою уздовж магнітного поля. Цим кутам відповідають спряжені імпульси p_θ і p_φ . Оскільки ротатор має два ступені свободи, його фазовий простір чотирирівимірний. Одночастинковий статистичний інтеграл ротатора дорівнює:

$$z_{\text{рот}}^{(1)} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp(-\varepsilon_{\text{рот}}/k), \quad (4.44)$$

де

$$\varepsilon_{\text{рот}} = \frac{p_\theta^2}{2J} + \frac{p_\varphi^2}{2J \sin^2 \theta} - \mu H \cos \theta \quad (4.45)$$

– енергія ротатора в магнітному полі, J – його головний момент інерції. Підставляючи (4.45) у (4.44) і враховуючи інтеграл (4.2), одержуємо:

$$z_{\text{рот}}^{(1)} = \frac{JkT}{\hbar^2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right).$$

Цей інтеграл обчислюється за допомогою підстановки $x = \cos \theta$. У результаті –

$$z_{\text{рот}}^{(1)} = \frac{2JkT}{\hbar^2} \cdot \frac{\text{sh} \frac{\mu H}{kT}}{\frac{\mu H}{kT}}. \quad (4.46)$$

Якщо магнітне поле відсутнє, вираз (4.46) збігається з (4.33).

Обертальна частина вільної енергії газу дорівнює:

$$F_{\text{рот}} = -NkT \ln \left(\frac{2JkT}{\hbar^2} \cdot \frac{\text{sh} \frac{\mu H}{kT}}{\frac{\mu H}{kT}} \right). \quad (4.47)$$

Як і слід було чекати, вона адитивна. Адитивна і внутрішня енергія:

$$E_{\text{рот}} = N\bar{\varepsilon}_{\text{рот}},$$

де

$$\bar{\varepsilon}_{\text{рот}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{рот}}^{(1)} = 2kT \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\mu H}{kT} \text{cth} \frac{\mu H}{kT} \right) \quad (4.48)$$

– середня обертальна енергія однієї частинки. Із (4.48) одержуємо ротаційну частину теплоємності в розрахунку на частинку:

$$c_{\text{рот}} = \frac{\partial}{\partial T} \bar{\varepsilon}_{\text{рот}} = k \left[2 - \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 \right]. \quad (4.49)$$

Якщо врахувати

$$\text{sh}x \approx \begin{cases} x + \frac{1}{6}x^3, & x \ll 1, \\ \frac{1}{2}\exp x, & x \gg 1, \end{cases}$$

із формули (4.49) одержуємо асимптотики теплоємності:

$$c_{\text{рот}} = \begin{cases} k \left[2 - 4 \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 \exp \left(-2 \frac{\mu H}{kT} \right) \right], & kT \ll \mu H, \\ k \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^2 \right], & kT \gg \mu H. \end{cases} \quad (4.50)$$

Залежність $c_{\text{рот}}(T)$ схематично зображена на рис. 4.3.

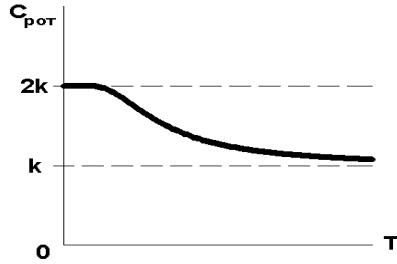


Рис. 4.3. Теплоємність ротаторів у магнітному полі

Формула (4.50) має простий фізичний зміст. У слабкому магнітному полі ротатор виконує вільне обертання. Оскільки він має два оберतालні ступені свободи, відповідно до теореми про рівнорозподіл енергії його внесок у теплоємність $c_{\text{рот}}$ дорівнює k . У сильному магнітному полі магнітний момент кожної частинки виконує малі коливання біля напрямку поля. Оскільки існує два коливальні ступені свободи, внесок молекули в теплоємність дорівнює $2k$.

Середній магнітний момент газу дорівнює:

$$MV = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, N}, \quad (4.51)$$

де M – намагніченість газу, V – його об'єм. Диференціюючи (4.47), одержуємо формулу Ланжевена:

$$M = \mu n L \left(\frac{\mu H}{kT} \right), \quad (4.52)$$

де $n = N/V$ – густина газу,

$$L(x) = \text{cth}x - \frac{1}{x} \quad (4.53)$$

– функція Ланжевена. Оскільки

$$\text{cth}x - \frac{1}{x} \approx \begin{cases} \frac{x}{3}, & x \ll 1, \\ 1, & x \gg 1, \end{cases}$$

із формули (4.52) знаходимо асимптотики

$$M = \begin{cases} \chi H, & \mu H \ll kT, \\ \mu n, & \mu H \gg kT, \end{cases} \quad (4.54)$$

де

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu^2 n}{3kT} \quad (4.55)$$

– магнітна сприйнятливість. Залежність $\chi = C/T$ називається законом Кюрі, а

$$C = \frac{\mu^2 n}{3k} \quad (4.56)$$

– постійною Кюрі. Із (4.54) видно, що, лінійно зростаючи з полем у слабких магнітних полях, намагніченість досягає насичення в сильному полі.

Врахуємо просторове квантування магнітного моменту частинки. Із квантової механіки відомо, що проекція магнітного моменту атома на магнітне поле дорівнює $g\mu_B m$, де

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

– фактор Ланде (L , S і J – квантові числа орбітального, спінового і повного моментів атома), μ_B – магнетон Бора, $m = -J, -J+1, \dots, +J$ – магнітне квантове число. Енергія атома в магнітному полі, яка дорівнює $-g\mu_B m H$, визначає магнітну частину статистичної суми газу:

$$Z_H = \left(z_H^{(1)} \right)^N, \quad (4.57)$$

де

$$z_H^{(1)} = \sum_{m=-J}^J \exp\left(\frac{g\mu_B m H}{kT}\right)$$

– одночастинкова статсума. Вона дорівнює:

$$z_H^{(1)} = \frac{\text{sh} \frac{g \mu_B H (2J+1)}{2kT}}{\text{sh} \frac{g \mu_B H}{2kT}}. \quad (4.58)$$

Із формул (4.51), (4.57) і (4.58) одержуємо намагніченість газу:

$$M = ng \mu_B J B_J \left(\frac{g \mu_B J H}{kT} \right), \quad (4.59)$$

де

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x}{2J} \quad (4.60)$$

– функція Бріллюена.

У слабкому магнітному полі $g \mu_B J H \ll kT$ з (4.59) і (4.60) впливає:

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x, \quad x \ll 1;$$

$$M \approx n \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H.$$

Закон Кюрі, як і раніше, виконується, однак постійна Кюрі відрізняється від (4.56).

Якщо $J \rightarrow \infty$ і $g \mu_B J \rightarrow \mu$, функція Бріллюена (4.60) збігається з функцією Ланжевена (4.53), а намагніченість (4.59) стає рівною (4.52).

В окремому випадку $L=0, S=J=\frac{1}{2}$ із (4.59) і (4.60) одержуємо:

$$B_{1/2}(x) = \text{th} x,$$

$$M = \mu_B n \tanh \frac{\mu_B H}{kT}. \quad (4.61)$$

Звідси видно, що в слабкому полі

$$M = \frac{\mu_B^2 n}{kT} H,$$

а постійна Кюрі в 3 рази перевищує значення (4.56), отримане без урахування просторового квантування.

4.5. Дворівнева система

Ентропія дворівневої системи була обчислена в підрозділі 1.9 для мікроканонічного ансамблю. Обчислимо її та інші термодинамічні функції цієї системи, використовуючи канонічний розподіл Гіббса.

Припустимо, що рівні енергії частинки ε_1 , ε_2 не вироджені. Тоді статсума системи, зумовлена внутрішнім ступенем свободи частинок, дорівнює:

$$Z_{\text{ДС}} = z_1^N, \quad (4.62)$$

де

$$z_1 = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)$$

– одночастинкова статсума. Використовуючи середню енергію $\varepsilon_0 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2$ і відстань між рівнями $\Delta = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, перепишемо (4.62) у вигляді:

$$Z_{\text{ДС}} = \left(2e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2kT} \right)^N.$$

Вільна енергія, ентропія і внутрішня енергія дворівневої системи дорівнюють:

$$F_{\text{ДС}} = N\varepsilon_0 - NkT \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2kT} \right), \quad (4.63)$$

$$S_{\text{ДС}} = Nk \left[\ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2kT} \right) - \frac{\Delta}{2kT} \operatorname{th} \frac{\Delta}{2kT} \right], \quad (4.64)$$

$$E_{\text{ДС}} = N \left(\varepsilon_0 - \frac{\Delta}{2} \operatorname{th} \frac{\Delta}{2kT} \right), \quad (4.65)$$

Асимптотики внутрішньої енергії (4.65) дорівнюють:

$$E_{\text{ДС}} = \begin{cases} N\varepsilon_1, & kT \ll \Delta, \\ N\varepsilon_0, & kT \gg \Delta. \end{cases}$$

При низьких температурах майже всі частинки перебувають на нижньому рівні ε_1 , а при високих – рівномірно заповнюють рівні.

Ентропія (4.64) виражена через число частинок у системі і її температуру. На рис. 4.4 приведений графік залежності ентропії від енергії дворівневої системи.

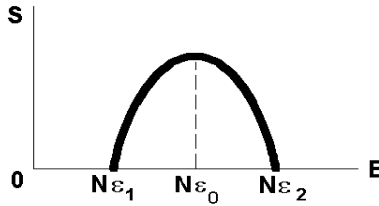


Рис. 4.4. Ентропія дворівневої системи

Ця залежність отримана шляхом виключення T з формули (4.64) за допомогою співвідношення (4.65). Видно, що в цілком упорядкованому стані, коли всі частинки перебувають на нижньому рівні або на верхньому, ентропія дорівнює нулю. Енергія $N\varepsilon_0$ відповідає цілком невпорядкованому стану з максимальною ентропією. На висхідній гілці

кривої $S(E)$ температура позитивна, а на низхідній – негативна. Негативній температурі відповідає інверсна заселеність рівнів $\varepsilon_1, \varepsilon_2$.

Диференціюючи (4.65) за температурою, одержуємо теплоємність дворівневої системи:

$$C_{\text{ДС}} = Nk \left(\frac{\frac{\Delta}{2kT}}{\text{ch} \frac{\Delta}{2kT}} \right)^2. \quad (4.66)$$

Цей вираз називається формулою Шотткі. Залежність $C_{\text{ДС}}(T)$ схематично показана на рис. 4.5.

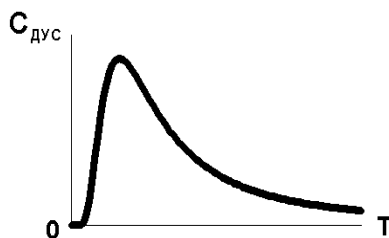


Рис. 4.5. Крива Шотткі

Асимптотики теплоємності (4.66) мають вигляд:

$$C_{\text{ДС}} = \begin{cases} Nk \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), & kT \ll \Delta, \\ \frac{1}{4} Nk \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2, & kT \gg \Delta. \end{cases}$$

Як і в підрозділі 4.3, наявність щілини Δ в енергетичному спектрі системи приводить до експоненціального зменшення її теплоємності при наближенні температури до абсолютного нуля.

РОЗДІЛ 5. ІДЕАЛЬНІ ФЕРМІ- І БОЗЕ-ГАЗИ

5.1. Розподіл Фермі – Дірака

У цьому підрозділі ми одержимо функцію розподілу для ідеального газу ферміонів – частинок з напівцілим спіном. Вважається, що в гамільтоніані системи відсутня міжчастинкова взаємодія. Однак частинки підкоряються принципу Паулі. Їх число n_i у стані i дорівнює нулю або одиниці: $n_i = 0, 1$. Тут i – індекс одночастинкового стану. У випадку вільного фермі-газу в ролі i зручно взяти набір $i = (\vec{p}, \sigma)$, де \vec{p} – імпульс частинки, а σ – спінове квантове число.

Позначимо через \bar{n}_i середнє число частинок у стані i . Щоб знайти його, застосуємо до частинок у цьому стані великий канонічний розподіл Гіббса. Він стосується відкритої системи, яка обмінюється з термостатом енергією і частинками. Такою системою можна вважати частинки, які перебувають у i -му стані. Як і в підрозділі 3.3, силова взаємодія між цими частинками та іншими відсутня, а квантова обмінна взаємодія існує лише між частинками в одному стані. Енергія цих частинок дорівнює $\varepsilon_i n_i$, де ε_i – енергія однієї частинки в стані i . Із (3.28) і (3.35) випливає, що великий потенціал цих частинок дорівнює:

$$\Omega_i = -kT \ln \sum_{n_i=0}^1 e^{\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}}.$$

Виконуючи підсумовування за n_i , одержуємо:

$$\Omega_i = -kT \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right).$$

Отже, великий потенціал ідеального фермі-газу дорівнює:

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = -kT \sum_i \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (5.1)$$

Середнє число частинок у стані i знаходимо за допомогою формули (2.93):

$$\bar{n}_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (5.2)$$

Ця функція називається функцією розподілу Фермі–Дірака. Її графік наведено на рис. 5.1.

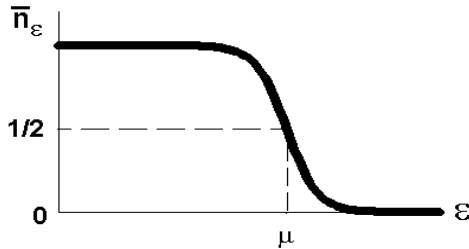


Рис. 5.1. Функція розподілу Фермі – Дірака

Повне число ферміонів в об'ємі V дорівнює

$$N = \sum_i \bar{n}_i. \quad (5.3)$$

Якщо воно фіксоване, рівняння (5.3) може бути використане для обчислення хімічного потенціалу як функції густини $n = N/V$ і температури газу.

У граничному випадку

$$e^{\frac{\mu}{kT}} \gg 1 \quad (5.4)$$

розподіл (5.2) перетворюється на больцманівський розподіл

(4.26). Підставляючи в нерівність (5.4) вираз (4.22) для хімічного потенціалу газу, одержуємо

$$\frac{\hbar}{\sqrt{mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}, \quad (5.5)$$

де m – маса електрона. Величина в лівій частині цієї нерівності називається тепловою довжиною хвилі де Бройля частинки. Якщо вона мала в порівнянні з середньою відстанню між частинками $\left(V/N\right)^{1/3}$, квантовими ефектами можна знехтувати, а для розрахунку термодинамічних величин використовувати розподіл (4.26).

5.2. Вироджений електронний газ

Розглянемо ідеальний електронний газ в об'ємі V . Із квантової механіки відомо, що імпульс, енергія та інші характеристики стану частинки в обмеженому об'ємі квантовані. Тоді підсумовування за i у формулах (5.1) і (5.3) означає підсумовування за дискретними квантовими числами \vec{p} і σ . При переході до термодинамічної границі $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ спектр імпульсу стає суцільним, а суми за \vec{p} перетворюються на інтеграли. Для переходу від підсумовування за \vec{p} до інтегрування можна скористатися правилом (1.18):

$$\sum_{\vec{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p. \quad (5.6)$$

Воно означає, що поступальний рух частинок описується квазікласично. Мікростан частинки зіставляється з коміркою об'єму $(2\pi\hbar)^3/V$ в імпульсному просторі. На рис. 5.2

схематично показані комірки в двовимірному імпульсному просторі.

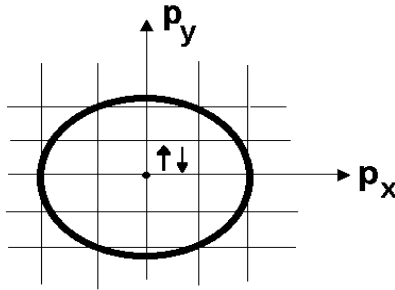


Рис. 5.2. Фазовий простір частинки

За допомогою (5.2) і умови нормування (4.7), з огляду на правило (5.6), знаходимо повне число електронів в системі:

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \bar{n}_{\vec{p}}. \quad (5.7)$$

Нагадаємо, що спін s частинки має $g = 2s + 1$ орієнтацій у просторі. Для електрона $s = 1/2$, $g = 2$.

Внутрішня енергія електронного газу дорівнює:

$$E = 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \varepsilon_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}}, \quad (5.8)$$

де $\varepsilon_{\vec{p}}$ – закон дисперсії частинки (1.2). Перепишучи його у вигляді $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\varepsilon$, бачимо, що поверхнями постійної енергії в імпульсному просторі є сфери радіуса $\sqrt{2m\varepsilon}$.

Стан електронного газу при нульовій температурі називається основним станом, а електронний газ – цілком виро-

дженим. Із (5.2) видно, що при $T \rightarrow 0$ розподіл Фермі – Дірака, показаний на рис. 5.1, переходить у «сходінку» Фермі (рис. 5.3).

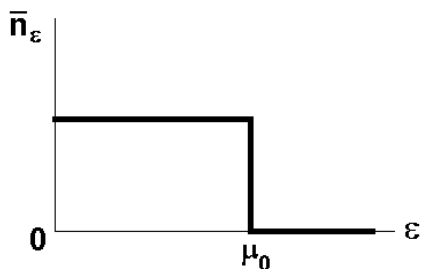


Рис. 5.3. «Сходінка» Фермі

Тут μ_0 – хімічний потенціал електронів при нульовій температурі. Він називається енергією Фермі: $\mu_0 = \varepsilon_F$. Такий розподіл означає, що при $T = 0$ усі комірочки на рис. 5.2 у середині сфери деякого радіуса p_F заповнені, а комірочки поза цією сферою – вільні. Заповнення комірочки відбувається так, щоб енергія системи була мінімальною і щоб виконувався принцип Паулі. Тому в кожній комірці містяться два електрони з протилежними спінами. Сфера, яка розмежує заповнені і порожні комірочки, називається сферою Фермі, а її радіус p_F – імпульсом Фермі. Енергія Фермі дорівнює:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (5.9)$$

Імпульс Фермі пов'язаний з густиною електронів. Щоб знайти цей зв'язок, запишемо повне число електронів в об'ємі V . Воно дорівнює подвоєному числу комірочки під сферою Фермі:

$$N = 2 \frac{\frac{4\pi}{3} p_F^3}{\frac{(2\pi\hbar)^3}{V}}.$$

Звідси

$$p_F = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (5.10)$$

Енергія Фермі (5.9) дорівнює:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (5.11)$$

У формулах (5.7) і (5.8) імпульс входить у підінтегральну функцію тільки через енергію. Це дозволяє елементом об'єму в імпульсному просторі вважати об'єм кульового шару: $d^3 p = 4\pi p^2 dp$. Тоді, використовуючи (1.2), одержуємо:

$$N = 2 \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) \bar{n}_{\varepsilon}, \quad (5.12)$$

$$E = 2 \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) \varepsilon \bar{n}_{\varepsilon},$$

де $\nu(\varepsilon)$ – густина електронних станів (1.20). При $T = 0$ інтегрування у формулах (5.12) виконується у проміжку $[0, \varepsilon_F]$. У результаті знаходимо, що енергія основного стану електронів дорівнює:

$$E_0 = \frac{3}{5} \varepsilon_F N. \quad (5.13)$$

Підставляючи сюди (5.11) і використовуючи формулу (2.7), одержуємо тиск електронного газу при нульовій температурі:

$$P_0 = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (5.14)$$

Завдяки принципу Паулі енергія і тиск при $T = 0$ не дорівнюють нулю.

5.3. Елементарні збудження в ідеальному електронному газі

Як уже відзначалося, в основному стані електрони ідеального газу заповнюють усі стани в імпульсному просторі, розташовані всередині поверхні Фермі. При збудженні системи електрон із стану під поверхнею Фермі переходить у вільний стан над цією поверхнею. Якщо через \vec{p}_1 позначити імпульс електрона в початковому стані ($p_1 < p_F$), а через \vec{p}_2 – у кінцевому ($p_2 > p_F$), то енергія збудженого стану системи буде дорівнювати:

$$E_0 + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m}, \quad (5.15)$$

де E_0 – енергія основного стану (5.13). Вираз (5.15) має вигляд суми енергії основного стану і енергії збудження:

$$E_{зб} = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m}.$$

Цей вираз можна записати у вигляді:

$$E_{зб} = \frac{p_2^2 - p_F^2}{2m} + \frac{p_F^2 - p_1^2}{2m}. \quad (5.16)$$

Доданки у правій частині (5.16) позитивні. Перший доданок називається енергією частинки, а другий – енергією дірки:

$$\xi_{\text{ч}} = \frac{p^2 - p_F^2}{2m} \quad (p > p_F), \quad \xi_{\text{д}} = \frac{p_F^2 - p^2}{2m} \quad (p < p_F).$$

Таким чином, елементарними збудженнями в електронному газі є частинки над поверхнею Фермі і дірки під поверхнею Фермі. У процесі збудження системи вони народжуються парами.

Якщо збудження слабке, тобто p_1 і p_2 лежать поблизу поверхні Фермі, можемо скористатися розкладом енергії збудження в ряд за ступенями $p_{1,2} - p_F$. Тоді

$$E_{\text{зб}} = v_F (p_2 - p_F) + v_F (p_F - p_1),$$

де $v_F = p_F/m$ – швидкість Фермі. Графік цієї залежності показаний на рис. 5.4.

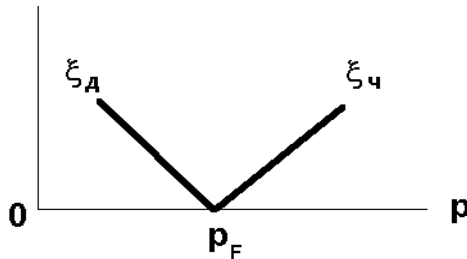


Рис. 5.4. Закон дисперсії квазічастинок

Урахування міжелектронної взаємодії в нормальній системі приводить до зміни нахилу прямих на рис. 5.4, а в надпровіднику – до появи щілини в спектрі збуджень.

Нехай \vec{p} – імпульс електрона в початковому стані ($p \leq p_F$), а $\hbar\vec{q}$ – імпульс, переданий газу в процесі збудження (рис. 5.5).

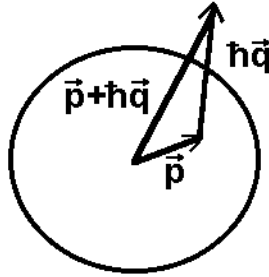


Рис. 5.5. До розрахунку енергії збудження фермі-газу

Принцип Паулі виконується, якщо

$$|\vec{p} + \hbar\vec{q}| \geq p_F.$$

Енергія елементарного збудження системи (5.16) позитивна. У розглянутому випадку вона дорівнює:

$$E_{зб} = \frac{(\vec{p} + \hbar\vec{q})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = \frac{p\hbar q}{m} \cos \theta + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \geq 0, \quad (5.17)$$

де θ – кут між векторами \vec{p} і \vec{q} . Якщо p і q фіксовані, а змінюється тільки θ , енергія збудження (5.17) змінюється в проміжку

$$\left[0, \frac{p\hbar q}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right]$$

при $0 \leq q \leq 2p/\hbar$ і в проміжку

$$\left[-\frac{p\hbar q}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \frac{p\hbar q}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right]$$

при $q \geq 2p/\hbar$. Вона досягає мінімального і максимального значень, якщо $p = p_F$.

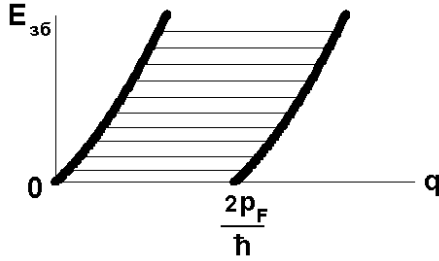


Рис. 5.6. Залежність енергії збудження фермі-газу від передачі імпульсу

На рис. 5.6 область дозволених значень енергії збудження на площині $q-E_{36}$ заштрихована. Вона обмежена парабололами

$$\pm \hbar q v_F + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

і відрізком $\left[0, \frac{2p_F}{\hbar}\right]$ осі q . На верхній параболі $\theta=0$, тобто вектори \vec{p}_F і \vec{q} паралельні, на нижній параболі вони антипаралельні, причому $q \geq \frac{2p_F}{\hbar}$, щоб принцип Паулі задовольнявся. На відрізку $\left[0, \frac{2p_F}{\hbar}\right]$ кут θ змінюється від 0 до π , а вектори \vec{p}_F і $\vec{p}_F + \hbar\vec{q}$ розташовані на сфері Фермі.

5.4. Теплоємність виродженого електронного газу

З'ясуємо, як елементарні збудження, описані в попередньому підрозділі, впливають на теплоємність ідеального електронного газу. Обмежимося випадком низьких температур:

$$kT \ll \varepsilon_F. \quad (5.18)$$

Електронний газ у цих умовах називається сильно виродженим. Оскільки збудження системи слабке, лише відносно невелика кількість електронів переходить із станів під поверхнею Фермі у стани над поверхнею Фермі. Виникає невелике число частинок і дірок з імпульсами поблизу значення p_F . Вони відповідальні за теплоємність.

Теплоємність газу електронів при постійному об'ємі може бути отримана з формули (2.25). Для цього необхідно знати температурну залежність внутрішньої енергії газу (5.12). Оскільки функція розподілу Фермі містить хімічний потенціал електронів, з'ясуємо спочатку, як він залежить від температури.

Для обчислення інтегралів (5.12) скористаємося їхнім розкладом в ряди за ступенями kT/ε_F . Цей метод запропонований А. Зоммерфельдом у 1928 році. Відповідний розклад термодинамічних величин називається зоммерфельдівським.

Розглянемо інтеграл:

$$J = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) \bar{n}_{\varepsilon}, \quad (5.19)$$

де $\varphi(\varepsilon)$ – деяка функція енергії, яка плавно змінюється в околі енергії Фермі. Переходячи в (5.19) до нової змінної інтегрування

$$x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT},$$

одержуємо

$$J = kT \int_{-\mu/kT}^{\infty} dx \varphi(\mu + kTx) \frac{1}{e^x + 1}. \quad (5.20)$$

В інтегралі (5.20) за негативними значеннями x переходимо до змінної $x' = -x$. Тоді

$$J = kT \int_0^{\infty} dx \frac{\varphi(\mu + kTx)}{e^x + 1} + kT \int_0^{\mu/kT} dx' \frac{\varphi(\mu - kTx')}{e^{-x'} + 1}. \quad (5.21)$$

Використовуючи тотожність

$$\frac{1}{e^{-x} + 1} = 1 - \frac{1}{e^x + 1},$$

перепишемо вираз (5.21) у вигляді:

$$J = \int_0^{\mu} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + kT \int_0^{\infty} dx \frac{\varphi(\mu + kTx)}{e^x + 1} - kT \int_0^{\mu/kT} dx \frac{\varphi(\mu - kTx)}{e^x + 1}. \quad (5.22)$$

У першому доданку в правій частині (5.22) ми повернулися до колишньої змінної $\varepsilon = \mu - kTx$. Наявність експоненти в інтегралах (5.22) приводить до того, що помітний внесок в інтеграли дає лише інтегрування за малими x . Це дозволяє верхню межу в останньому інтегралі вважати рівною нескінченності. Тоді точний вираз (5.22) може бути замінено наближенням:

$$J = \int_0^{\mu} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + kT \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} [\varphi(\mu + kTx) - \varphi(\mu - kTx)]. \quad (5.23)$$

Оскільки функція φ за умовою плавно змінюється поблизу межі Фермі, її можна розкласти в ряд Тейлора:

$$\varphi(\mu \pm kTx) \approx \varphi(\mu) \pm kTx \varphi'(\mu), \quad (5.24)$$

де ми обмежилися лінійними членами розкладу. Штрихом позначена похідна. Підставляючи (5.24) у (5.23), одержуємо розклад інтеграла (5.19) у ряд за ступенями

kT/μ :

$$J = \int_0^{\mu} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \varphi'(\mu). \quad (5.25)$$

Тут враховано, що

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

Зоммерфельдівський розклад (5.25) дозволяє одержати температурну залежність хімічного потенціалу виродженого електронного газу. Для цього скористаємося умовою сталості числа електронів:

$$N(T=0) = N(T>0).$$

Використовуючи (5.25), перепишемо її у вигляді:

$$\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} = \int_0^{\mu} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{1}{2\sqrt{\mu}}.$$

Обмежуючись членами порядку $\left(kT/\varepsilon_F\right)^2$, одержуємо:

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right].$$

(5.26)

Розрахунок внутрішньої енергії (5.12) відрізняється від виконаного вище лише тим, що функція $\varphi(\varepsilon)$ тепер дорівнює $\varepsilon^{3/2}$. У результаті

$$E = E_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \quad kT \ll \varepsilon_F. \quad (5.27)$$

Тут E_0 – енергія основного стану електронів (5.13). Теплоємність (2.25) дорівнює:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \gamma T, \quad (5.28)$$

де

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F},$$

$T_F = \varepsilon_F / k$ – температура Фермі. Із підвищенням температури теплоємність електронного газу зростає лінійно і в області високих температур $kT \gg \varepsilon_F$ досягає класичного значення (4.18). Мала величина теплоємності (5.28) при низьких температурах пов'язана з тим, що при слабкому збудженні електронного газу лише невелика частина електронів у шарі шириною kT поблизу межі Фермі бере участь у тепловому русі. Інші електрони «заморожені» принципом Паулі.

5.5. Рівняння стану ідеального електронного газу

Великий потенціал електронного газу (5.1) дорівнює:

$$\Omega = -2kT \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right). \quad (5.29)$$

Підставляючи сюди густину станів (1.20) і виконуючи інтегрування за частинами, одержуємо:

$$\Omega = -2kT \frac{2}{3} \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi}^2 \hbar^3} \left[\varepsilon^{3/2} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) \right]_0^\infty + \frac{1}{kT} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} \bar{n}_\varepsilon \quad (5.30)$$

Позаінтегральні доданки в (5.30) відсутні. У результаті маємо:

$$\Omega = -\frac{2}{3} E. \quad (5.31)$$

Цей вираз справедливий при будь-якій температурі. Використовуючи (2.94), знаходимо:

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (5.32)$$

У класичному випадку з урахуванням (4.17) одержуємо звідси рівняння Менделєєва – Клапейрона (4.15). В області низьких температур з (5.27) і (5.32) випливає:

$$P = P_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \quad (5.33)$$

де P_0 – тиск (5.14) при нульовій температурі. Співвідношення (5.33) являє собою низькотемпературне рівняння стану ідеального електронного газу.

Вільна енергія електронів пов'язана з великим потенціалом співвідношенням (2.91):

$$F = \mu N + \Omega.$$

Підставляючи сюди (5.26), (5.31) і (5.27), одержуємо:

$$F = E_0 \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (5.34)$$

У результаті ентропія (2.38) виродженого електронного газу дорівнює:

$$S = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}. \quad (5.35)$$

Відповідно до теореми Нернста, ентропія (5.35) дорівнює нулю при нульовій температурі.

Із формули (5.1) диференціюванням за температурою при постійних V і μ можна одержати точний вираз для ентропії ідеального фермі-газу:

$$S = -k \sum_i \left[\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln (1 - \bar{n}_i) \right]. \quad (5.36)$$

За умови (5.18) із нього випливає формула (5.35).

5.6. Електронний газ у магнітному полі

Із класичної електродинаміки відомо, що електрон у постійному і однорідному магнітному полі \vec{H} рухається за гвинтовою лінією, вісь якої збігається з напрямком вектора \vec{H} . Вісь z декартової системи координат направимо вздовж цього вектора. У площині (x, y) електрон виконує коловий рух з частотою:

$$\omega_c = \frac{|e|H}{mc}, \quad (5.37)$$

яка називається циклотронною. Тут m і $e = -|e|$ – маса і заряд електрона, c – швидкість світла в порожнечі. У процесі руху енергія електрона ε і проекція його імпульсу на напрямок поля p_z зберігаються.

Задача про квантовий рух електрона в магнітному полі розв'язана Л. Д. Ландау в 1930 році. Якщо векторний по-

тенціал \vec{A} магнітного поля, пов'язаний з \vec{H} співвідношенням $\vec{H} = \text{rot } \vec{A}$, вибрати у вигляді $\vec{A} = (0, Hx, 0)$, то стан електрона зручно характеризувати такими квантовими числами: $n = 0, 1, \dots$ – осциляторне квантове число; $-\infty < p_y, p_z < \infty$ – проекції узагальненого імпульсу на осі y, z ; $\sigma = \pm 1$ – спінове квантове число. Рівні енергії електрона із законом дисперсії (1.2) у магнітному полі дорівнюють:

$$\varepsilon_{n\sigma}(p_z) = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} + \sigma\mu_B H, \quad (5.38)$$

де $\mu_B = |e|\hbar/2mc$ – магнетон Бора. Перші два доданки в правій частині (5.38) пов'язані з орбітальним рухом електрона, а останній являє собою енергію спінового магнітного моменту електрона в магнітному полі. Рівні енергії вироджені з кратністю $S/2\pi l^2$, де S – площа перетину зразка, у яко-

му знаходяться електрони, площиною (x, y) , а $l = \sqrt{c\hbar/|e|H}$ – мінімальний «радіус» електронної орбіти в магнітному полі (магнітна довжина). Виродження пов'язане з тим, що енергія (5.38) не залежить від положення орбіти на площині (x, y) . З'ясуємо, як магнітне поле впливає на термодинамічні функції ідеального електронного газу.

5.6.1. Густина електронних станів у магнітному полі

Для розрахунку термодинамічних величин електронного газу необхідно знати густину станів. Вона може бути отримана з формули (1.17). У розглянутому випадку одноелект-

ронна густина станів дорівнює:

$$v(\varepsilon) = \sum_{\sigma} v_{\sigma}(\varepsilon) = \sum_{np_y p_z \sigma} \delta[\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}(p_z)], \quad (5.39)$$

де v_{σ} – густина станів з орієнтацією спіну σ . Що стосується суми за p_y , то вона дорівнює кратності виродження рівнів (5.38):

$$\sum_{p_y} 1 = \frac{S}{2\pi l^2}.$$

У результаті сума (5.39) набуває вигляду:

$$v_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{V}{(2\pi l)^2 \hbar} \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\left[\varepsilon - \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{p_z^2}{2m} - \sigma\mu_B H\right] dp_z. \quad (5.40)$$

Тут ми скористалися правилом (5.6) переходу від підсумовування за p_z до інтегрування:

$$\sum_{p_z} = \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z,$$

$V = SL$ – об'єм газу. У виразі (5.40) використовуємо відому властивість δ -функції:

$$\delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(x).$$

Тоді парціальна густина станів (5.40) становиться рівною:

$$v_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{2mV}{(2\pi l)^2 \hbar} \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \delta\left[p_{n\sigma}^2(\varepsilon) - p_z^2\right], \quad (5.41)$$

де

$$p_{n\sigma}^2(\varepsilon) = 2m(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}),$$

$$\varepsilon_{n\sigma} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \sigma\mu_B H \quad (5.42)$$

– рівні Ландау. Інтеграл (5.41) відмінний від нуля лише в тому випадку, коли $\varepsilon > \varepsilon_{n\sigma}$. Це означає, що верхня межа в сумі \sum_n дорівнює деякому цілому числу $n_\sigma(\varepsilon)$. Воно дорівнює цілій частині кореня рівняння $\varepsilon = \varepsilon_{n\sigma}$. Використовуючи в (5.41) формулу для δ -функції складного аргументу

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x_i)|}$$

(x_i – корені рівняння $\varphi(x) = 0$, штрихом позначена похідна функції $\varphi(x)$ за аргументом), одержуємо:

$$v_\sigma(\varepsilon) = V \left(\frac{m}{2} \right)^{3/2} \frac{\omega_c}{\pi^2 \hbar^2} \sum_{n=0}^{n_\sigma(\varepsilon)} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}}}. \quad (5.43)$$

Графік цієї функції показаний на рис. 5.7.

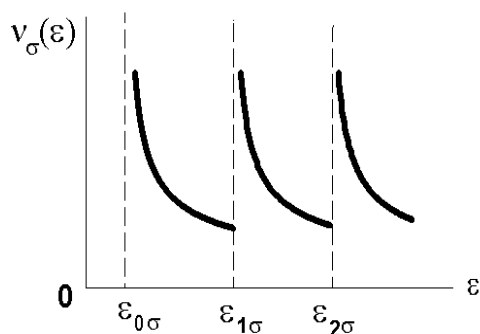


Рис. 5.7. Густина електронних станів у магнітному полі
Парціальна густина станів (5.43) має кореневі особливості

на рівнях Ландау (5.42). У випадку $H \rightarrow 0$ сума за n

у (5.43) може бути замінена інтегралом $\int_0^{\varepsilon/\hbar\omega_c} dn$. У резуль-

таті вираз (5.43) переходить у густину електронних станів (1.20) за відсутності магнітного поля.

5.6.2. Великий потенціал електронного газу в магнітному полі

Роль індексу i , який характеризує одноелектронні стани в магнітному полі, відіграють квантові числа Ландау: $i = (n, p_y, p_z, \sigma)$. Тому великий потенціал (5.1) дорівнює:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \sum_{np_y p_z \sigma} \ln \left(1 + e^{\beta[\mu - \varepsilon_{n\sigma}(p_z)]} \right), \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (5.44)$$

Оскільки квантові числа входять тільки в енергію електрона, вираз (5.44) може бути записаний у вигляді:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon) \ln \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \right], \quad (5.45)$$

де $\nu(\varepsilon)$ – густина станів (5.39), (5.43). Виконаємо у формулі (5.45) інтегрування за частинами. Для цього покладемо

$$\nu(\varepsilon) = \frac{d\Gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon},$$

де $\Gamma(\varepsilon)$ – число станів електрона з енергією, яка не перевищує ε . Воно дорівнює:

$$\Gamma(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \nu(\varepsilon).$$

Тут врахований той факт, що нижня межа спектра енергії електрона (5.38) у випадку вільних електронів дорівнює:

$$\varepsilon_{0(-1)} = \frac{\hbar\omega_c}{2} - \mu_B H = 0.$$

Нижче цієї межі станів Ландау немає. У результаті інтегрування одержуємо:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \Gamma(\varepsilon) \ln \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \right] \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad (5.46)$$

де $f(\varepsilon)$ – функція розподілу Фермі (5.2). Позаінтегральні члени в (5.46) зникають на верхній межі за рахунок логарифма, а на нижній

$$\Gamma(0) = 0. \quad (5.47)$$

Покладемо

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

і знову виконаємо в (5.46) інтегрування за частинами. З огляду на

$$\Phi(0) = 0, \quad (5.48)$$

знаходимо

$$\Omega = -\int_0^{\infty} d\varepsilon \Phi(\varepsilon) \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right). \quad (5.49)$$

У підрозділі 1.2 було показано, що густина станів може бути записана у вигляді контурного інтеграла:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} d\beta z(\beta) e^{\beta\varepsilon}, \quad (5.50)$$

де $z(\beta)$ – одночастинкова статсума. Постійна a вибрана так, щоб усі особливості функції $z(\beta)$ були розташовані ліворуч контура інтегрування в площині комплексної змінної β (рис. 5.8).

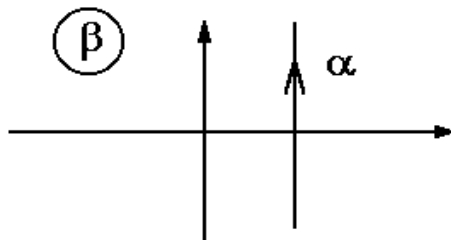


Рис. 5.8. Контур інтегрування в інтегралі (5.50)

Одночастинкова статсума дорівнює:

$$\begin{aligned}
 z(\beta) &= \sum_{np, p_z, \sigma} \exp\{-\beta \varepsilon_{n\sigma}(p_z)\} = \frac{S}{2\pi l^2} \frac{L}{2\pi\hbar} \times \\
 &\times \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \sum_{\sigma} \exp\left\{-\beta \left[\hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} + \sigma\mu_B H \right]\right\} = (5.51) \\
 &= 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta \frac{\hbar\omega_c}{2}}{\operatorname{sh} \beta \frac{\hbar\omega_c}{2}} \operatorname{ch} \beta \mu_B H.
 \end{aligned}$$

У граничному випадку $H=0$ одержуємо звідси відомий вираз (4.12). Формули (4.12) і (5.51) відрізняються лише тим, що в (4.12) опущена двійка, яка враховує дві орієнтації спіну електрона, а β в (5.51) – комплексна змінна $\beta = a + i \operatorname{Im} \beta$.

Із (5.50) і (5.51) видно, що підінтегральна функція в (5.50) має точку розгалуження $\beta=0$ і полюси першого

порядку в точках

$$\beta_l = 2\pi i l \frac{1}{\hbar \omega_c} \quad (l = \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (5.52)$$

які є нулями гіперболічного синуса. У площині β проведемо розріз між точками $-\infty$ і 0 уздовж дійсної осі. З огляду на (5.47) і (5.48), із формули (5.50) одержуємо:

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{d\beta}{\beta} z(\beta) e^{\beta\varepsilon}, \quad (5.53)$$

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{d\beta}{\beta^2} z(\beta) e^{\beta\varepsilon}.$$

При інтегруванні функції (5.50) з'являються інтеграли

$$\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{d\beta}{\beta^n} z(\beta) \quad (n = 1, 2), \quad (5.54)$$

які дорівнюють нулю, тому що контур інтегрування в (5.54) можна замкнути в правій напівплощині, де підінтегральна функція не має особливостей. Із (5.50) і (5.51) видно також, що густина станів дорівнює нулю нижче межі суцільного спектра $\varepsilon_{0(-1)}$. Дійсно, при $\varepsilon < \varepsilon_{0(-1)}$ контур інтегрування в (5.50) доповнюємо півколом великого радіуса в правій напівплощині, де підінтегральна функція не має особливостей. Оскільки інтеграл за півколом прямує до нуля, коли його радіус зростає, одержуємо $\nu(\varepsilon < \varepsilon_{0(-1)}) = 0$.

Після підстановки $\Phi(\varepsilon)$ (5.53) і $z(\beta)$ (5.51) у формулу (5.49), одержуємо для великого потенціалу електронів вираз:

$$\Omega = \int_0^{\infty} d\varepsilon \Omega(\varepsilon) \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right), \quad (5.55)$$

де

$$\Omega(\varepsilon) = -\frac{V(2\pi m)^{3/2} \hbar \omega_c}{(2\pi \hbar)^3 2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{d\beta}{\beta^{5/2}} e^{\beta\varepsilon} \frac{\text{ch} \beta \mu_B H}{\text{sh} \beta \frac{\hbar \omega_c}{2}}.$$

(5.56)

Контур інтегрування на рис. 5.8 деформуємо так, як показано на рис. 5.9.

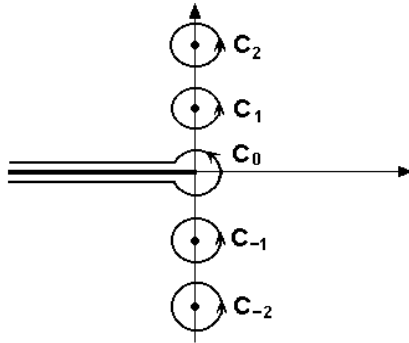


Рис. 5.9. Деформація контуру інтегрування в інтегралі (5.56) Розріз обходить петлю C_0 , а точки β_l (5.52) обходяться по колах C_l ($l = \pm 1, \pm 2, \dots$) малого радіуса. Відповідно до цього великий потенціал (5.55) дорівнює:

$$\Omega = \Omega_0 + \tilde{\Omega}, \quad (5.57)$$

де Ω_0 – внесок за рахунок інтегрування за петлею C_0 , а $\tilde{\Omega}$ – за рахунок інтегрування за колами C_l .

За відсутності магнітного поля з формули (5.56) одержуємо:

$$\Omega^{(0)}(\varepsilon) = -2 \frac{V(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3 2\pi i} \int_{C_0} \frac{d\beta}{\beta^{7/2}} e^{\beta\varepsilon}. \quad (5.58)$$

Після заміни змінної інтегрування $\beta\varepsilon = u$ інтеграл у (5.58) зводиться до відомого представлення Ханкеля для Γ -функції Ейлера:

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_0} du \frac{e^u}{u^z}. \quad (5.59)$$

Використовуючи це представлення, з (5.58) одержуємо:

$$\Omega^{(0)}(\varepsilon) = -V \frac{4\sqrt{2}m^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{5/2},$$

де враховано $\Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{15\sqrt{\pi}}{8}$. При нульовій температурі похідна від функції Фермі в (5.55) дорівнює δ -функції:

$$-\frac{df}{d\varepsilon} = \delta(\varepsilon - \mu_0), \quad (5.60)$$

де $\mu_0 = \varepsilon_F$ – хімічний потенціал електронів (5.11) при $T = 0$. У результаті при $T = 0$ і $\mathbf{H} = 0$ знаходимо:

$$\Omega^{(0)} = -V \frac{4\sqrt{2}m^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \mu_0^{5/2}. \quad (5.61)$$

З огляду на формулу (2.94), з (5.11) і (5.61) одержуємо відомий вираз (5.14) для тиску електронного газу.

5.6.3. Парамагнетизм Паулі і діаманетизм Ландау

У слабкому магнітному полі можна скористатися розкладом $\text{ch}\beta\mu_B\mathbf{H}$ і $\text{sh}\beta\frac{\hbar\omega_c}{2}$ у ряди за ступенями

аргументів. Обмежуючись у цих розкладах квадратичними за N членами, одержуємо:

$$\Omega_0(\varepsilon) = \Omega^{(0)}(\varepsilon) - V \frac{(2\pi m)^{3/2} \hbar \omega_c}{(2\pi \hbar)^3 2\pi i} \int_{c_0} \frac{d\beta e^{\beta \varepsilon}}{\beta^{5/2} \left(\beta \frac{\hbar \omega_c}{2} \right)} \times \left[\frac{1}{2} \beta^2 \mu_B^2 N^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{\beta \hbar \omega_c}{2} \right)^2 \right]. \quad (5.62)$$

Перший доданок у правій частині (5.62) дає внесок (5.61) у потенціал за відсутності магнітного поля. Доданок з $\mu_B^2 N^2$ обумовлений спіном електронів і дає внесок у парамагнітну сприйнятливості електронного газу. Доданок із $(\hbar \omega_c)^2$ обумовлений орбітальним рухом електронів. Він дає внесок у діамагнітну сприйнятливості. У випадку вільних електронів із законом дисперсії (1.2) відношення величини першого доданка в квадратних дужках (5.62) до величини другого дорівнює 3. Таким чином, парамагнітна сприйнятливості вільного електронного газу в три рази перевищує діамагнітну сприйнятливості. Парамагнітна сприйнятливості обчислена вперше В. Паулі (1927), а діамагнітна – Л. Д. Ландау (1930).

Для обчислення інтегралів (5.62) знову використовуємо представлення Γ -функції (5.59). У результаті внесок електронних спінів у функцію (5.62) дорівнює:

$$\Omega_0^P(\varepsilon) = \frac{V(2\pi m)^{3/2} e^2 \hbar^2 N^2}{2\sqrt{\pi}(2\pi \hbar)^3 m^2 c^2} \sqrt{\varepsilon}.$$

Внесок орбітального руху має вигляд:

$$\Omega_0^L(\varepsilon) = -\frac{1}{3}\Omega_0^P(\varepsilon).$$

При $T = 0$ знову використовуємо вираз (5.60) для похідної від функції Фермі. Тоді, відповідно до формули (2.114), спіновий магнітний момент виродженого електронного газу буде дорівнювати:

$$M_P V = -\frac{\partial \Omega_0^P}{\partial H} = V \chi_P H,$$

де

$$\chi_P = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 m c^2} \quad (5.63)$$

– сприйнятливість Паулі. Тут $k_F = p_F/\hbar$ – хвильове число Фермі. Сприйнятливість (5.63) можна переписати у вигляді:

$$\chi_P = 2\mu_B^2 \frac{1}{V} \nu(\varepsilon_F), \quad (5.64)$$

де $\nu(\varepsilon_F)$ – густина станів (1.20) на межі Фермі. Діамагнітна сприйнятливість Ландау в розглянутому випадку дорівнює:

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P. \quad (5.65)$$

Якщо $kT \ll \varepsilon_F$, температурні поправки до виразів (5.63) і (5.65) можуть бути знайдені за допомогою зоммерфельдівського розкладу, розглянутого в підрозділі 5.4.

5.6.4. Ефект де Гааза – ван Альфена

Суму інтегралів (5.56) за колами C_l ($l = \pm 1, \pm 2, \dots$) на рис. 5.9 позначимо $\tilde{\Omega}(\varepsilon)$. Вона дорівнює:

$$\tilde{\Omega}(\varepsilon) = -\frac{1}{2\pi i} \sum'_{l=-\infty}^{l=+\infty} \oint_{C_l} \frac{d\beta}{\beta^2} z(\beta) e^{\beta\varepsilon}, \quad (5.66)$$

де штрих у знаку суми означає, що доданок із $l = 0$ пропущено. Інтеграл (5.66) обчислюється за допомогою теореми Коші про лишки. Функція $\text{sh}^{-1} \beta \frac{\hbar\omega_c}{2}$ поблизу полюса (5.52)

поводиться як

$$\frac{2(-1)^l}{\hbar\omega_c(\beta - \beta_l)}.$$

Тому

$$\tilde{\Omega}(\varepsilon) = -\frac{2V(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sum'_{l=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^l e^{\beta_l \varepsilon}}{\beta_l^{5/2}} \cos\left(2\pi l \frac{\mu_B \mathbf{H}}{\hbar\omega_c}\right). \quad (5.67)$$

У розглянутому випадку закону дисперсії електронів (1.2)

$$\cos 2\pi l \frac{\mu_B \mathbf{H}}{\hbar\omega_c} = (-1)^l.$$

Суму за l (5.67) записуємо у вигляді:

$$\sum'_{l=-\infty}^{\infty} = \sum_{l=1}^{\infty} + \sum_{l=-1}^{-\infty}$$

і в другому доданку змінюємо знак індексу підсумовування. Тоді, з огляду на

$$(\pm i)^{1/2} = e^{\pm i \frac{\pi}{4}},$$

одержуємо:

$$\tilde{\Omega}(\varepsilon) = 4V \frac{(2\pi m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{\hbar\omega_c}{2\pi}\right)^{5/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{5/2}} \cos\left(2\pi l \frac{\varepsilon}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (5.68)$$

Після підстановки цього виразу в (5.55) приходимо до інтеграла:

$$A_l = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) \exp\left[i\left(2\pi l \frac{\varepsilon}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4}\right)\right]. \quad (5.69)$$

Оскільки функція $\left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right)$ має різкий максимум у точці $\varepsilon = \mu$ шириною kT , внесок в інтеграл (5.69) дають лише електрони поблизу межі Фермі. При $\mu \gg \hbar\omega_c$ для обчислення інтеграла (5.69) не можна використовувати метод Зоммерфельда, тому що експонента швидко осцилює поблизу межі Фермі. Похідна від функції Фермі дорівнює:

$$-\frac{df}{d\varepsilon} = \frac{1}{4kT \operatorname{ch}^2 \frac{\varepsilon - \mu}{2kT}}. \quad (5.70)$$

В інтегралі (5.69) зробимо заміну змінної

$$\frac{\varepsilon - \mu}{2kT} = x$$

і нижню межу $-\frac{\mu}{kT}$ при $\mu \gg kT$ покладемо рівною $-\infty$.

Тоді

$$A_l = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[e^{i\left(2\pi l \frac{\mu}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\operatorname{ch}^2 x} \exp\left(i4\pi l \frac{kT}{\hbar\omega_c} x\right) \right]. \quad (5.71)$$

Підінтегральна функція в інтегралі (5.71) має полюси

другого порядку в точках

$$x_s = i\pi \left(s + \frac{1}{2} \right), \quad s = 0, \pm 1, \dots$$

Поблизу полюса

$$\operatorname{ch}^2 x \approx -(x - x_s)^2.$$

Замикаючи контур в інтегралі (5.71) півколом у верхній напівплощині змінної x і обчислюючи лишки в полюсах другого порядку x_s , одержуємо:

$$\begin{aligned} B_l &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\operatorname{ch}^2 x} e^{i4\pi l \frac{kT}{\hbar\omega_c} x} = \\ &= 8\pi^2 l \frac{kT}{\hbar\omega_c} \sum_{s=0}^{\infty} \exp \left[-4\pi^2 l \frac{kT}{\hbar\omega_c} \left(s + \frac{1}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Відна сюди сума за s уже обчислювалася в підрозділі 4.3. У результаті маємо

$$B_l = 2\Psi(l\lambda),$$

де

$$\Psi(x) = \frac{x}{\operatorname{sh} x}, \quad \lambda = \frac{2\pi^2 kT}{\hbar\omega_c}.$$

Це дає

$$\begin{aligned} A_l &= \Psi \left(\frac{2\pi^2 l kT}{\hbar\omega_c} \right) \cos \left(2\pi l \frac{\mu}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4} \right), \\ \tilde{\Omega} &= \frac{Vm^{3/2} (\hbar\omega_c)^{5/2}}{4\pi^4 \hbar^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\Psi \left(2\pi^2 l \frac{kT}{\hbar\omega_c} \right)}{l^{5/2}} \cos \left(2\pi l \frac{\mu}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4} \right). \end{aligned} \quad (5.72)$$

Із цієї формули видно, що зі зміною магнітного поля великий потенціал та інші термодинамічні величини виродженого електронного газу осцилюють. Такі осциляції вперше експериментально спостерігали де Гааз і ван Альфен (1930) на вісмуті. Тому розглянуте явище називається ефектом де Гааза – ван Альфена. Теорія цього ефекту у випадку закону дисперсії (1.2) розвинута Л. Д. Ландау, а для довільного закону дисперсії електронів провідності в металах – І. М. Ліфшицем і А. М. Косевичем (1953).

Із (5.72) видно, що великий потенціал $\tilde{\Omega}$ являє собою суму гармонік. Записуючи аргумент косинуса у вигляді

$$2\pi l \frac{\frac{1}{H}}{\Delta\left(\frac{1}{H}\right)} - \frac{\pi}{4},$$

бачимо, що осциляції великого потенціалу періодичні за оберненим полем. Період осциляцій дорівнює:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{|e|\hbar}{mc\mu}. \quad (5.73)$$

Амплітуда осциляцій (5.72) залежить від номера гармоніки, температури і напруженості магнітного поля. Якщо $kT \gg \hbar\omega_c$, функція Ψ у (5.72) пропорційна малому множнику

$$\exp\left(-2\pi^2 l \frac{kT}{\hbar\omega_c}\right).$$

Це означає, що осциляції на фоні плавної зміни потенціалу, розглянуті в підрозділі 5.6.3, помітні лише у випадку низьких температур і сильних магнітних полів: $kT \ll \hbar\omega_c$.

Магнітні поля, які задовольняють цю умову, називаються

квантуючими. Із формули (5.73) видно, що вимірювання періоду осциляцій потенціалу в квантуючому магнітному полі дозволяє одержати хімічний потенціал електронів, близький до енергії Фермі.

5.7. Двовимірний електронний газ у магнітному полі

5.7.1. Квантові точки у магнітному полі

З огляду на підвищений інтерес фізиків до систем із двовимірним електронним газом і роль таких систем у техніці, розглянемо в цьому підрозділі властивості двовимірного електронного газу в квантуючому магнітному полі, обмеженого полем гармонічного осцилятора. Тут ми слідуємо недавно опублікованій статті *J. P. Gazeau, P. Y. Hsiao, and A. Jellal, Phys. Rev. B 65, № 9, 094427 (2002)*.

Припустимо, що електрони з масою m і зарядом $-|e|$ виконують рух у площині $z = 0$. Магнітне поле \mathbf{H} перпендикулярне цій площині. Його векторний потенціал виберемо у вигляді:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{H} \vec{r}].$$

Припустимо також, що система електронів перебуває в потенціальному полі двовимірного осцилятора:

$$U(r) = \frac{m\omega_0^2}{2} r^2,$$

де ω_0 – частота осцилятора. Тоді гамільтоніан електрона має вигляд:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} + \frac{|e|\hbar}{c} \vec{A} \right)^2 + \frac{m\omega_0^2}{2} r^2 + \hat{\sigma} \mu_B \mathbf{H}, \quad (5.74)$$

де \vec{r} і $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ – двовимірні вектори, $\hat{\sigma}$ – третя матриця

Паулі. Тут ми враховуємо спінове розщеплення рівнів Ландау, не розглянуте в цитованій вище статті. Цей гамільтоніан часто використовують для опису властивостей квантових точок у магнітному полі.

Гамільтоніан (5.74) може бути діагоналізований переходом від операторів \vec{r} , \hat{p} до операторів \hat{a}_1 , \hat{a}_2 і ермітово спряжених операторів \hat{a}_1^+ , \hat{a}_2^+ :

$$\hat{a}_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{l_0} + \frac{l_0}{\hbar} \hat{p}_y + i \left(-\frac{y}{l_0} + \frac{l_0}{\hbar} \hat{p}_x \right) \right],$$

$$\hat{a}_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{l_0} - \frac{l_0}{\hbar} \hat{p}_y + i \left(\frac{y}{l_0} + \frac{l_0}{\hbar} \hat{p}_x \right) \right],$$

де

$$l_0 = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}, \quad \omega = \sqrt{\omega_c^2 + 4\omega_0^2},$$

ω_c – циклотронна частота (5.37). У нових змінних гамільтоніан (5.74) набуває вигляду

$$\hat{H} = \hbar\omega_+ \left(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_- \left(\hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + \frac{1}{2} \right) + \hat{\sigma} \mu_B H, \quad (5.75)$$

де

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (\omega \pm \omega_c).$$

Гамільтоніан (5.75) має вигляд суми гамільтоніанів двох лінійних гармонічних осциляторів з частотами ω_{\pm} . Його власні значення дорівнюють:

$$\varepsilon(n_1, n_2, \sigma) = \hbar\omega_+ \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_- \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \sigma \mu_B H, \quad (5.76)$$

де $n_{1,2} = 0, 1, \dots$, $\sigma = \pm 1$.

Великий потенціал електронів (5.44) може бути записаний так:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \text{Sprln} \left(1 + e^{\beta(\mu - \hat{H})} \right), \quad (5.77)$$

де Spr означає підсумовування за квантовими числами n_1, n_2, σ . Для обчислення потенціалу Ω скористаємося фур'є-представленням гіперболічного секанса:

$$\frac{1}{\text{ch}\sqrt{\frac{\pi}{2}}x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{e^{-ixy}}{\text{ch}\sqrt{\frac{\pi}{2}}y}. \quad (5.78)$$

Щоб перевірити цю формулу, необхідно контур інтегрування доповнити півколом у верхній чи нижній напівплощині комплексної змінної y залежно від знаку x . Тоді, обчислюючи лишки підінтегральної функції в нулях гіперболічного косинуса $y_n = i\sqrt{2\pi} \left(n + \frac{1}{2} \right)$ ($n = 0, \pm 1, \dots$), переконуємося в справедливості представлення (5.78). Використовуючи цю формулу, представимо функцію розподілу Фермі – Дірака (5.2) у вигляді інтеграла Фур'є:

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}(\varepsilon-\mu)}}{4\text{ch}\frac{\pi k}{2}}. \quad (5.79)$$

Тоді фур'є-перетворення логарифма, який входить у (5.77), має вигляд:

$$\ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}(\varepsilon-\mu)}}{2i(k-i)\text{ch}\frac{\pi k}{2}}. \quad (5.80)$$

Підставляючи цей вираз у (5.77), одержуємо:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dk Z(k) \frac{e^{i(k-i)\frac{\beta\mu}{2}}}{2i(k-i) \operatorname{ch} \frac{\pi k}{2}},$$

де

$$Z(k) = \operatorname{Spe}^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\hat{H}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-1}^1 e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\varepsilon(n_1, n_2, \sigma)}.$$

Після підстановки в цю формулу енергії електрона (5.76) і обчислення елементарних сум знаходимо

$$Z(k) = \frac{2e^{-i(k-i)\frac{1}{4}\beta\hbar\omega} \operatorname{ch} \left[i(k-i)\frac{\beta}{2}\mu_B H \right]}{\left[1 - e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\hbar\omega_+} \right] \left[1 - e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\hbar\omega_-} \right]}.$$

У результаті великий потенціал електронів дорівнює:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{2}-\mu\right)}}{i(k-i) \operatorname{ch} \frac{\pi k}{2}} \times \frac{\operatorname{ch} \left[i(k-i)\frac{\beta}{2}\mu_B H \right]}{\left[1 - e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\hbar\omega_+} \right] \left[1 - e^{-i(k-i)\frac{\beta}{2}\hbar\omega_-} \right]} = \int_{-\infty}^{\infty} dk \Omega(k). \quad (5.81)$$

Для обчислення інтеграла (5.81) скористаємося теоремою Коші про лишки. Функція $\operatorname{ch}^{-1} \frac{\pi k}{2}$ має прості полюси

в точках $k_n = i(2n+1)$ ($n = 0, \pm 1, \dots$). Точка $k = i$ є полюсом другого порядку функції $Z(k)$. Крім того, ця функція має прості полюси в точках

$$k_n^\pm = i + \frac{4\pi n}{\beta \hbar \omega_\pm} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots),$$

якщо тільки частоти ω_\pm несумірні. У протилежному випадку точки k_n^\pm є полюсами другого порядку функції $Z(k)$.

Якщо $\mu \leq \hbar \omega_- / 2 - \mu_B H$, контур інтегрування в (5.81), відповідно до леми Жордана, можна доповнити півколом у нижній напівплощині змінної k . Усередині контуру знаходяться прості полюси гіперболічного секанса в точках $k_n = i(2n+1)$ ($n = -1, -2, \dots$). Застосовуючи теорему Коші, одержуємо в цьому випадку:

$$\Omega = \frac{1}{2\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \frac{e^{\beta \mu n} \operatorname{ch}(\beta \mu_B H n)}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{+n}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{-n}\right)}.$$

Якщо ж $\mu \geq \hbar \omega_- / 2 - \mu_B H$, контур інтегрування в (5.81) необхідно замкнути у верхній напівплощині. Усередині контуру знаходиться полюс четвертого порядку в точці $k = i$, прості полюси в точках $k_n = i(2n+1)$ ($n = 1, 2, \dots$) і полюси в точках

$$k_n^\pm = i + \frac{4\pi n}{\beta \hbar \omega_\pm} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Ми обмежимося тут випадком несумірних частот ω_\pm . Тоді полюси k_n^\pm будуть простими.

Для обчислення лишків у полюсі четвертого порядку $k=i$ найпростіше представити підінтегральну функцію $\Omega(k)$ в (5.81) поблизу полюса рядом Лорана:

$$\Omega(k) = \sum_{p=-4}^{\infty} a_p (k-i)^p.$$

Тоді лишок буде дорівнювати:

$$\begin{aligned} \operatorname{res}_{k=i} \Omega(k) = a_{-1} = & \frac{1}{2\pi i} \left[\frac{\mu \omega_c^2}{12\omega_0^2} - \mu \left(\frac{\mu_B H}{\hbar \omega_0} \right)^2 - \right. \\ & \left. - \frac{1}{3} \frac{\mu^3}{\hbar^2 \omega_0^2} - \frac{\pi^2 \mu}{3(\beta \hbar \omega_0)^2} + \frac{\mu}{6} \right]. \end{aligned}$$

Внесок простих полюсів у точках $k_n = i(2n+1)$ ($n=1, 2, \dots$) у потенціал Ω дорівнює:

$$\Omega_1 = \frac{1}{2\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \frac{e^{-\beta \mu n} \operatorname{ch}(\beta \mu_B H n)}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_+ n\right) \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_- n\right)}. \quad (5.82)$$

Цей вираз малий при низьких температурах, коли $\beta^{-1} \ll \mu$.

Внесок полюсів у точках k_n^{\pm} дорівнює:

$$\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_+ + \tilde{\Omega}_-,$$

де

$$\tilde{\Omega}_{\pm} = \frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \frac{\sin\left(2\pi n \frac{\mu}{\hbar \omega_{\pm}}\right) \cos\left(2\pi n \frac{\mu_B H}{\hbar \omega_{\pm}}\right)}{\sin\left(\pi n \frac{\omega_{\mp}}{\omega_{\pm}}\right) \operatorname{sh} \frac{2\pi^2 n}{\beta \hbar \omega_{\pm}}}. \quad (5.83)$$

Цей вираз зазнає дегааз-ванальфенівських осциляцій термодинамічного потенціалу зі зміною магнітного поля

типу розглянутих у попередньому підрозділі.

Ми одержали точний вираз для термодинамічного потенціалу електронного газу з гамільтоніаном (5.74):

$$\Omega = \Omega_L + \Omega_P + \Omega_1 + \Omega_2 + \tilde{\Omega}.$$

Тут

$$\Omega_L = \frac{\mu}{12} \left(\frac{\omega_c}{\omega_0} \right)^2 = -\frac{1}{2} \chi_L H^2$$

– внесок у діамagnetизм Ландау,

$$\chi_L = -\frac{2}{3} \mu \left(\frac{\mu_B}{\hbar \omega_0} \right)^2$$

– відповідна сприйнятливість;

$$\Omega_P = -\mu \left(\frac{\mu_B H}{\hbar \omega_0} \right)^2 = -\frac{1}{2} \chi_P H^2$$

– внесок у парамагнетизм Паулі,

$$\chi_P = 3 |\chi_L|$$

– сприйнятливість Паулі;

$$\Omega_2 = -\frac{\mu}{3} \left[\left(\frac{\mu}{\hbar \omega_0} \right)^2 + \pi^2 \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \right]$$

– не залежний від магнітного поля внесок; Ω_1 і $\tilde{\Omega}$ дорівнюють (5.82) і (5.83).

При $\mu \geq \hbar \omega / 2 - \mu_B H$ магнітний момент електронного газу (2.114), як функція β , μ , H , дорівнює:

$$M = M_L + M_P + M_1 + \tilde{M},$$

де

$$M_L = \chi_L H, \quad M_P = \chi_P H,$$

$$M_1 = -\frac{\mu_B}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{e^{-\beta\mu n}}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{+n}\right)\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{-n}\right)} \times$$

$$\times \left\{ \operatorname{sh}(\beta\mu_B H n) - \frac{1}{\omega} \operatorname{ch}(\beta\mu_B H n) \left[\omega_{+} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{+n}\right) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \omega_{-} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{-n}\right) \right] \right\},$$

$$\tilde{M} = \tilde{M}_{+} + \tilde{M}_{-},$$

$$\tilde{M}_{\pm} = -\frac{\partial \tilde{\Omega}_{\pm}}{\partial H} = \frac{4\pi\mu_B}{\beta\hbar\omega} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\sin\left(2\pi n \frac{\mu}{\hbar\omega_{\pm}}\right)}{\sin\left(\pi n \frac{\omega_{\mp}}{\omega_{\pm}}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{2\pi^2 n}{\beta\hbar\omega_{\pm}}\right)} \times$$

$$\times \left[\pm \frac{\mu}{\hbar\omega_{\pm}} \operatorname{ctg}\left(2\pi n \frac{\mu}{\hbar\omega_{\pm}}\right) \cos\left(2\pi n \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_{\pm}}\right) \mp \frac{\omega_{\mp}}{\omega_{\pm}} \operatorname{ctg}\left(\pi n \frac{\omega_{\mp}}{\omega_{\pm}}\right) \times \right.$$

$$\times \cos\left(2\pi n \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_{\pm}}\right) \mp \frac{\pi}{\beta\hbar\omega_{\pm}} \cos\left(2\pi n \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_{\pm}}\right) \operatorname{cth}\left(\frac{2\pi^2 n}{\beta\hbar\omega_{\pm}}\right) +$$

$$\left. \left. + \frac{1}{2} \frac{\omega}{\omega_{\pm}} \sin\left(2\pi n \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_{\pm}}\right) \left(1 \mp \frac{2\mu_B H}{\hbar\omega}\right) \right].$$

Із формул (2.93) випливає, що середнє число електронів у системі дорівнює:

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{1}{12} \left(\frac{\omega_c}{\omega_0} \right)^2 + \left(\frac{\mu_B \mathbf{H}}{\hbar \omega_0} \right)^2 + \left(\frac{\mu}{\hbar \omega_0} \right)^2 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega_0} \right)^2 -$$

$$-\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\beta \mu n} \frac{\text{ch}(\beta \mu_B \mathbf{H} n)}{\text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_+ n \right) \text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_- n \right)} -$$

$$-\frac{2\pi}{\hbar \beta} \sum_{\pm} \frac{1}{\omega_{\pm}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\cos \left(2\pi n \frac{\mu}{\hbar \omega_{\pm}} \right) \cos \left(2\pi n \frac{\mu_B \mathbf{H}}{\hbar \omega_{\pm}} \right)}{\sin \left(\pi n \frac{\omega_{\mp}}{\omega_{\pm}} \right) \text{sh} \frac{2\pi^2 n}{\beta \hbar \omega_{\pm}}},$$

де в останньому доданку \sum_{\pm} означає підсумовування внесків з частотами ω_{\pm} . Якщо число електронів у системі фіксоване, цей вираз дозволяє визначити залежність їхнього хімічного потенціалу від температури і напруженості магнітного поля.

Присутність двох частот ω_{\pm} у формулах (5.82), (5.83) означає, що на осі температури можна виділити три інтервали: низькі температури $\beta \hbar \omega_- > 1$, проміжні температури $\hbar \omega_- < \beta^{-1} < \hbar \omega_+$, високі температури $\beta \hbar \omega_+ < 1$. Намагніченість у цих інтервалах зручно аналізувати, використовуючи декартові координати $\left(\frac{\omega_c}{\omega_0}, \frac{1}{\beta \hbar \omega_0} \right)$ на площині.

Криві $\beta^{-1} = \hbar \omega_{\pm}$ розмежовують цю площину на три області.

В області, розташованій нижче кривої $\beta^{-1} = \hbar\omega_-$, основний внесок у намагніченість електронного газу дають доданки M_L , M_P і \tilde{M} . Тут можна виділити область сильних ($\omega_- \gg \omega_0$) і слабких ($\omega_- \ll \omega_0$) магнітних полів. В області сильних полів

$$\omega_+ \approx \omega_c, \quad \omega_- \approx \frac{\omega_0^2}{\omega_c}, \quad \frac{\omega_+}{\omega_-} \approx \left(\frac{\omega_c}{\omega_0} \right)^2.$$

Тоді

$$M \approx M_L + M_P + \tilde{M}_+.$$

Це означає, що намагніченість у розглянутій області температур і магнітних полів зазнає осциляцій де Гааза – ван Альфена, періодичних за оберненим полем. Якщо поле слабе, маємо

$$\omega_{\pm} \approx \omega_0 \left(1 \pm \frac{\omega_c}{2\omega_0} \right), \quad \frac{\omega_{\pm}}{\omega_{\mp}} \approx 1 \pm \frac{\omega_c}{\omega_0}.$$

У цьому випадку внески \tilde{M}_+ й \tilde{M}_- одного порядку. Крім того,

$$\sin \pi n \frac{\omega_{\mp}}{\omega_{\pm}} \approx \mp (-1)^n \sin \pi n \frac{\omega_c}{\omega_0}.$$

Цей множник флукує зі зміною магнітного поля. Такі флуктуації називаються мезоскопічними. Вони періодичні за полем. Зі збільшенням поля вони накладаються на осциляції де Гааза – ван Альфена.

В області проміжних температур режим слабого поля реалізується лише поблизу точки (0,1) на площині

$\left(\frac{\omega_c}{\omega_0}, \frac{1}{\beta \hbar \omega_0} \right)$. Поблизу цієї точки основний внесок у намагніченість обумовлений діамagnetизмом Ландау і парамагнетизмом Паулі. В області сильного поля, коли виконується нерівність

$$\frac{\omega_c}{\omega_0} > \left| \beta \hbar \omega_0 - \frac{1}{\beta \hbar \omega_0} \right|,$$

маємо $M \approx M_L + M_P + \tilde{M}_+$ – намагніченість зазнає осциляцій де Гааза – ван Альфена.

При високих температурах осцилюючою частиною намагніченості можна знехтувати. У цій області домінують діамagnetизм Ландау і парамагнетизм Паулі двовимірного електронного газу.

5.7.2. Випадок $\omega_0 = 0$

Представлення (5.79) і (5.80) можуть бути використані і в інших випадках. Наприклад, у граничному випадку $\omega_0 = 0$ енергія двовимірного електрона в магнітному полі дорівнює (5.42). Тоді великий потенціал (5.77) має вигляд:

$$\Omega = -\frac{S}{2\pi l^2 \beta} \sum_{n\sigma} \ln \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_{n\sigma})} \right].$$

Тут l – магнітна довжина, S – площа, зайнята електронами. Підставляючи сюди (5.80), одержуємо

$$\Omega = -\frac{S}{4\pi l^2 \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dk Z(k) \frac{e^{i(k-i)\frac{1}{2}\beta\mu}}{(k-i) \operatorname{ch} \frac{\pi k}{2}}, \quad (5.84)$$

де

$$Z(k) = \sum_{n\sigma} e^{-i(k-i)\frac{1}{2}\beta\epsilon_{n\sigma}} =$$

$$= 2 \frac{\exp\left[-i(k-i)\frac{1}{4}\beta\hbar\omega_c\right] \operatorname{ch}\left[i(k-i)\frac{1}{2}\beta\mu_B H\right]}{1 - \exp\left[-i(k-i)\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_c\right]}.$$

У результаті великий потенціал (5.84) стає рівним

$$\Omega = \frac{S}{4\pi l^2 \beta} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{\exp\left[i(k-i)\frac{1}{2}\beta\mu\right] \cos\left[(k-i)\frac{1}{2}\beta\mu_B H\right]}{(k-i)\operatorname{ch}\frac{\pi k}{2} \sin\left[(k-i)\frac{1}{4}\beta\hbar\omega_c\right]} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dk \Omega(k).$$

Якщо спіновий магнітний момент електрона μ_B дорівнює магнетону Бора, останній множник у (5.85) дорівнює

$$\operatorname{ctg}\left[(k-i)\frac{1}{4}\beta\hbar\omega_c\right].$$

Однак у металевих системах спіновий магнітний момент електрона, як правило, відрізняється від магнетона Бора. Його записують у вигляді $\frac{g}{2}\mu_B$. Множник g називається g -фактором. З цієї причини ми надаємо перевагу виразу (5.85).

Функція $\Omega(k)$ у (5.85) має полюс третього порядку в точці $k=i$ і прості полюси в точках

$$k_n = i(2n+1) \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots),$$

$$k_r = i + \frac{4\pi r}{\beta \hbar \omega_c} \quad (r = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Отже, обчислення великого потенціалу (5.85) зводиться до обчислення лишків функції $\Omega(k)$ у цих точках.

Якщо

$$\mu \leq \frac{\hbar \omega_c}{2} - \mu_B H,$$

контур інтегрування в (5.85) можна замкнути в нижній напівплощині. Тоді

$$\Omega = \frac{S}{2\pi l^2 \beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{\beta \mu n} \frac{\text{ch} \beta \mu_B H n}{\text{sh} \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_c n}.$$

Замикаючи контур інтегрування у верхній напівплощині, у випадку

$$\mu \geq \frac{\hbar \omega_c}{2} - \mu_B H$$

одержуємо

$$\Omega = \Omega_L + \Omega_P + \Omega_1 + \Omega_2 + \tilde{\Omega},$$

де

$$\Omega_L = -\frac{1}{2} S \chi_L H^2$$

– внесок у діамagnetизм Ландау,

$$\chi_L = -\frac{e^2}{12\pi m c^2};$$

$$\Omega_P = -\frac{1}{2} S \chi_P H^2$$

– внесок Паулі, при

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$$

спінова сприйнятливість дорівнює:

$$\chi_P = 3|\chi_L|;$$

$$\Omega_1 = -\frac{S}{2\pi l^2 \beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-\beta \mu n} \frac{\operatorname{ch} \beta \mu_B H n}{\operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_c n};$$

$$\Omega_2 = -\frac{mS}{2\pi \hbar^2} \left(\mu^2 + \frac{\pi^2}{3\beta^2} \right)$$

– не залежний від магнітного поля внесок;

$$\tilde{\Omega} = \frac{S}{\pi l^2 \beta} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r} \frac{\cos \left(2\pi r \frac{\mu}{\hbar \omega_c} \right) \cos \left(2\pi r \frac{\mu_B H}{\hbar \omega_c} \right)}{\operatorname{sh} \frac{2\pi^2 r}{\beta \hbar \omega_c}}$$

– осцилююча з магнітним полем частина великого потенціалу.

Якщо

$$\mu \geq \frac{\hbar \omega_c}{2} - \mu_B H,$$

магнітний момент двовимірного електронного газу дорівнює:

$$\begin{aligned}
M = & S(\chi_L + \chi_P)H + \frac{S|e|}{2\pi c\hbar\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-\beta\mu n} \frac{\text{ch } \beta \mu_B H n}{\text{sh } \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_c n} - \\
& - \frac{S\mu_B}{2\pi l^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\beta\mu n} \frac{\text{ch } \beta \mu_B H n}{\text{sh } \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_c n} \left(\text{cth } \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_c n - \text{th } \beta \mu_B H n \right) - \\
& - \frac{|e|S}{\pi c\hbar\beta} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r} \frac{\cos 2\pi r \frac{\mu}{\hbar\omega_c} \cos 2\pi r \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_c}}{\text{sh } \frac{2\pi^2 r}{\beta \hbar \omega_c}} - \frac{2m\mu S}{\hbar^2 \beta H} \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r \times \\
& \times \frac{\cos \left(2\pi r \frac{\mu}{\hbar\omega_c} \right) \cos \left(2\pi r \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_c} \right)}{\text{sh } \frac{2\pi^2 r}{\beta \hbar \omega_c}} \left(\text{tg } 2\pi r \frac{\mu}{\hbar\omega_c} + \frac{\pi}{\beta\mu} \text{cth } \frac{2\pi^2 r}{\beta \hbar \omega_c} \right).
\end{aligned}$$

При

$$\mu \geq \frac{\hbar\omega_c}{2} - \mu_B H$$

середнє число електронів у відкритій двовимірній електронній системі дорівнює:

$$\begin{aligned}
N = & \frac{m\mu S}{\pi \hbar^2} - \frac{S}{2\pi l^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\beta\mu n} \frac{\text{ch } \beta \mu_B H n}{\text{sh } \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_c n} + \\
& + \frac{2mS}{\hbar^2 \beta} \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r \frac{\sin 2\pi r \frac{\mu}{\hbar\omega_c} \cos 2\pi r \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_c}}{\text{sh } \frac{2\pi^2 r}{\beta \hbar \omega_c}}.
\end{aligned}$$

У граничному випадку $N=0$, $\beta=\infty$ при фіксованому числі електронів з цієї формули одержуємо:

$$N = \frac{m\varepsilon_F S}{\pi\hbar^2},$$

де ε_F – енергія Фермі двовимірного електронного газу. Ця формула впливає з (5.12), якщо врахувати вираз для густини електронних станів

$$\nu = \frac{mS}{2\pi\hbar^2}$$

у двовимірному випадку. Остання легко може бути отримана із загальної формули (1.17).

5.8. Розподіл Бозе – Ейнштейна

У цьому підрозділі ми одержимо функцію розподілу частинок за станами в ідеальному бозе-газі. Як і у випадку ферміонів, стан i частинки характеризується її імпульсом \vec{p} і спіновим квантовим числом σ : $i = (\vec{p}, \sigma)$. Спін частинки $s = 0, 1, 2, \dots$ має $g = 2s + 1$ орієнтацій у просторі. Оскільки бозони не підкоряються принципу Паулі, числа заповнення n_i одночастинкових станів можуть мати будь-які цілочисельні значення: $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Закон дисперсії частинки, як і раніше, будемо вважати параболічним (1.2).

Щоб знайти середнє число бозонів \bar{n}_i у стані i , застосуємо до частинок у цьому стані великий канонічний розподіл Гіббса. Їхня енергія дорівнює $n_i \varepsilon_i$, де ε_i – енергія однієї частинки. Великий потенціал (3.5) цих частинок дорівнює:

$$\Omega_i = -kT \ln \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_i)n_i}{kT}}. \quad (5.86)$$

Сума, що входить сюди, являє собою геометричну прогресію зі знаменником

$$\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right).$$

Вона сходиться, якщо

$$\mu \leq 0. \quad (5.87)$$

Таким чином, хімічний потенціал ідеального бозе-газу не може бути позитивним. Виконуючи в (5.86) підсумовування, одержуємо

$$\Omega_i = kT \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (5.88)$$

Великий потенціал усього газу дорівнює

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = kT \sum_i \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right). \quad (5.89)$$

Середнє число частинок у стані i знаходимо за допомогою формули (2.93):

$$\bar{n}_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1}. \quad (5.90)$$

Цей вираз називається функцією розподілу Бозе – Ейнштейна.

Якщо

$$\exp\left(\frac{|\mu|}{kT}\right) \gg 1,$$

розподіл (5.90) переходить у класичний розподіл Больцмана (4.26). Підставляючи в цю нерівність хімпотенціал (4.22), перепишемо його у вигляді (5.5). Як і у випадку фермі-газу, квантовий розподіл (5.90) переходить у класичний (4.26), якщо теплова довжина хвилі де Бройля частинки $\frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}$ мала у порівнянні із середньою відстанню між частинками газу.

Повне число частинок у газі дорівнює

$$N = \sum_i \bar{n}_i. \quad (5.91)$$

Якщо воно фіксоване, це рівняння дозволяє визначити хімічний потенціал бозонів як функцію густини і температури.

Оскільки індекс $i = (\vec{p}, \sigma)$ входить до функції розподілу тільки через енергію, суми (5.89) і (5.91) можуть бути замінені інтегралами за вже відомим правилом:

$$\sum_i = \sum_{\vec{p}\sigma} = g \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu(\varepsilon), \quad (5.92)$$

де $\nu(\varepsilon)$ – густина станів (1.20). Вона визначається законом дисперсії частинки (1.2).

5.9. Бозе-ейнштейнівська конденсація

Оскільки бозони не підкоряються принципу Паулі, при нульовій температурі усі вони перебувають у стані з нульовим імпульсом. Координати кожної частинки при цьому цілком не визначені. Частинка з рівною імовірністю може бути знайдена в будь-якій точці конфігураційного простору. Сукупність частинок у стані з нульовим імпульсом називається бозе-ейнштейнівським конденсатом. З'ясуємо,

як утворюється конденсат при зменшенні температури бозе-газу.

Якщо температура настільки висока, що газ підкоряється законам класичної статистики, розподіл частинок в імпульсному просторі схожий на хмару. Вона більш густа на початку координат $\vec{p} = 0$. При збільшенні p густина хмари зменшується відповідно до формули Максвелла (4.3). Коли температура знижується, розміри хмари зменшуються, і при деякій температурі T_0 виникає нове явище. Частинки починають накопичуватися в стані з нульовим імпульсом. При $T > T_0$ число частинок у нескінченно малому елементі об'єму імпульсного простору на початку координат нескінченно мале. Якщо ж $T < T_0$, це число виявляється обмеженим. При подальшому зниженні температури все більше число частинок переходить у стан $\vec{p} = 0$ і при $T = 0$ усі вони виявляються в конденсаті. Утворення конденсату – квантовий ефект. Тому для з'ясування природи температури T_0 необхідно порівняти теплову довжину хвилі де Бройля частинки $\frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}$ із середньою відстанню $(V/N)^{1/3}$ між ними. Якщо $T > T_0$, довжина хвилі де Бройля мала у порівнянні з відстанню між частинками. У цьому випадку квантовими ефектами можна знехтувати. Якщо ж $T \sim T_0$, ці довжини зрівнюються, і рух частинок необхідно описувати законами квантової механіки. З умови

$$\frac{\hbar}{\sqrt{mkT_0}} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

одержуємо

$$T_0 \sim \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (5.93)$$

Переходячи у формулі (5.91) від підсумовування за $i = (\vec{p}, \sigma)$ до інтегрування за правилом (5.92), одержуємо рівняння для хімічного потенціалу бозонів:

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{x + \frac{|\mu|}{kT}} - 1}. \quad (5.94)$$

Тут введена нова змінна інтегрування $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ і врахована нерівність (5.87). Припустимо, що густина частинок фіксована, і будемо поступово знижувати температуру. Тоді інтеграл у (5.94) повинен зростати. Отже, відношення $\frac{|\mu|}{kT}$ повинно зменшуватися. Коли величина $\frac{|\mu|}{kT}$ досягає свого граничного значення, рівного нулю, інтеграл у (5.94) стає максимальним. Це відбувається при деякій кінцевій температурі T_0 . Вона не може дорівнювати нулю, тому що тоді рівність (5.94) буде порушено. Із (5.94) одержуємо рівняння для T_0 :

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT_0)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1}. \quad (5.95)$$

Оскільки

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

де $\zeta(z)$ – дзета-функція Рімана ($\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$), із (5.95) знаходимо:

$$T_0 = 3,31 \left(\frac{1}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (5.96)$$

Видно, що цей вираз за порядком величини збігається з отриманим вище виразом (5.93).

При $T < T_0$ рівняння (5.94) уже не виконується ні при якому $\mu \leq 0$. Справа в тім, що при переході від (5.91) до (5.94) врахована густина станів $\nu(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$. Вона зникає в точці $\varepsilon = 0$, тим часом як саме в цій точці накопичуються частинки при $T < T_0$. Функція розподілу частинок за енергією з густиною станів (1.20) справедлива лише для станів $\varepsilon > 0$. При $T < T_0$ вона дорівнює:

$$dN_{\varepsilon>0} = \frac{gVm^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \frac{d\varepsilon}{e^{kT} - 1}.$$

Тоді число частинок у станах $\varepsilon > 0$ (надконденсатні частинки) при $T < T_0$ дорівнює:

$$N_{\varepsilon>0} = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1}.$$

З огляду на (5.95), одержуємо звідси:

$$N_{\varepsilon>0} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (5.97)$$

Число частинок у конденсаті при $T < T_0$ дорівнює:

$$N_{\varepsilon=0} = N - N_{\varepsilon>0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.98)$$

Графіки функцій (5.97) і (5.98) показані на рис. 5.10.

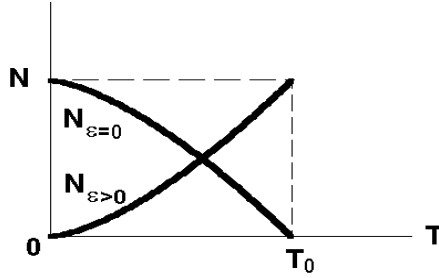


Рис. 5.10. Залежність числа частинок у конденсаті і числа надконденсатних частинок від температури

Відзначимо, що в цьому підрозділі йдеться про конденсацію в імпульсному просторі, а не про зближення частинок ідеального бозе-газу в конфігураційному просторі. У 1995 році бозе-ейнштейнівська конденсація була виявлена експериментально М. Андерсоном та ін. у парах лужноземельних металів при температурах, менших $10^{-6} K$.

5.10. Термодинамічні функції виродженого бозе-газу

Бозе-газ при температурах $T < T_0$ називається виродженим. Оскільки частинки конденсату мають нульову енергію, внутрішня енергія газу при $T < T_0$ визначається лише надконденсатними частинками. Вона дорівнює:

$$E = \sum_i \epsilon_i \bar{n}_i = g \int_0^{\infty} d\epsilon \nu(\epsilon) \epsilon \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}. \quad (5.99)$$

Переходячи до нової змінної $x = \frac{\epsilon}{kT}$ і з огляду на $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341$, із (5.99) одержуємо

$$E = 0,77NkT \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (5.100)$$

Зменшення енергії газу (5.100) у порівнянні з класичним значенням (4.17) обумовлене існуванням конденсату, який не дає внеску в енергію.

Диференціюючи (5.100) за температурою, одержуємо теплоємність газу при постійному об'ємі:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} \frac{E}{T}.$$

При зниженні температури вона зменшується за законом $C_V \sim T^{3/2}$. Відзначимо, що при температурі T_0 похідна $\partial C_V / \partial T$ має стрибок. Відповідний злам на кривій $C_V(T)$ показаний на рис. 5.11.

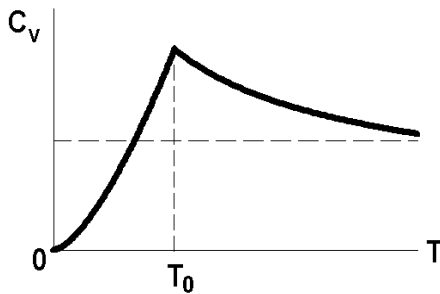


Рис. 5.11. Теплоємність бозе-газу

Якщо $T \gg T_0$, теплоємність досягає класичного значення (4.18).

Якщо у формулі (5.89) врахувати правило (5.92), великий потенціал ідеального бозе-газу може бути записаний у вигляді:

$$\Omega = kT \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 - e^{-\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \right).$$

Виконуючи тут інтегрування за частинами, одержуємо:

$$\Omega = -\frac{2}{3} E.$$

Це співвідношення збігається з (5.31) і справедливе при будь-якій температурі. З урахуванням (2.94) знаходимо:

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

Підставляючи сюди (5.100) і з огляду на (5.95), переконаємося в тому, що при $T < T_0$ тиск бозе-газу не залежить від об'єму. Це означає, що його стисливість стає нескінченною.

Якщо $T < T_0$, великий потенціал збігається з вільною енергією: $\Omega = F$. Тоді ентропія ідеального газу бозонів дорівнює:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{3} \frac{E}{T}.$$

Відповідно до теореми Нернста, вона стає рівною нулю при нульовій температурі.

З формул (2.93) і (5.89) легко одержати наступний точний вираз для ентропії ідеального бозе-газу:

$$S = k \sum_i \left[(1 + \bar{n}_i) \ln(1 + \bar{n}_i) - \bar{n}_i \ln \bar{n}_i \right],$$

справедливий при будь-яких температурах.

5.11. Чорне випромінювання

Розглянемо порожнину в тілі. Оскільки атоми тіла випромінюють і поглинають електромагнітні хвилі, порож-

нина буде наповнена електромагнітним випромінюванням. Випромінювання, яке перебуває в рівновазі з речовиною, називається чорним, або рівноважним, випромінюванням. Як і речовина, воно має деяку температуру T .

Електромагнітне поле в порожнині можна розглядати як суперпозицію плоских монохроматичних хвиль:

$$\vec{a}e^{i(\vec{q}\vec{r}-\omega t)},$$

де \vec{a} – амплітуда хвилі, \vec{q} і ω – хвильовий вектор і частота. Електромагнітні хвилі у вакуумі поперечні. Отже, плоска монохроматична хвиля характеризується хвильовим вектором \vec{q} і дискретним індексом $j=1, 2$, який задає поляризацію хвилі. Індекс одночастинкового стану i , який фігурує в підрозділі 5.8, вибираємо рівним $i=(\vec{q}, j)$. Частота хвилі залежить від індексу i : $\omega_j(\vec{q})$. У випадку електромагнітних хвиль у вакуумі ця залежність така:

$$\omega = cq \tag{5.101}$$

для хвиль з будь-яким значенням j . Тут c – швидкість світла у вакуумі. Із формули (5.101) видно, що ізочастотними поверхнями в просторі хвильових векторів є сфери радіуса ω/c . Наявність меж порожнини приводить до того, що хвильові вектори і частоти хвиль дискретні. Хвилю з даним \vec{q} можна зіставити в просторі хвильових векторів з коміркою об'ємом

$$\frac{(2\pi)^3}{V},$$

де V – об'єм порожнини. Отже, число хвиль в об'ємі d^3q q -простору дорівнює:

$$\frac{Vd^3q}{(2\pi)^3}$$

(5.102)

Це співвідношення справедливе для хвиль будь-якої природи: електромагнітних, звукових, хвиль де Бройля. Якщо врахувати закон дисперсії хвиль (5.101), із формули (5.102) одержимо число хвиль фіксованої поляризації з частотами в інтервалі $\omega, \omega + d\omega$:

$$\frac{V4\pi q^2 dq}{(2\pi)^3} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega. \quad (5.103)$$

Підсумовуючи цей вираз за індексом j , знаходимо для числа хвиль з частотами в інтервалі $d\omega$ вираз $\nu(\omega) d\omega$, де

$$\nu(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (5.104)$$

– функція розподілу власних частот електромагнітного поля в порожнині.

Із квантової механіки відомо, що електромагнітне поле квантоване. Його можна розглядати як набір фотонів, імпульс \vec{p} і енергія ε яких дорівнюють:

$$\vec{p} = \hbar\vec{q}, \quad \varepsilon = \hbar\omega. \quad (5.105)$$

Фотони є частинками Бозе, тому що спин фотона дорівнює одиниці. Числа заповнення фотонів дорівнюють $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Фотони утворюють ідеальний бозе-газ з нульовим хімічним потенціалом. Справді, число фотонів у порожнині не фіксоване, а залежить від температури. Із підрозділу 2.7 випливає, що, якщо V і T задані, а фотонний газ прямує до стану рівноваги, рівноважне число фотонів може бути знайдене з умови мінімальності вільної енергії

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = 0.$$

Але, згідно з (2.87), ця похідна дорівнює хімпотенціалу фотонного газу. Він дорівнює нулю при будь-якій температурі. Це означає, що середнє число фотонів у стані i дорівнює:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1}. \quad (5.106)$$

Цю функцію називають функцією розподілу Планка.

Оскільки число коливань у порожнині з частотами в інтервалі $d\omega$ дорівнює $\nu(\omega)d\omega$, а середнє число фотонів, яке припадає на одне коливання, дорівнює \bar{n}_ω , середнє число фотонів в об'ємі V дорівнює:

$$N = \int_0^\infty d\omega \nu(\omega) \bar{n}_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (5.107)$$

Переходячи до змінної інтегрування

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad (5.108)$$

і з огляду на

$$\int_0^\infty \frac{dx x^2}{e^x - 1} = \Gamma(3)\zeta(3) \approx 2,4,$$

із (5.107) знаходимо:

$$N = 0,2V \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3.$$

Із підвищенням температури число фотонів у порожнині зростає пропорційно T^3 .

Енергія фотонів з частотами в інтервалі $d\omega$ дорівнює:

$$dE_\omega = E_\omega d\omega = \nu(\omega)\hbar\omega \bar{n}_\omega d\omega, \quad (5.109)$$

де

$$E_\omega = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)} \quad (5.110)$$

– спектральна густина енергії чорного випромінювання. Із (5.110) видно, що

$$E_\omega = \begin{cases} \nu(\omega)kT, & \hbar\omega \ll kT, \\ \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right), & \hbar\omega \gg kT. \end{cases}$$

Графік функції (5.110) показаний на рис. 5.12.

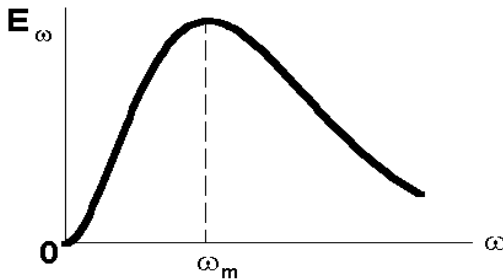


Рис. 5.12. Спектральна густина енергії чорного випромінювання. При низьких частотах з формули Планка (5.110) ми одержали закон Релея – Джинса $E_\omega = \nu(\omega)kT$. Він відповідає теоремі про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи. Залежність

$$E_{\omega} \sim \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

при високих частотах називається законом Віна.

Положення максимуму ω_m спектральної густини (5.110) знаходимо з умови

$$\frac{dE_{\omega}}{d\omega} = 0.$$

Знову вводячи змінну (5.108), одержуємо для $x_m = \frac{\hbar\omega_m}{kT}$ рівняння

$$3 - x = 3e^{-x}.$$

Його корінь $x_m \approx 2,8$. Отже, із підвищенням температури максимум кривої на рис. 5.12 зміщується в область високих частот пропорційно температурі (закон зсуву Віна).

Інтегруючи (5.109) за усіма частотами і знову переходячи до змінної (5.108), одержуємо внутрішню енергію фотонного газу

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4, \quad (5.111)$$

де

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

Ця величина дорівнює $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{з}^2}{\text{с}^3 \text{К}^4}$. Тут враховане значення інтеграла

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (5.112)$$

Співвідношення (5.111) називається законом Стефана – Больцмана. Теплоємність чорного випромінювання:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3.$$

Із підвищенням температури вона збільшується пропорційно T^3 .

Великий потенціал фотонного газу ми одержимо з формули (5.89), у якій необхідно покласти $\mu = 0$ і перейти від підсумовування за i до інтегрування за частотами:

$$\sum_i = \sum_{\vec{q}j} = \int_0^\infty d\omega \nu(\omega).$$

Виконуючи інтегрування за частинами, одержуємо

$$\Omega = -\frac{E}{3}.$$

З урахуванням (2.94) і (5.111) знаходимо тиск чорного випромінювання:

$$P = \frac{4\sigma}{3c} T^4.$$

Оскільки хімпотенціал фотонного газу дорівнює нулю, великий потенціал збігається з вільною енергією:

$$\Omega = F = -\frac{E}{3}.$$

Отже, ентропія чорного випромінювання дорівнює:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{3c} VT^3.$$

При $T = 0$ вона онулюється відповідно до теореми Нернста.

5.12. Модель Дебая

Застосуємо статистику Бозе – Ейнштейна до розрахунку термодинамічних функцій твердого тіла. Розглянемо просту кубічну решітку, яка складається з N атомів в об'ємі V . Припустимо, що спектр частот пружних коливань атомів у цій решітці такий же, як і в однорідному ізотропному суцільному середовищі. У такому середовищі можуть поширюватися: повздовжня хвиля із законом дисперсії

$$\omega_l = u_l q, \quad (5.113)$$

де u_l – швидкість повздовжнього звуку, дві поперечні хвилі із спектром частот

$$\omega_t = u_t q. \quad (5.114)$$

Тут u_t – швидкість поперечного звуку. Оскільки спектри (5.113) і (5.114) лінійні, для числа хвиль з частотами в інтервалі $d\omega$ одержуємо вираз, аналогічний (5.103):

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u_{l,t}^3}. \quad (5.115)$$

Підсумовуючи внески повздовжньої і поперечної гілок (5.115), знаходимо для повного числа хвиль з частотами в інтервалі $d\omega$ вираз $\nu(\omega) d\omega$, де

$$\nu(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 \bar{u}^3}. \quad (5.116)$$

Тут

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}.$$

Решітка, яка містить N точкових атомів, має $3N$ ступені свободи. Із них три відповідають поступальному руху кристала, а три – обертальному. Число коливальних ступе-

нів свободи дорівнює $3N - 6 \approx 3N$, тому що $N \gg 1$. Це число повинно збігатися з інтегралом від (5.116) за частотами. Отже, межі інтегрування необхідно обмежити деякою максимальною частотою ω_D . Вона називається дебаївською частотою і знаходиться з умови

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \nu(\omega).$$

Підставляючи сюди (5.116), одержуємо

$$\omega_D = \bar{u} q_D,$$

де

$$q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

– дебаївське хвильове число. Використана тут модель кристала називається моделлю Дебая. У спектрі коливань атомів у цій моделі присутня лише одна смуга $[0, \omega_D]$. Графік функції (5.116) у моделі Дебая показаний на рис. 5.13.

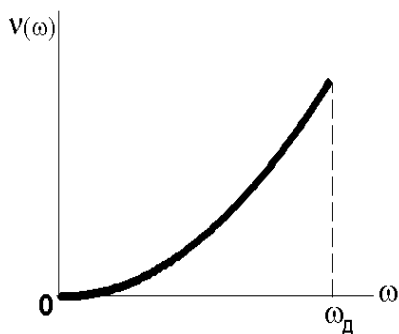


Рис. 5.13. Густина станів у моделі Дебая

Пружні хвилі в кристалі, як і електромагнітні хвилі, квантуються. Кванти коливань називаються фононами. Імпульс і енергія фонона пов'язані з хвильовим вектором і частотою хвилі співвідношеннями (5.105). Як і фотони, фонони є бозонами з нульовим хімпотенціалом. Якщо враховуються лише гармонічні коливання решітки, газ фононів буде ідеальним. Його функція розподілу дорівнює (5.106).

Енергія фононів при температурі T дорівнює:

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega \nu(\omega) \hbar \omega \bar{n}_\omega. \quad (5.117)$$

Переходячи тут до змінної (5.108), одержуємо:

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 \bar{u}^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (5.118)$$

Тут введена температура Дебая:

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_D}{k}.$$

Якщо $T \ll \Theta$, верхню межу в інтегралі (5.118) можна покласти рівною нескінченності. Тоді, з огляду на значення інтеграла (5.112), знаходимо:

$$E = \frac{3\pi^4}{5} NkT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3.$$

Теплоємність кристала в цьому наближенні дорівнює:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3.$$

Залежність $C_V \sim T^3$ називається законом Дебая.

Якщо $T \gg \Theta$, функцію \bar{n}_ω у формулі (5.106) можна покласти рівною $kT/\hbar\omega$. Тоді з (5.117) одержуємо

$$E = 3NkT$$

відповідно до теореми про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи. Якщо $T \gg \Theta$, теплоємність кристала дорівнює:

$$C_V = 3Nk$$

– закон Дюлонга і Пті.

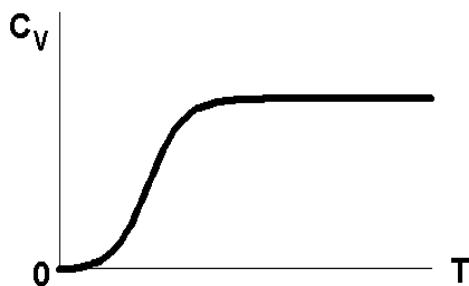


Рис. 5.14. Залежність теплоємності решітки від температури

На рис. 5.14 схематично показаний внесок фононів у теплоємність твердого тіла в моделі Дебая.

РОЗДІЛ 6. НЕІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ

6.1. Часткові функції розподілу

У цьому розділі розглядається рівноважна система N точкових частинок в об'ємі V . Враховується взаємодія частинок між собою. Спочатку передбачається, що частинки підкоряються законам класичної механіки. Для опису цієї системи в підрозділі 1.3 була введена N -часткова функція розподілу $f_N(X)$, де $X = (q, p) = (x_1, \dots, x_N)$ – координати точки у фазовому просторі системи, а x_i – у фазовому просторі i -ї частинки. Величина $f_N dX$ є імовірністю того, що фазова точка системи знаходиться в елементі об'єму

$$dX = dx_1 \dots dx_N$$

її фазового простору. Функція f_N задовольняє умову нормування (1.21)

$$\int dX f_N(X) = 1.$$

Вона підкоряється рівнянню Ліувілля, розв'язати яке так само важко, як і знайти розв'язок системи рівнянь Гамільтона.

У наступному підрозділі ми побачимо, що для обчислення термодинамічних величин, які нас цікавлять, немає необхідності визначати N -часткову функцію розподілу. Часто досить обмежитися більш простими одночастковою, двочастковою і т. д. функціями розподілу. Вони введені М. М. Боголюбовим у 1946 році.

Одночасткова функція розподілу $f_1(x_1)$ визначається так, що

$$\frac{1}{V} f_1(x_1) dx_1$$

є імовірністю того, що фазові координати частинки,

навання вибраної із системи, лежать в елементі об'ємом

$$dx_1 = d^3 r_1 d^3 p_1$$

її фазового простору. Вона задовольняє умову нормування

$$\frac{1}{V} \int dx_1 f_1(x_1) = 1$$

і пов'язана з функцією f_N очевидним співвідношенням

$$\frac{1}{V} f_1(x_1) = \int dx_2 \dots dx_N f_N(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (6.1)$$

Прикладом одночасткової функції розподілу є наведена в підрозділі 4.1 функція розподілу Максвелла. В ідеальному рівноважному газі імовірність знайти частинку в елементі об'єму $d^3 r_1 d^3 p_1$ дорівнює:

$$f_1(\vec{p}_1) d^3 p_1 \frac{d^3 r_1}{V},$$

де $f_1(\vec{p}_1)$ – максвеллівська функція розподілу (4.3), нормована умовою (4.1).

Двочасткова функція розподілу f_2 визначена так, що

$$\frac{1}{V^2} f_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (6.2)$$

є імовірністю знайти одну частинку в елементі об'ємом dx_1 , а іншу – в об'ємі dx_2 . Ця функція нормована умовою

$$\frac{1}{V^2} \int dx_1 dx_2 f_2(x_1, x_2) = 1. \quad (6.3)$$

Вона пов'язана з f_N співвідношенням:

$$\frac{1}{V^2} f_2(x_1, x_2) = \int dx_3 \dots dx_N f_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N). \quad (6.4)$$

З'ясуємо, яка структура f_2 в однорідній ізотропній системі.

Оскільки система рівноважна, для f_N можна використати канонічний розподіл Гіббса:

$$f_N(X) = A e^{-\frac{H(X)}{kT}}, \quad (6.5)$$

де $H(X)$ – гамільтонова функція системи, A – нормувальна константа. Гамільтонова функція дорівнює:

$$H(q, p) = K(p) + U(q), \quad (6.6)$$

де $K(p)$ – кінетична енергія системи (p – набір узагальнених імпульсів частинок), $U(q)$ – потенціальна енергія взаємодії частинок між собою, яка залежить від їх узагальнених координат q . Тоді, інтегруючи функцію (6.5) за x_3, \dots, x_N , одержуємо:

$$f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = f_1(\vec{p}_1) f_1(\vec{p}_2) \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (6.7)$$

Функція ρ називається радіальною функцією розподілу. Із (6.2) випливає, що

$$\frac{1}{V^2} \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d^3 r_1 d^3 r_2$$

є імовірністю того, що одна частинка системи перебуває в об'ємі $d^3 r_1$, а друга – в об'ємі $d^3 r_2$. Функція ρ нормована умовою

$$\frac{1}{V^2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = 1.$$

Переходячи тут до інтегрування за $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ і \vec{r}_2 , одержуємо

$$\frac{1}{V} \int d^3r \rho(r) = 1. \quad (6.8)$$

Задача обчислення f_2 звелася до розрахунку радіальної функції розподілу.

Ясно тепер, що s -часткова функція розподілу f_s пов'язана з N -частковою співвідношенням:

$$\frac{1}{V^s} f_s(x_1, \dots, x_s) = \int dx_{s+1} \dots dx_N f_N(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_N).$$

Умова нормування для неї має вигляд:

$$\frac{1}{V^s} \int dx_1 \dots dx_s f_s = 1.$$

Звідси видно, що

$$\frac{1}{V^s} f_s dx_1 \dots dx_s$$

є імовірністю перебування частинок $1, \dots, s$ в елементах об'ємом dx_1, \dots, dx_s .

6.2. Зв'язок термодинамічних величин з одночастковою і двочастковою функціями розподілу

У цьому курсі теоретичної фізики ми маємо справу в основному з величинами двох типів – адитивними і бінарними. Прикладом адитивної величини є кінетична енергія системи:

$$K(p) = \sum_{a=1}^N \frac{\vec{p}_a^2}{2m}.$$

Відповідно до формули (1.26), її середнє значення дорівнює:

$$\begin{aligned}\bar{K} &= \int dX f_N(X) K(p) = N \int dX f_N(X) \frac{p_1^2}{2m} = \\ &= N \int dx_1 \frac{p_1^2}{2m} \int dx_2 \dots dx_N f_N(X) = \frac{N}{V} \int dx_1 \frac{p_1^2}{2m} f_1(x_1).\end{aligned}\quad (6.9)$$

Звідси видно, що для обчислення середнього значення адитивної величини достатньо знати одночасткову функцію розподілу.

Прикладом бінарної величини є енергія парної взаємодії частинок між собою:

$$U = \sum_{a < b} u_{ab}, \quad (6.10)$$

де $u_{ab} = u(|\vec{r}_a - \vec{r}_b|)$ – потенціальна енергія взаємодії двох частинок, які перебувають у точках \vec{r}_a і \vec{r}_b . Ми припускаємо, що вона залежить лише від відстані між частинками. Середнє значення потенціальної енергії (6.10) дорівнює:

$$\bar{U} = \int dX f_N(X) U = \int dX f_N(X) (u_{12} + u_{13} + \dots + u_{(N-1)N}). \quad (6.11)$$

Оскільки функція f_N не змінюється при перестановці її аргументів, інтеграли в (6.11) відрізняються лише позначенням змінних інтегрування. Іншими словами, усі $\frac{N(N-1)}{2}$ пари частинок дають однаковий внесок в інтеграл (6.11). Тому

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{N(N-1)}{2} \int dX f_N(X) u_{12} = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int dx_1 dx_2 u_{12} \int dx_3 \dots dx_N f_N(X) = \\ &= \frac{N(N-1)}{2V^2} \int dx_1 dx_2 u_{12} f_2(x_1, x_2).\end{aligned}\quad (6.12)$$

Таким чином, для розрахунку середніх значень бінарних величин необхідно знати двочасткову функцію розподілу.

З огляду на (4.1) і (6.7), представимо вираз (6.12) у вигляді

$$\bar{U} = \frac{1}{2} Nn \int d^3 r u(r) \rho(r), \quad (6.13)$$

де $n = N/V$ – густина газу. Тут ми поклали $N-1 \approx N$, тому що $N \gg 1$. В інтегралі (6.12) знову використані змінні інтегрування $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ та \vec{r}_2 . У результаті внутрішня енергія неідеального газу дорівнює:

$$E = \bar{H} = N \left[\frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} n \int d^3 r u(r) \rho(r) \right]. \quad (6.14)$$

Щоб обчислити її, необхідно конкретизувати енергію взаємодії частинок $u(r)$ і знайти радіальну функцію розподілу.

Для цього скористаємося формулою (3.14) для вільної енергії:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} e^{-\frac{H(q,p)}{kT}}.$$

Підставляючи сюди вираз (6.6), одержуємо

$$Z = Z_0 Q,$$

де Z_0 – знайдений раніше статінтеграл ідеального газу (4.13), а

$$Q = \frac{1}{V^N} \int dq e^{-\frac{U(q)}{kT}} \quad (6.15)$$

– конфігураційний інтеграл. У результаті вільна енергія набуває вигляду:

$$F = F_0 + F_{\text{вз}},$$

де F_0 збігається з вільною енергією ідеального газу (4.14), а

$$F_{\text{вз}} = -kT \ln Q \quad (6.16)$$

– внесок взаємодії.

Щоб обчислити (6.16), замінімо потенціальну енергію U на λU , де $0 \leq \lambda \leq 1$. В остаточному виразі для $F_{\text{вз}}$ покладемо $\lambda = 1$. У результаті

$$Q_\lambda = \frac{1}{V^N} \int dq e^{-\frac{\lambda U(q)}{kT}}, \quad (6.17)$$

$$F_{\text{вз}} = -kT \ln Q_{\lambda=1} = -kT \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q_\lambda.$$

Підставляючи сюди (6.17) і виконуючи диференціювання за λ , знаходимо

$$F_{\text{вз}} = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \bar{U}_\lambda, \quad (6.18)$$

де

$$\bar{U}_\lambda = \frac{\int dq \lambda U e^{-\frac{\lambda U}{kT}}}{\int dq e^{-\frac{\lambda U}{kT}}}.$$

Із формули (6.13) одержуємо:

$$\bar{U}_\lambda = \frac{1}{2} N n \int d^3 r \lambda u(r) \rho_\lambda(r),$$

де $\rho_\lambda(r)$ – радіальна функція розподілу для системи частинок з потенціальною енергією $\lambda u(r)$. У результаті внесок (6.18) у вільну енергію набуває вигляду:

$$F_{\text{вз}} = \frac{1}{2} Nn \int_0^1 d\lambda \int d^3r u(r) \rho_\lambda(r). \quad (6.19)$$

Вважаючи тут $d^3r = 4\pi r^2 dr$, знаходимо:

$$F_{\text{вз}} = 2\pi Nn \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty dr r^2 u(r) \rho_\lambda(r). \quad (6.20)$$

Проблема обчислення внеску (6.20) міжчастинкової взаємодії у вільну енергію системи звелася до обчислення радіальної функції розподілу.

6.3. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Потенціальна енергія взаємодії двох нейтральних атомів $u(r)$ як функція відстані між ними схематично показана на рис. 6.1.

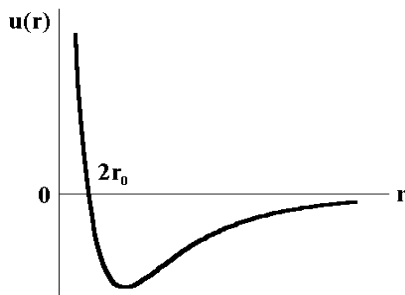


Рис. 6.1. Енергія міжатомної взаємодії

При зближенні атомів їх електронні оболонки відштовхуються. При збільшенні відстані між ними відштовхування змінюється слабким вандерваальсівським притяганням. Відстань між атомами, при якій потенціальна енергія стає рівною нулю, ми позначили $2r_0$. Відомо, що ця відстань

порядку радіуса потенціалу міжчастинкової взаємодії. Вона дорівнює декільком ангстремам.

Щоб обчислити внесок взаємодії частинок у вільну енергію (6.20), необхідно знати радіальну функцію розподілу. Обчислимо її для розрідженого газу. Будемо вважати, що середня відстань між частинками $n^{-1/3}$ велика в порівнянні з радіусом r_0 міжчастинкової взаємодії:

$$nr_0^3 \ll 1. \quad (6.21)$$

Використаємо розклад радіальної функції розподілу $\rho(r)$ у ряд за ступенями малого параметра (6.21). Із формули (6.20) видно, що для обчислення внеску взаємодії у вільну енергію в першому порядку теорії збурень за параметром (6.21) необхідно знайти $\rho(r)$ у нульовому порядку.

Із формул (6.4)–(6.7) випливає, що радіальна функція розподілу $\rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ може бути отримана шляхом інтегрування канонічного розподілу Гіббса (6.5) за імпульсами усіх частинок і за координатами усіх частинок, крім першої і другої:

$$\begin{aligned} \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = & D e^{-\beta u_{12}} \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \times \\ & \times \exp \left[-\beta \left(u_{13} + u_{23} + \dots + u_{(N-1)N} \right) \right], \end{aligned} \quad (6.22)$$

де D – нормувальна стала, β – зворотна температура. Потенціальна енергія взаємодії частинок (6.10) записана у вигляді:

$$\begin{aligned} U = & u_{12} + u_{13} + u_{23} + \dots + u_{1k} + \dots + \\ & + u_{(k-1)k} + \dots + u_{1N} + \dots + u_{(N-1)N}. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Конфігураційний інтеграл (6.15) можна одержати шляхом інтегрування (6.22) за \vec{r}_1 і \vec{r}_2 . В інтегралі

$$\int d^3r_N \exp\left[-\beta\left(u_{1N} + \dots + u_{(N-1)N}\right)\right] \quad (6.24)$$

введемо функції

$$\eta_{ik} = \exp(-\beta u_{ik}) - 1. \quad (6.25)$$

Тоді цей інтеграл представляється у вигляді:

$$\int d^3r_N \left(1 + \sum_{i=1}^{N-1} \eta_{iN} + \dots\right). \quad (6.26)$$

У дужках ми обмежилися лінійними за η_{iN} членами. У випадку газу малої густини інші члени можна опустити. Дійсно, функція (6.25) помітно відмінна від нуля всередині кулі радіусом r_0 . Це означає, що помітний внесок в інтеграл

$$\int d^3r_N \eta_{iN} \eta_{kN}$$

ми одержимо в тому випадку, коли вектори $\vec{r}_i, \vec{r}_k, \vec{r}_N$ перебувають усередині цієї кулі. Однак перебування трьох частинок усередині сфери взаємодії в розрідженому газі – подія малоімовірна. Обмежуючись у (6.26) лише лінійними за η_{iN} членами, одержуємо наближене значення інтеграла (6.24):

$$\int d^3r_N \left(1 + \sum_{i=1}^{N-1} \eta_{iN}\right) = V - 2(N-1)B, \quad (6.27)$$

де

$$B = \frac{1}{2} \int d^3r \left[1 - e^{-\beta u(r)}\right] = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[1 - e^{-\beta u(r)}\right] \quad (6.28)$$

– другий віріальний коефіцієнт. Оскільки він порядку r_0^3 , відношення другого доданка в (6.27) до першого пропорційне малому параметру (6.21). Підставляючи (6.27) у (6.22), одержуємо:

$$\rho(r) = D e^{-\beta u(r)} \prod_{k=3}^N [V - 2(k-1)B]. \quad (6.29)$$

У цьому наближенні конфігураційний інтеграл (6.15) дорівнює:

$$Q = \frac{1}{V^N} \prod_{k=1}^N [V - 2(k-1)B].$$

Із формули (6.29) видно, що в нульовому наближенні за параметром (6.21) радіальна функція розподілу дорівнює:

$$\rho(r) = C e^{-\beta u(r)}.$$

Константу C знаходимо з умови нормування (6.8):

$$1 = \frac{C}{V} \int d^3 r e^{-\beta u(r)} = \frac{C}{V} \int d^3 r [1 + \eta(r)] \approx C.$$

Графік функції

$$\rho(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (6.30)$$

схематично показаний на рис. 6.2.

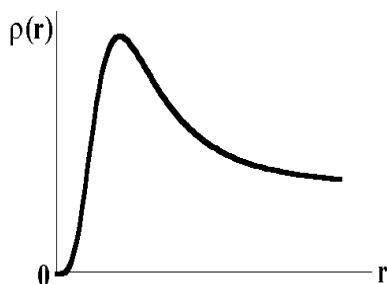


Рис. 6.2. Радіальна функція розподілу (6.30)

Підставляючи функцію

$$\rho_{\lambda}(r) = e^{-\beta\lambda u(r)}$$

у (6.19) і виконуючи інтегрування за λ , одержуємо внесок взаємодії частинок у вільну енергію $F_{\text{вз}}$ у першому порядку теорії збурень за параметром (6.21):

$$F_{\text{вз}} = NnkTB(T). \quad (6.31)$$

Щоб обчислити другий віріальний коефіцієнт (6.28), що входить сюди, припустимо, що потенціальна енергія взаємодії двох частинок має вигляд:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_0, \\ -|u(r)|, & r > 2r_0, \end{cases}$$

де $|u(r)| \ll kT$. Це означає, що на малих відстанях частинки поведуться як тверді кулі радіусом r_0 . Мінімальна відстань між їхніми центрами дорівнює $2r_0$. Якщо ж $r > 2r_0$, між частинками існує слабке притягання. Розбиваючи інтеграл (6.28) на дві частини

$$\int_0^{\infty} dr = \int_0^{2r_0} dr + \int_{2r_0}^{\infty} dr$$

і використовуючи в другій частині розклад

$$e^{-\beta u(r)} \approx 1 - \beta u(r),$$

одержуємо

$$B(T) = b - \frac{a}{kT}, \quad (6.32)$$

де

$$b = 4 \frac{4\pi}{3} r_0^3$$

– помножений на чотири об'єм атома,

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} dr r^2 |u(r)|.$$

Величини a і b є відомими з курсу загальної фізики сталими Ван-дер-Ваальса. Стала a враховує притягання частинок, а b – їхні власні розміри.

Підставляючи (6.32) у (6.31) і виконуючи диференціювання за температурою, одержуємо внесок взаємодії частинок в ентропію газу:

$$S_{\text{вз}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{вз}}}{\partial T} \right)_V = -Nnb.$$

Він пов'язаний тільки з розмірами частинок. Урахування кінцевих розмірів атомів приводить до зменшення ентропії газу. Внесок взаємодії у внутрішню енергію дорівнює:

$$E_{\text{вз}} = F_{\text{вз}} + TS_{\text{вз}} = -aNn.$$

Притягання частинок сприяє зниженню енергії газу.

Оскільки $\ln(1-nb) \approx -nb$, при $nb \ll 1$ вільну енергію (6.31) з урахуванням (6.32) можна представити у вигляді:

$$F_{\text{вз}} = NkT \ln \frac{V}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V}.$$

Тоді тиск газу

$$P = - \left(\frac{\partial (F_0 + F_{\text{вз}})}{\partial V} \right)_T$$

визначається рівнянням Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT. \quad (6.33)$$

Хімічний потенціал неідеального газу може бути отриманий за допомогою теореми про малі добавки (2.44):

$$(\delta F)_{V,T} = (\delta \Phi)_{P,T}.$$

Перехід від об'єму до тиску в цій формулі необхідно виконати за допомогою рівняння стану ідеального газу (4.15). У результаті хімічний потенціал газу Ван-дер-Ваальса дорівнює:

$$\mu(P,T) = \mu_0(P,T) + P \left(b - \frac{a}{kT} \right),$$

де μ_0 – хімпотенціал ідеального газу (4.21).

6.4. Термодинамічні функції класичної плазми

Із формули (6.28) видно, що у випадку кулонівської взаємодії заряджених частинок

$$u(|\vec{r}_a - \vec{r}_b|) = \frac{z_a z_b e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (6.34)$$

($z_a e$ – заряд частинки сорту a , для електрона $z = -1$) другий віріальний коефіцієнт стає нескінченним. Це означає, що розглянутий у підрозділі 6.3 метод розрахунку термодинамічних величин до плазми застосувати не можна. Її необхідно розглянути окремо.

Нехай n_{0a} – густина іонів плазми сорту a . Оскільки вона в цілому передбачається нейтральною, то

$$\sum_a z_a n_{0a} = 0. \quad (6.35)$$

Як і в підрозділі 6.3, будемо вважати, що плазма класична і слабо неідеальна. Іншими словами, середня енергія кулонівської взаємодії двох іонів

$$\sim \frac{(ze)^2}{\bar{r}} (\bar{r} \sim n_0^{-1/3})$$

вважається малою порівняно з середньою кінетичною енергією іонів $\sim kT$:

$$n_0 \ll \left(\frac{kT}{z^2 e^2} \right)^3. \quad (6.36)$$

З електродинаміки відомо, що енергія електричної взаємодії іонів плазми в об'ємі V дорівнює:

$$U = \frac{V}{2} \sum_a z_a e n_{0a} \varphi_a, \quad (6.37)$$

де φ_a – потенціал електричного поля, яке діє на іон a -го сорту з боку інших іонів. Величина (6.37) називається кореляційною енергією плазми.

Для розрахунку φ_a виділимо в плазмі іон із зарядом $z_b e$. Інші іони розподілені щодо виділеного симетрично. Позначимо густину іонів a -го сорту в іонній хмарі навколо іона b через n_a . Із формули (4.6) випливає, що ця густина дорівнює:

$$n_a(r) = n_{0a} e^{-\frac{z_a e \varphi(r)}{kT}}, \quad (6.38)$$

де $z_a e \varphi(r)$ – потенціальна енергія іона a на відстані r від іона b , $\varphi(r)$ – потенціал електричного поля в точці перебування іона a . Множник перед експонентою в (6.38) обраний так, щоб $n_a \rightarrow n_{0a}$, коли $r \rightarrow \infty$. Потенціал φ на нескінченно великій відстані від іона b прийнятий рівним нулю.

Потенціал φ задовольняє рівняння Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi \sum_a z_a e n_a. \quad (6.39)$$

Із (6.38) і (6.39) видно, що потенціал φ визначається густиною іонів, а густина іонів, у свою чергу, визначається потенціалом φ . Тому співвідношення (6.38) і (6.39) складають систему рівнянь самоузгодженого поля в плазмі.

Оскільки енергія взаємодії іонів вважається малою в порівнянні з kT , то експонента в (6.38) може бути розкладена в ряд:

$$n_a = n_{0a} - \frac{z_a e n_{0a} \varphi}{kT}. \quad (6.40)$$

Тут ми обмежилися лише лінійним членом розкладу. Підставляючи (6.40) у (6.39) і з огляду на умову електронейтральності плазми, одержуємо

$$\Delta\varphi - \kappa^2 \varphi = 0, \quad (6.41)$$

де

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{kT} \sum_a z_a^2 n_{0a}. \quad (6.42)$$

Оскільки $\varphi = \varphi(r)$, лапласіан у рівнянні (6.41) зручно записати у сферичних координатах:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right).$$

Тоді, вводячи нову функцію

$$\chi(r) = r\varphi(r),$$

легко знаходимо розв'язок рівняння (6.41):

$$\varphi(r) = \frac{z_b e}{r} e^{-\kappa r}. \quad (6.43)$$

Сталі інтегрування обрані так, щоб при $r \rightarrow 0$ потенціал φ прямував до кулонівського потенціалу іона b , а при $r \rightarrow \infty$ він прямував до нуля. Потенціал (6.43) називається екранованим кулонівським потенціалом, а величина

$$r_D = \frac{1}{\kappa} = \left[\frac{kT}{4\pi e^2 \sum_a z_a^2 n_{0a}} \right]^{1/2} \quad (6.44)$$

називається дебаївським радіусом екранування. Розглянута тут теорія екранування в класичній плазмі належить Дебаю і Хюккелю (1923). Формула (6.43) справедлива, якщо виконується нерівність (6.36), тобто дебаївський радіус (6.44) великий у порівнянні з середньою відстанню між іонами.

Оскільки $\kappa \bar{r} \ll 1$, потенціал (6.43) можна розкласти в ряд:

$$\varphi(r) = \frac{z_b e}{r} - z_b e \kappa. \quad (6.45)$$

Опущені члени онулюються при $r=0$. Перший доданок у правій частині (6.45) є кулонівське поле виділеного іона b , а другий – потенціал інших іонів хмари в точці перебування іона b . Саме ця величина потенціалу $\varphi_a = -z_a e \kappa$ повинна бути підставлена в кореляційну енергію (6.37). У результаті одержуємо

$$U = -\frac{V}{2} e^2 \kappa \sum_a z_a^2 n_{0a}. \quad (6.46)$$

Уводячи повні числа іонів у газі $N_a = n_{0a} V$, перепишемо (6.46) у вигляді

$$U = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{kTV}} \left(\sum_a z_a^2 N_a \right)^{3/2}. \quad (6.47)$$

Ця величина мала в порівнянні з середньою кінетичною енергією частинок (4.17). Однак безпосередньо скористатися теоремою про малі добавки (2.44) для обчислення поправок до інших термодинамічних потенціалів не можна, тому що величина (6.47) виражена через температуру, а не ентропію. Поправку до вільної енергії можна знайти шляхом інтегрування співвідношення (2.39) за температурою:

$$F = F_0 - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{kTV}} \left(\sum_a z_a^2 N_a \right)^{3/2}. \quad (6.48)$$

Тут F_0 – вільна енергія ідеального газу (4.14). Стала інтегрування знайдена з умови $\lim_{T \rightarrow \infty} F = F_0$.

Тиск у плазмі дорівнює:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{e^3}{3V} \sqrt{\frac{\pi}{kTV}} \left(\sum_a z_a^2 N_a \right)^{3/2},$$

де $N = \sum_a N_a$ – повне число іонів.

Згідно з теоремою про малі добавки, потенціал Гіббса слабко неідеальної плазми дорівнює:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{2e^2}{3kT} \left(\frac{\pi P}{N} \right)^{1/2} \left(\sum_a z_a^2 N_a \right)^{3/2}, \quad (6.49)$$

де Φ_0 – потенціал ідеального газу. Перехід від об'єму в (6.48) до тиску в другому доданку здійснений за допомогою рівняння стану ідеального газу (4.15). Хімічний потенціал μ_a частинок сорту a може бути отриманий шляхом диференціювання (6.49) за числом частинок N_a .

6.5. Вироджена плазма

При зменшенні температури умова (6.36) порушується, плазма перестає бути класичною. Для обчислення її термодинамічних функцій необхідно використовувати квантову статистику. Будемо вважати, що вироджена лише електронна компонента плазми, а іони, як і раніше, підкоряються статистиці Максвелла – Больцмана. Це можливо, якщо температура задовольняє нерівності (див. (5.5)):

$$\frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \gg kT \gg \frac{\hbar^2}{M} n^{2/3}, \quad (6.50)$$

де m – маса електрона, M – маса іона, n – густина плазми. Крім того, припустимо, що електрони плазми утворюють слабо неідеальний газ. Це означає, що енергія кулонівської взаємодії двох частинок на середній відстані $\bar{r} \sim n^{-1/3}$ між ними мала в порівнянні з енергією Фермі:

$$\frac{e^2}{\bar{r}} \ll \varepsilon_F.$$

З огляду на (5.11), переписуємо цю нерівність у вигляді:

$$\frac{me^2}{\hbar^2 n^{1/3}} \ll 1. \quad (6.51)$$

Вона виконується тим краще, чим більша густина електронів.

Щоб оцінити ефект кулонівської взаємодії в плазмі, припустимо, що іони утворюють позитивний компенсуючий заряд. Він забезпечує стійкість системи. Динамікою іонів цікавитися не будемо. Електронний газ вважаємо цілком виродженим. Нерівність (6.51) дозволяє скористатися теорією збурень. Слабким збуренням є гамільтоніан електрон-електронної взаємодії \hat{U} . Якщо ця взаємодія відсутня, елек-

тронний газ перебуває в основному стані з енергією (5.13).
 Із квантової механіки відомо, що в першому порядку теорії
 збурень за міжелектронною взаємодією поправка до енергії
 (5.13) дорівнює

$$\langle \Phi | \hat{U} | \Phi \rangle, \quad (6.52)$$

де $|\Phi\rangle$ – кет-вектор основного стану ідеального електрон-
 ного газу. Для обчислення поправки (6.52) зручно скорис-
 татися виразом для гамільтоніана кулонівської взаємодії
 електронів у представленні вторинного квантування:

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \langle k_1 k_2 | u | k_3 k_4 \rangle \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3}. \quad (6.53)$$

Тут $k = (\vec{k}, \sigma)$ – набір квантових чисел, які характеризують
 стан вільного електрона (\vec{k} – хвильовий вектор, σ – спіно-
 ве квантове число); \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ – оператори знищення і поро-
 дження електронів у стані k ; $u(r) = e^2/r$ – енергія куло-
 нівської взаємодії двох електронів на відстані r між ними;

$$\begin{aligned} \langle k_1 k_2 | u | k_3 k_4 \rangle &= \sum_{\alpha_1} \int d^3 r_1 \sum_{\alpha_2} \int d^3 r_2 \times \\ &\times \Psi_{k_1}^* (\vec{r}_1, \alpha_1) \Psi_{k_2}^* (\vec{r}_2, \alpha_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{k_3} (\vec{r}_1, \alpha_1) \Psi_{k_4} (\vec{r}_2, \alpha_2). \end{aligned} \quad (6.54)$$

– двочастинкові матричні елементи енергії u , $\Psi_k(\vec{r}, \alpha)$ –
 хвильова функція електрона в стані k (α – спінова
 змінна). Вона дорівнює:

$$\Psi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}, \alpha) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \chi_{\sigma}(\alpha), \quad (6.55)$$

де

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

– нормована на одиницю в об'ємі V плоска хвиля де Бройля, $\chi_{\sigma}(\alpha) = \langle \alpha | \sigma \rangle$ – спінова хвильова функція електрона. Оператори \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ підкоряються комутаційним співвідношенням:

$$\{\hat{a}_{k_1}, \hat{a}_{k_2}\} = 0, \quad \{\hat{a}_{k_1}^+, \hat{a}_{k_2}^+\} = 0, \quad \{\hat{a}_{k_1}, \hat{a}_{k_2}^+\} = \delta_{k_1 k_2}, \quad (6.56)$$

де $\{\hat{a}, \hat{b}\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$ – антикомутатор операторів \hat{a} і \hat{b} .

Для обчислення поправки (6.52) необхідно одержати матричний елемент

$$\langle \Phi | \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3} | \Phi \rangle. \quad (6.57)$$

Він відмінний від нуля, якщо

$$\hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3} | \Phi \rangle = \pm | \Phi \rangle,$$

оскільки вектори станів ідеального електронного газу ортогональні, а $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. Наявність двох операторів знищення в (6.57) означає, що в стані $| \Phi \rangle$ повинні бути присутні електрони з квантовими числами k_3, k_4 , причому $k_3 \neq k_4$.

У протилежному випадку $\hat{a}_{k_3}^2 = 0$, як це впливає з комутаційних співвідношень (6.56). Тоді з усіх членів суми (6.53) ненульові діагональні матричні елементи (6.57) мають лише ті доданки, у яких $k_1 = k_3, k_2 = k_4$ або $k_1 = k_4, k_2 = k_3$. Використовуючи комутаційні співвідношення (6.56), одержуємо

$$\hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3} = \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_1} \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_2}$$

у першому випадку і

$$\hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_4} \hat{a}_{k_3} = -\hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_1} \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_2}$$

у другому. У результаті поправка (6.52) дорівнює:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{U} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} \langle \Phi | \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_1} \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_2} | \Phi \rangle \times \\ &\times (\langle k_1 k_2 | u | k_1 k_2 \rangle - \langle k_1 k_2 | u | k_2 k_1 \rangle). \end{aligned} \quad (6.58)$$

Оскільки $k_3 \neq k_4$, ясно, що і $k_1 \neq k_2$. Однак у нерівності $k_1 \neq k_2$ немає необхідності, тому що при $k_1 = k_2$ вираз у дужках (6.58) дорівнює нулю. Через статистичну незалежність частинок ідеального електронного газу в різних станах k_1 і k_2 маємо:

$$\langle \Phi | \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_1} \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_2} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_1} | \Phi \rangle \langle \Phi | \hat{a}_{k_2}^+ \hat{a}_{k_2} | \Phi \rangle = \bar{n}_{k_1} \bar{n}_{k_2},$$

де \bar{n}_k – середнє число електронів у стані k . При $T = 0$

$$\bar{n}_k = \theta(k_F - k), \quad (6.59)$$

де θ – функція Хевісайда (1.7), k_F – хвильове число Фермі. Легко зрозуміти, що при $T > 0$ сходинку Фермі (6.59) необхідно замінити функцією розподілу (5.2), оскільки поряд із квантовомеханічним усередненням гамільтоніана (6.53) необхідно виконати також і статистичне усереднення (див. (1.30)).

Двочастинкові матричні елементи (6.54), які входять у формулу (6.58), дорівнюють:

$$\langle k_1 k_2 | u | k_1 k_2 \rangle = \frac{e^2}{V^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

(6.60)

$$\langle k_1 k_2 | u | k_2 k_1 \rangle = \frac{e^2}{V^2} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}.$$

Тут враховані умови ортонормування $\langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle = \delta_{\sigma_1 \sigma_2}$ і повноти $\sum_{\alpha_1} |\alpha_1\rangle \langle \alpha_1| = 1$ спінових хвильових функцій. Підставляючи матричні елементи (6.60) у (6.58), одержуємо:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{U} | \Phi \rangle &= \frac{e^2}{2V^2} \sum_{k_1 k_2} \bar{n}_{k_1} \bar{n}_{k_2} \int \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times \\ &\times \left[1 - \delta_{\sigma_1 \sigma_2} e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \right]. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Важливо простежити за походженням доданків у (6.61).

У першому з них пари операторів $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ з однаковими індексами відповідають однаковим \vec{r} у матричних елементах (6.54), а в другому – різним \vec{r} . Це означає, що перший доданок у (6.61) є енергією прямої кулонівської взаємодії електронів. Другий же доданок дає внесок обмінної взаємодії електронів у їх енергію.

Інтеграл у першому доданку (6.61) розходиться. Однак через електричну нейтральність плазми цей доданок компенсується енергією взаємодії іонів між собою і з електронами. Тому згадана розбіжність інтеграла несуттєва. Обмежимося розглядом внеску обмінної взаємодії електронів у їх енергію:

$$E_{обм} = -\frac{e^2}{V^2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \bar{n}_{\vec{k}_1} \bar{n}_{\vec{k}_2} \int \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}. \quad (6.62)$$

Перейдемо тут до межі $V \rightarrow \infty$ за правилом (5.6). Врахуємо вираз для компоненти Фур'є кулонівського потенціалу:

$$\int d^3r \frac{e^2}{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (6.63)$$

Тоді обмінна енергія (6.62) дорівнює:

$$E_{обм} = -4\pi e^2 V \iint \frac{d^3k_1 d^3k_2}{(2\pi)^6} \frac{\bar{n}_{\vec{k}_1} \bar{n}_{\vec{k}_2}}{(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)^2}. \quad (6.64)$$

При $T = 0$ інтегрування в цій формулі необхідно виконувати за об'ємом кулі радіусом k_F : $k_1, k_2 \leq k_F$. Переходячи до нових змінних інтегрування

$$\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2, \quad \vec{\mathfrak{R}} = \frac{\vec{k}_1 + \vec{k}_2}{2},$$

одержуємо

$$\iint \frac{d^3k_1 d^3k_2}{(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)^2} = \iint \frac{d^3k d^3\mathfrak{R}}{k^2}, \quad (6.65)$$

де область інтегрування задається нерівностями

$$\left| \vec{\mathfrak{R}} \pm \frac{\vec{k}}{2} \right| \leq k_F.$$

Вона є об'ємом між сферою Фермі і її зсунутим на k аналогом. При фіксованому \vec{k} інтеграл $\int d^3\mathfrak{R}$ дорівнює об'єму

$$\frac{4\pi}{3} \left(k_F^3 - \frac{3}{4} k_F^2 k + \frac{k^3}{16} \right)$$

цієї області. У результаті інтеграл (6.65) набуває вигляду:

$$\iint \frac{d^3 k d^3 \mathfrak{R}}{k^2} = 4\pi^2 k_F^4.$$

Тоді обмінна енергія (6.64) дорівнює:

$$E_{обм} = -V \frac{e^2 k_F^4}{4\pi^3}. \quad (6.66)$$

Якщо виразити тут k_F через хімічний потенціал μ електронів згідно з (5.11) (при $T = 0$ він дорівнює ε_F) і скористатися теоремою про малі добавки (2.44), одержимо обмінний внесок у великий потенціал електронів:

$$\Omega_{обм} = -V \frac{e^2 m^2 \mu^2}{\pi^3 \hbar^4}.$$

Відповідно до тієї ж теореми внесок обмінної взаємодії у вільну енергію дорівнює:

$$F_{обм} = -N \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 n^{1/3},$$

де N – повне число електронів в об'ємі V , n – їх густина.

РОЗДІЛ 7. ФЛУКТУАЦІЇ

7.1. Флуктуації енергії і числа частинок

Відомо, що величини, які характеризують макроскопічну систему, не рівні своїм середнім значенням (1.26)–(1.28). Завдяки тепловому руху частинок вони зазнають випадкових відхилень від середніх значень, флуктують. Мірою флуктуації деякої величини F є середня квадратична флуктуація або дисперсія (1.40). Вона дорівнює:

$$\left[\overline{(\Delta F)^2} \right]^{1/2} = \left[\overline{(F - \bar{F})^2} \right]^{1/2} = \left[\overline{F^2} - (\bar{F})^2 \right]^{1/2}.$$

Рискою позначене середнє значення флуктуючої величини.

Обчислимо дисперсію енергії $(\Delta E)^2$ підсистеми з фіксованим об'ємом у термостаті. Для цього продиференціюємо середнє значення енергії

$$\bar{E} = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$$

за оберненою температурою β :

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\overline{(\Delta E)^2}.$$

Переходячи тут до диференціювання за температурою і з огляду на співвідношення (2.25), одержуємо

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V. \quad (7.1)$$

В окремому випадку класичного ідеального газу з урахуванням (4.18) звідси знаходимо

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2} N (kT)^2.$$

Відносна флуктуація енергії цього газу дорівнює:

$$\frac{\sqrt{(\Delta E)^2}}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

відповідно до результату, отриманому у підрозділі 1.6.

Щоб обчислити дисперсію $(\Delta N)^2$ числа частинок у відкритій системі, яка займає виділений об'єм V , продиференціюємо середнє число частинок

$$\bar{N} = \frac{\sum_{Nn} N e^{\beta(\mu N - E_{Nn})}}{\sum_{Nn} e^{\beta(\mu N - E_{Nn})}}$$

за хімічним потенціалом μ :

$$(\Delta N)^2 = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V,T}. \quad (7.2)$$

З огляду на вираз (4.25) для середнього числа частинок класичного ідеального газу, одержуємо

$$(\Delta N)^2 = \bar{N}.$$

Формули (7.1) і (7.2) справедливі як у класичному, так і у квантовому випадках. Вони не залежать від масштабу флуктуацій.

Використаємо співвідношення (7.2) для обчислення дисперсії чисел заповнення n_i одночастинкових станів в ідеальних фермі- і бозе-газах:

$$(\Delta n_i)^2 = kT \frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \mu}.$$

Диференціюючи (5.2) і (5.78) за хімічним потенціалом, одержуємо

$$\overline{(\Delta n_i)^2} = \bar{n}_i (1 \mp \bar{n}_i),$$

де верхній знак стосується ферміонів, а нижній – бозонів.

Формула (7.1) може бути використана для обчислення дисперсії енергії чорного випромінювання з частотами в інтервалі $\Delta\omega$ в заданому об'ємі V :

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \bar{E}_{\Delta\omega},$$

де $\bar{E}_{\Delta\omega} = E_{\omega} \Delta\omega$, E_{ω} – спектральна густина енергії чорного випромінювання (5.98). Виконуючи диференціювання за температурою, одержуємо формулу Ейнштейна (1909):

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = \hbar\omega \bar{E}_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3}{V \omega^2 \Delta\omega} (\bar{E}_{\Delta\omega})^2.$$

Ця формула ілюструє дуалізм «хвиля–частинка». Перший доданок у правій частині обумовлений корпускулярними властивостями випромінювання, а другий – хвильовими. Якщо $\hbar\omega \gg kT$, перший доданок домінує, тобто випромінювання поводить як набір корпускул. Якщо ж $\hbar\omega \ll kT$, домінує другий доданок, випромінювання можна розглядати як сукупність класичних електромагнітних хвиль.

7.2. Розподіл Гаусса

Розглянемо замкнуту систему. Нехай x – класична флуктуюча величина, яка характеризує систему в цілому або її частину. Будемо відраховувати величину x від її середнього значення, тобто покладемо $\bar{x} = 0$. Відхилення величини x від середнього значення означає, що система переходить

у стан неповної рівноваги. Статистична вага та ентропія (1.62) такого стану залежать від x . При переході рівноважної системи в стан неповної рівноваги вони зменшуються. Оскільки статвага є мірою імовірності стану системи, то імовірність знайти флюктууючу величину x у проміжку $x, x + dx$ пропорційна

$$e^{\sigma(x)} dx, \quad (7.3)$$

де $\sigma(x)$ – ентропія нерівноважного стану. Ця формула запропонована для опису флюктуацій А. Ейнштейном (1907). Існує два основні джерела флюктуацій:

- 1) флюктуації класичних величин, обумовлені тепловим рухом обмеженого числа частинок у системі,
- 2) флюктуації квантових величин, пов'язані із співвідношеннями невизначеностей.

У цьому підрозділі ми обмежимося розглядом класичних флюктуацій. Це означає, що формула (7.3) справедлива лише в тому випадку, коли

$$\frac{\hbar}{\tau k T} \ll 1,$$

де τ – час помітної зміни величини x . Якщо τ і T малі, флюктуації не можна розглядати класично.

При малих флюктуаціях x ентропія $\sigma(x)$ у формулі (7.3) може бути розкладена в ряд за ступенями x :

$$\sigma(x) = \sigma(0) + \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\sigma}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots$$

Тут $\sigma(0)$ – ентропія системи в стані повної рівноваги. Похідні, відзначені індексом 0, обчислюються в цьому стані. Оскільки ентропія в стані рівноваги максимальна, то

$$\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{d^2\sigma}{dx^2}\right)_0 = -\lambda < 0.$$

Тоді густина імовірності для флуктуючої величини x дорівнює:

$$w(x) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}x^2}.$$

Константа A може бути знайдена з умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx w(x) = 1.$$

Оскільки функція $w(x)$ локалізована поблизу точки $x = 0$, інтегрування можна виконувати за всіма значеннями x . У результаті одержуємо розподіл Гаусса:

$$w(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}. \quad (7.4)$$

Середня квадратична флуктуація величини x дорівнює:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 w(x) = \frac{1}{\lambda}.$$

Цей вираз дозволяє функцію (7.4) записати у вигляді:

$$w(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi x^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x^2}\right). \quad (7.5)$$

Графік цієї функції показаний на рис. 7.1.

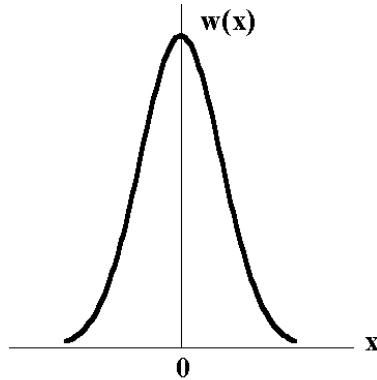


Рис. 7.1. Розподіл Гаусса

Ширина цієї кривої визначається дисперсією величини x .

Якщо стан неповної рівноваги характеризується декількома флуктуючими величинами x_1, \dots, x_n , то густина імовірності їх малих відхилень від рівноважних значень дорівнює:

$$w(x_1, \dots, x_n) = A e^{-\frac{1}{2} \sum_{ik} \lambda_{ik} x_i x_k}, \quad (7.6)$$

де

$$\lambda_{ik} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0$$

– позитивно визначена симетрична матриця. Середні \bar{x}_i прийняті рівними нулю. Константа A визначається з умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n w(x_1, \dots, x_n) = 1. \quad (7.7)$$

Для обчислення цього інтеграла приведемо квадратичну форму в показнику експоненти (7.6) до діагонального вигляду перетворенням

$$x_i = \sum_{l=1}^n a_{il} x'_l.$$

Матрицю a підберемо так, щоб у нових змінних x' квадратична форма мала вигляд суми квадратів:

$$\begin{aligned} \sum_{ik} \lambda_{ik} x_i x_k &= \sum_{ik} \lambda_{ik} \sum_l a_{il} x'_l \sum_m a_{km} x'_m = \\ &= \sum_{lm} x'_l x'_m \sum_{ik} \tilde{a}_{li} \lambda_{ik} a_{km} = \sum_l x_l'^2. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Тут \tilde{a} – транспонована матриця. Рівність (7.8) виконується, якщо

$$\sum_{ik} \tilde{a}_{li} \lambda_{ik} a_{km} = \delta_{lm}.$$

Звідси одержуємо

$$(\det a)^2 \det \lambda = 1, \quad \det a = \frac{1}{\sqrt{\det \lambda}}.$$

Ми знайшли якобіан переходу від змінних x до змінних x' в інтегралі (7.7). Отже, цей інтеграл дорівнює

$$A \frac{1}{\sqrt{\det \lambda}} (2\pi)^{n/2} = 1,$$

звідки знаходимо

$$A = \sqrt{\frac{\det \lambda}{(2\pi)^n}}.$$

Нормована густина імовірності (7.6) дорівнює:

$$w(x_1, \dots, x_n) = \sqrt{\frac{\det \lambda}{(2\pi)^n}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{ik} \lambda_{ik} x_i x_k}. \quad (7.9)$$

У випадку двох флуктуючих величин x_1 і x_2 з (7.9)

одержуємо

$$w(x_1, x_2) = \frac{\sqrt{\lambda_{11}\lambda_{22} - \lambda_{12}^2}}{2\pi} \times \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\lambda_{11}x_1^2 + 2\lambda_{12}x_1x_2 + \lambda_{22}x_2^2\right)\right]. \quad (7.10)$$

Якщо $\lambda_{12} \neq 0$, густина імовірності (7.10) не дорівнює добутку густин імовірностей окремо для x_1 і x_2 . Тоді і середнє значення $\overline{x_1x_2}$ не дорівнює добутку середніх. У такому випадку говорять, що флуктуації величин x_1 і x_2 корельовані, а середнє $\overline{x_1x_2}$ є мірою кореляції флуктуацій.

7.3. Флуктуації в неізольованих системах

Розглянемо підсистему в середовищі. Усю систему в цілому будемо вважати замкнутою. Як і в підрозділі 2.6, процеси зміни параметрів середовища вважаються квазістатичними. Будемо вважати, що підсистема, залишаючись сама по собі рівноважною, спонтанно виходить із стану рівноваги з середовищем. При цьому її термодинамічні величини флуктують. Передбачається, що стан неповної рівноваги системи характеризується декількома флуктуючими величинами. Такі флуктуації називаються термодинамічними. Нас цікавлять імовірності цих флуктуацій і середні квадратичні флуктуації термодинамічних величин.

Із формули (7.3) випливає, що імовірність флуктуації ΔS_{II} ентропії всієї системи пропорційна

$$w \sim \exp\left(\frac{1}{k} \Delta S_{II}\right). \quad (7.11)$$

Флуктуацію ентропії можна представити у вигляді:

$$\Delta S_{II} = \Delta S_0 + \Delta S,$$

де ΔS_0 і ΔS – відхилення ентропії середовища і підсистеми від їх значень у стані повної рівноваги. Оскільки процеси в середовищі квазістатичні, то

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0 + \mu_0 \Delta N_0. \quad (7.12)$$

Як і в підрозділі 2.6, величини, які стосуються середовища, позначені індексом 0. Враховуючи в (7.12) умови замкнутості системи

$$\Delta E_0 = -\Delta E, \quad \Delta V_0 = -\Delta V, \quad \Delta N_0 = -\Delta N,$$

представимо імовірність (7.11) флуктуації параметрів підсистеми ΔE , ΔS , ΔV , ΔN у вигляді:

$$w \sim \exp\left(-\frac{1}{kT_0} R_{\min}\right), \quad (7.13)$$

де

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N \quad (7.14)$$

– мінімальна робота, яку необхідно виконати над підсистемою, щоб здійснити зазначені зміни її величин. Флуктуації термодинамічних величин у (7.13) і (7.14) не вважаються малими.

Як приклад застосування формули (7.13) розглянемо флуктуації математичного маятника в середовищі при температурі T_0 . Його маса дорівнює m , а довжина нитки l . Мінімальна робота відхилення маятника від вертикалі на кут φ дорівнює його потенціальній енергії:

$$U = mgl(1 - \cos \varphi),$$

де g – прискорення вільного падіння. Якщо $|\varphi| \ll 1$, то виконується співвідношення

$$U \approx \frac{1}{2} mgl \varphi^2.$$

Тоді імовірність флуктуації (7.13) дорівнює:

$$w(\varphi) \sim \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mgl}{kT_0} \varphi^2\right).$$

Порівнюючи цю формулу з (7.5), бачимо, що малі флуктуації маятника розподілені за законом Гаусса, а дисперсія кута відхилення дорівнює:

$$\overline{\varphi^2} = \frac{kT_0}{mgl}.$$

Щоб її зменшити, необхідно знижувати температуру середовища або збільшувати ml .

7.4. Флуктуації основних термодинамічних величин

Припустимо, що число частинок у підсистемі задано: $\Delta N = 0$. Крім того, флуктуації ΔE , ΔS і ΔV будемо вважати малими. Тоді, розкладаючи ΔE у ряд за ступенями малих відхилень ΔS , ΔV , одержуємо

$$\begin{aligned} \Delta E = & \frac{\partial E}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \right. \\ & \left. + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (7.15)$$

Похідні, які входять сюди, беруться в стані рівноваги підсистеми з середовищем. Тут і далі індекс 0 у рівноважних величин опущений. У розкладі (7.15) ми обмежилися тільки квадратичними за ΔS і ΔV членами. З огляду на (2.3) і (2.7), переконуємося в тім, що лінійні за ΔS і ΔV члени в (7.14) скорочуються. Квадратичні члени дорівнюють

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V (\Delta S)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S (\Delta V)^2 \right] = \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta V \Delta P).$$

Отже, імовірність флуктуаційного відхилення температури, ентропії, об'єму і тиску від їх рівноважних значень дорівнює:

$$w \sim \exp \left[-\frac{1}{2kT} (\Delta T \Delta S - \Delta V \Delta P) \right]. \quad (7.16)$$

Серед величин T , S , V , P лише дві незалежні. Вибираючи за незалежні об'єм і температуру, виразимо ΔS і ΔP через ΔV і ΔT :

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

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

Тут ми використали формули (2.23) і (2.45). Підставляючи ці прирости в (7.16), одержуємо:

$$w \sim \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right] \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right]. \quad (7.17)$$

Звідси видно, що флуктуації температури і об'єму статистично незалежні, тобто

$$\overline{\Delta V \Delta T} = 0. \quad (7.18)$$

Порівнюючи (7.17) з (7.5), переконуємося, що малі флуктуації температури та об'єму підкоряються закону Гаусса. Дисперсії цих величин дорівнюють:

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (7.19)$$

У цих формулах ми припускали, що число частинок N у системі фіксовано. Тоді з другої формули (7.19) випливає

$$\overline{(\Delta \nu)^2} = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

де $\nu = V/N$ – питомий об'єм. Його дисперсія не залежить від припущення про сталість N або V . Отже, у лівій частині цієї формули можна вважати об'єм V фіксованим, а число частинок флюктуючим. Тоді дисперсія числа частинок у виділеному об'ємі V дорівнює:

$$\overline{(\Delta N)^2} = -kT \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Наприклад, обчислимо середнє $\overline{\Delta T \Delta P}$. Підставляючи сюди ΔP з урахуванням (7.18), одержуємо

$$\overline{\Delta T \Delta P} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{kT^2}{C_V}.$$

Виберемо тепер за незалежні змінні тиск і ентропію. Тоді

$$\begin{aligned} \Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S, \\ \Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta P + \frac{T}{C_P} \Delta S, \end{aligned}$$

де враховані співвідношення (2.24) і (2.46). У результаті імовірність флюктуації ΔP , ΔS дорівнює:

$$w \sim \exp \left[-\frac{1}{2kC_P} (\Delta S)^2 \right] \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 \right].$$

Флуктуації ентропії і тиску статистично незалежні, а їх дисперсії дорівнюють

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_P, \quad \overline{(\Delta P)^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (7.20)$$

Термодинамічні нерівності (2.71)–(2.74) забезпечують позитивність величин (7.19) і (7.20).

7.5. Розподіл Пуассона

Використовуючи результати підрозділів 7.1, 7.2, запишемо імовірність того, що у виділеному об'ємі ν класичного ідеального газу міститься n частинок:

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} \exp \left[-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}} \right], \quad (7.21)$$

де \bar{n} – середнє число частинок в об'ємі ν . У цій формулі вважається, що $|n-\bar{n}| \ll \bar{n}$, а n і \bar{n} великі в порівнянні з одиницею. Якщо об'єм ν не занадто великий, то флуктуації числа частинок $|n-\bar{n}|$ у ньому стають близькими до середнього значення \bar{n} . Формула (7.21) перестає бути справедливою. Необхідно знайти функцію розподілу числа частинок $w(n)$, придатну при будь-яких n .

Нехай N частинок ідеального газу випадково розподілені в об'ємі V . Імовірність того, що у виділеному об'ємі $\nu < V$ газу буде знайдена одна частинка, дорівнює ν/V . Імовірність перебування в об'ємі ν деякого числа n певних частинок дорівнює $(\nu/V)^n$. Аналогічно $(1-\nu/V)^{N-n}$ – імовірність того, що $N-n$ певних частинок перебуває в частині об'єму $V-\nu$. Отже, імовірність того, що в об'ємі ν

буде виявлено n будь-яких частинок, дорівнює:

$$w_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\nu}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\nu}{V}\right)^{N-n}, \quad (7.22)$$

де

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

– число способів, якими n частинок можуть бути вибрані із загального числа N . Розподіл (7.22) називається біноміальним.

Імовірність (7.22) задовольняє умову нормування

$$\sum_{n=0}^N w_N(n) = 1.$$

Дійсно, згідно з формулою бінома,

$$\sum_{n=0}^N w_N(n) = \sum_{n=0}^N C_N^n \left(\frac{\nu}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\nu}{V}\right)^{N-n} = \left(\frac{\nu}{V} + 1 - \frac{\nu}{V}\right)^N = 1.$$

Середнє число частинок в об'ємі ν дорівнює:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n w_N(n) = N \frac{\nu}{V}. \quad (7.23)$$

Підставляючи в (7.22)

$$\frac{\nu}{V} = \frac{\bar{n}}{N},$$

одержуємо

$$w_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}. \quad (7.24)$$

Розглянемо окремі випадки цієї формули.

Нехай $N \rightarrow \infty$ і $V \rightarrow \infty$, але так, що середнє (7.23) залишається незмінним. Тоді, переписуючи (7.24) у вигляді

$$w_N(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}$$

і з огляду на

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = e^{-\bar{n}},$$

одержуємо розподіл Пуассона:

$$w(n) = \lim_{N \rightarrow \infty} w_N(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}. \quad (7.25)$$

Він задовольняє умову нормування

$$\sum_{n=0}^{\infty} w(n) = 1.$$

За допомогою цієї формули знаходимо середній квадрат числа частинок в об'ємі v :

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} = (\bar{n})^2 + \bar{n}.$$

Отже,

$$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}$$

відповідно до результатів підрозділу 7.1. Ця формула для дисперсії числа частинок придатна при будь-яких значеннях \bar{n} .

Із формули (7.25) випливає

$$\ln w(n) = n \ln \bar{n} - \bar{n} - \ln n!. \quad (7.26)$$

Будемо вважати, що величини n , \bar{n} і $|\Delta n| = |n - \bar{n}|$ великі порівняно з одиницею, але $|\Delta n| \ll \bar{n}$. Тоді, використовуючи повну формулу Стірлінга

$$\ln n! = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

представимо (7.26) у вигляді:

$$\ln w(n) = -\left(\bar{n} + \Delta n + \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 + \frac{\Delta n}{\bar{n}}\right) + \Delta n - \frac{1}{2} \ln(2\pi\bar{n}) + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

де $\Delta n = n - \bar{n}$. Оскільки $|\Delta n| \ll \bar{n}$, то

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta n}{\bar{n}}\right) \approx \frac{\Delta n}{\bar{n}} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta n}{\bar{n}}\right)^2.$$

У результаті маємо

$$\ln w(n) \approx -\frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}} - \frac{1}{2} \ln(2\pi\bar{n}),$$

звідки впливає розподіл Гаусса (7.21).

7.6. Кореляційні функції

У розділі 1 відзначалося, що фіксація макростану системи не визначає однозначно її мікростан. Не можна з визначеністю передбачити, які значення будуть мати флюктуючі величини x_1, \dots, x_n у даний момент часу t . Можна говорити лише про імовірності тих чи інших значень цих величин. Якщо зобразити графічно залежність флюктуючої величини x від часу, одержимо криву, показану на рис. 7.2.

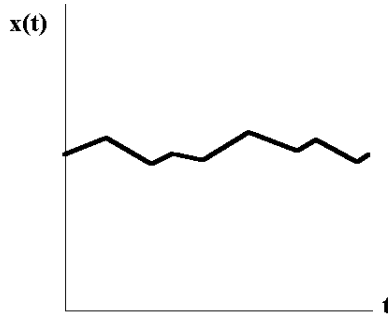


Рис. 7.2. Випадковий процес

Ця залежність отримана в процесі вимірювання, виконаного над якою-небудь копією статистичного ансамблю. Виконуючи вимірювання над іншою копією, одержимо іншу функцію $x(t)$.

Залежність випадкової величини x від детермінованого аргументу t називається випадковим процесом. Якщо детермінованих аргументів більше, говорять про випадкове поле. Зокрема, величина x , наприклад, густина частинок у системі, може залежати не тільки від часу, але і від координат точки спостереження: $x = x(\vec{r}, t)$. Характеристиками випадкового процесу $x(t)$ є середнє за ансамблем значення флуктуючої величини \bar{x} і її багаточасові моменти

$$\overline{x(t_1)x(t_2)}, \quad \overline{x(t_1)x(t_2)x(t_3)}, \dots$$

У підрозділі 7.2 відзначалося, що флуктуації випадкових величин x_k, x_l , узагалі кажучи, корельовані. Це означає, що значення однієї величини впливають на імовірності значень іншої. Будемо відраховувати значення цих величин від їх середніх, тобто покладемо $\bar{x}_k = 0$. Тоді мірою кореляції величин x_k і x_l у різні моменти часу t_1, t_2 буде кореляційна функція (корелятор)

$$C_{kl}(t_1, t_2) = \overline{x_k(t_1)x_l(t_2)}. \quad (7.27)$$

Якщо кореляція відсутня, середнє (7.27) розпадається на добуток середніх і кореляційна функція дорівнює нулю. Мірою кореляції флуктуючих величин у різні моменти часу та в різних точках \vec{r}_1, \vec{r}_2 простору є кореляційна функція

$$C_{kl}(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) = \overline{x_k(\vec{r}_1, t_1)x_l(\vec{r}_2, t_2)}. \quad (7.28)$$

Якщо середнє значення \bar{x} і багаточасові моменти не змінюються при зсуві всіх часових аргументів на деякий інтервал, випадковий процес називається стаціонарним. У цьому випадку середнє \bar{x} не залежить від часу, а кореляційна функція (7.27) залежить від різниці часів $t = t_1 - t_2$:

$$C_{kl}(t) = \overline{x_k(t)x_l(0)} = \overline{x_k(0)x_l(-t)}.$$

Оскільки

$$\overline{x_k(0)x_l(-t)} = \overline{x_l(-t)x_k(0)},$$

кореляційна функція має властивість

$$C_{kl}(t) = C_{lk}(-t). \quad (7.29)$$

Ще одна властивість кореляційної функції є наслідком оборотності рівнянь механіки відносно інверсії часу: $\vec{r} \rightarrow \vec{r}, t \rightarrow -t, \vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, де \vec{p} – імпульс частинки. При такому перетворенні не змінюється вид рівнянь руху частинок системи. У силу цієї симетрії не має значення, яку з величин x_k, x_l брати в більш ранній момент часу, а яку пізніше:

$$\overline{x_k(t_1)x_l(t_2)} = \overline{x_k(t_2)x_l(t_1)}.$$

Це означає, що (7.27) – парна функція часу:

$$C_{kl}(t) = C_{kl}(-t). \quad (7.30)$$

Поєднуючи (7.29) і (7.30), одержуємо

$$C_{kl}(t) = C_{lk}(t).$$

Матриця C_{kl} симетрична. Далі ми обмежимося розглядом флуктуацій в однорідній та ізотропній рівноважній системі. У такій системі

$$C_{kl} = C_{kl}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, |t_1 - t_2|).$$

Ясно, при збільшенні $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ і $|t_1 - t_2|$ кореляції флуктуючих величин у різних точках простору в різні моменти часу зменшуються. Тому можна говорити про кореляційний радіус r_{corr} і про час кореляції t_{corr} . Якщо $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \gg r_{corr}$, $|t_1 - t_2| \gg t_{corr}$, то кореляцією флуктуючих величин можна знехтувати.

Випадкові функції $x_k(\vec{r}, t)$, а також кореляційну функцію $C_{kl}(\vec{r}, t)$ розкладемо в інтеграл Фур'є:

$$\begin{bmatrix} x_k(\vec{r}, t) \\ C_{kl}(\vec{r}, t) \end{bmatrix} = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \begin{bmatrix} x_k(\vec{q}, \omega) \\ C_{kl}(\vec{q}, \omega) \end{bmatrix} e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}, \quad (7.31)$$

де \vec{q} і ω нумерують просторову і часову компоненти Фур'є. Останні пов'язані з функціями x_k і C_{kl} співвідношеннями:

$$\begin{bmatrix} x_k(\vec{q}, \omega) \\ C_{kl}(\vec{q}, \omega) \end{bmatrix} = \int d^3r \int_{-\infty}^{\infty} dt \begin{bmatrix} x_k(\vec{r}, t) \\ C_{kl}(\vec{r}, t) \end{bmatrix} e^{-i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}. \quad (7.32)$$

Оскільки функція (7.28) дійсна, її компонента Фур'є має властивість

$$C_{kl}^*(\vec{q}, \omega) = C_{kl}(-\vec{q}, -\omega).$$

Інваріантність функції (7.27) відносно трансляції вздовж часової осі дозволяє пов'язати її компоненту Фур'є $C_{kl}(\omega)$ із середнім значенням добутку фур'є-компонент випадкових величин x_k, x_l . Щоб переконатися в цьому, розглянемо середнє $\overline{x_k(\omega)x_l^*(\omega')}$. Використовуючи (7.32), перепишемо це середнє так:

$$\overline{x_k(\omega)x_l^*(\omega')} = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \overline{x_k(t_1)x_l(t_2)} e^{i(\omega t_1 - \omega' t_2)}. \quad (7.33)$$

Тут врахована дійсність функції $x_l(t)$. Різниця в показнику ступеня може бути записана у вигляді:

$$\omega t_1 - \omega' t_2 = \omega(t_1 - t_2) + (\omega - \omega')t_2.$$

З огляду на залежність (7.27) від $t = t_1 - t_2$ і переходячи в (7.33) до інтегрування за $t = t_1 - t_2$ і t_2 , одержуємо

$$\overline{x_k(\omega)x_l^*(\omega')} = 2\pi\delta(\omega - \omega')C_{kl}(\omega). \quad (7.34)$$

Тут враховане представлення δ -функції Дірака у вигляді інтеграла Фур'є:

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

Легко переконатися в тому, що

$$\overline{x_k(\omega)x_l(\omega')} = 2\pi\delta(\omega + \omega')C_{kl}(\omega).$$

Співвідношення (7.34) є наслідком стаціонарності випадкового процесу. Воно буде використане при вивченні броунівського руху частинки в середовищі.

7.7. Броунівський рух

Розглянемо кульку радіусом R з масою m у в'язкому середовищі. Відомо, що коли її швидкість v задовольняє умову

$$\frac{\rho v R}{\eta} \ll 1$$

(ρ – густина середовища, η – коефіцієнт в'язкості), то сила тертя, яка діє на кульку, дається формулою Стокса:

$$\vec{F} = -m\gamma\vec{v},$$

де

$$\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}.$$

Рівняння Ньютона для кульки

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma\vec{v} \quad (7.35)$$

має розв'язок

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0)e^{-\gamma t},$$

де $\vec{v}(0)$ – початкова швидкість. Із цієї формули випливає, що швидкість кульки монотонно зменшується. Через час

$$\tau = \frac{1}{\gamma} \quad (7.36)$$

вона зменшується в $e \approx 2,7$ разів. Таким чином, експериментально виявлений броунівський рух кульки ця формула не пояснює.

Ланжевен припустив, що, крім сили Стокса, у правій частині рівняння (7.35) повинна бути присутня випадкова сила $\vec{f}(t)$, обумовлена випадковими поштовхами молекул, яких зазнає кулька. Тоді її рівняння руху набуває вигляду:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma\vec{v} + \vec{f}(t), \quad (7.37)$$

де $\vec{f}(t)$ – сила Ланжевена, яка припадає на одиницю маси кульки.

Випадковий процес $\vec{f}(t)$ будемо характеризувати середнім значенням $\overline{\vec{f}}$, а також кореляційною функцією

$$C_{kl}(t_1, t_2) = \overline{f_k(t_1)f_l(t_2)}, \quad (7.38)$$

де $k, l = x, y, z$. Середнє $\overline{\vec{f}}$ дорівнює нулю, а функція (7.38) у випадку стаціонарного процесу залежить від різниці $t = t_1 - t_2$. Будемо вважати, що час кореляції t_{corr} набагато менший часу (7.36). Тоді корелятор (7.38) можна записати так:

$$C_{kl}(t) = 2B\delta_{kl}\delta(t). \quad (7.39)$$

Це означає, що різні компоненти сили Ланжевена не корелюють. Не корелюють вони й у різні моменти часу. Компонента Фур'є функції (7.39) дорівнює:

$$C_{kl}(\omega) = 2B\delta_{kl}. \quad (7.40)$$

Вона не залежить від частоти ω . У цьому випадку спектр (7.40) називають білим шумом.

Переходячи в рівнянні (7.37) до фур'є-компонент, одержуємо зв'язок компоненти Фур'є швидкості $\vec{v}(\omega)$ броунівської частинки з компонентою Фур'є $\vec{f}(\omega)$ сили Ланже-

вена:

$$\vec{v}(\omega) = \frac{i\vec{f}(\omega)}{\omega + i\gamma}. \quad (7.41)$$

Вважаючи процеси $\vec{f}(t)$ і $\vec{v}(t)$ стаціонарними, із (7.34) одержуємо

$$\overline{f_{k\omega} f_{l\omega'}^*} = 2\pi\delta(\omega - \omega') C_{kl}(\omega), \quad (7.42)$$

$$\overline{v_{k\omega} v_{l\omega'}^*} = 2\pi\delta(\omega - \omega') \langle v_k v_l \rangle_\omega,$$

де $\langle v_k v_l \rangle_\omega$ – компонента Фур'є корелятора

$$\overline{v_k(t) v_l(0)} \equiv \langle v_k v_l \rangle_t, \quad (7.43)$$

зібраного на компонентах швидкості кульки. Після підстановки (7.41) у (7.42) одержуємо зв'язок компонентів Фур'є кореляторів (7.38) і (7.43):

$$\langle v_k v_l \rangle_\omega = \frac{C_{kl}(\omega)}{\omega^2 + \gamma^2}.$$

З урахуванням (7.40) знаходимо

$$\langle v_k v_l \rangle_\omega = \frac{2B\delta_{kl}}{\omega^2 + \gamma^2}.$$

Для обчислення кореляційної функції (7.43) необхідно знати інтеграл (7.31):

$$\langle v_k v_l \rangle_t = 2B\delta_{kl} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (7.44)$$

Цей інтеграл обчислюється за допомогою теореми Коші про лишки. Підінтегральна функція має полюси в точках

$\omega = \pm i\gamma$. При $t > 0$ контур інтегрування в (7.44) можна доповнити півколом у нижній напівплощині змінної ω , а при $t < 0$ – у верхній. У результаті отримуємо

$$\langle v_k v_l \rangle_t = \frac{B}{\gamma} \delta_{kl} e^{-\gamma|t|}. \quad (7.45)$$

При $t = 0$ звідси знаходимо

$$\overline{v^2} = \frac{3B}{\gamma}.$$

З іншого боку, відповідно до теореми про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи броунівської частинки

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Отже,

$$B = \gamma \frac{kT}{m}.$$

Це співвідношення отримане Ейнштейном. Воно дозволяє записати фур'є-компоненту (7.40) у вигляді:

$$\langle f_k f_l \rangle_\omega = 2\gamma \frac{kT}{m} \delta_{kl}.$$

У лівій частині цього співвідношення фігурує характеристика випадкового процесу $\vec{f}(t)$, а в правій – характеристика дисипативних властивостей середовища γ . Воно являє собою наслідок флуктуаційно-дисипативної теореми, яка буде розглянута в підрозділі 7.11.

Обчислимо середній квадратичний зсув броунівської частинки $[\Delta x(t)]^2$ уздовж осі x за час t . Оскільки

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

він дорівнює

$$\overline{[\Delta x(t)]^2} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \overline{v(t_1)v(t_2)}. \quad (7.46)$$

Інтегрування тут виконується за площею квадрата зі стороною t на площині (t_1, t_2) . Кореляційна функція в (7.46) залежить від $|t_1 - t_2|$. Тому інтеграл (7.46) за квадратом дорівнює двом інтегралам за трикутником, розташованим нижче діагоналі $t_1 = t_2$ квадрата. З огляду на (7.45), знаходимо

$$\overline{[\Delta x(t)]^2} = \frac{2kT}{m\gamma} t \left[1 - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right].$$

Якщо $\gamma t \gg 1$, то

$$\overline{[\Delta x(t)]^2} = 2Dt,$$

де

$$D = \frac{kT}{m\gamma}$$

– коефіцієнт дифузії броунівських частинок. Середній квадратичний зсув броунівської частинки

$$\left(\overline{[\Delta x(t)]^2} \right)^{1/2}$$

пропорційний квадратному кореню з часу її руху. Цей результат уперше отриманий Ейнштейном у 1905 році.

7.8. Просторова кореляція флуктуацій густини

У попередньому підрозділі розглядалися часові кореляції флуктуючих величин – компонентів сили Ланжевена і швидкості броунівської частинки. Розглянемо тепер про-

сторові кореляції флюктууючих величин. Важливий приклад такої величини – густина $n(\vec{r})$ частинок у рівноважній просторово однорідній і ізотропній системі.

У підрозділі 6.1 відзначалося, що при заданому положенні однієї частинки різні положення іншої будуть нерівноймовірними. Завдяки взаємодії частинок між їх положеннями існує кореляція. Мірою кореляції є кореляційна функція

$$C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle, \quad (7.47)$$

де

$$\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - \langle n \rangle \quad (7.48)$$

– відхилення густини від середнього значення $\langle n \rangle$. Кутовими дужками позначене середнє за ансамблем. В однорідній та ізотропній системі функція (7.47) залежить від відстані $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ між точками \vec{r}_1 і \vec{r}_2 .

З визначення (7.47) випливає, що

$$C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle - \langle n \rangle^2. \quad (7.49)$$

Вхідна сюди флюктууюча густина частинок дорівнює

$$n(\vec{r}) = \sum_a \delta(\vec{r} - \vec{r}_a),$$

де \vec{r}_a – радіус-вектор a -ї частинки. Використовуючи цей вираз, одержимо

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle &= \left\langle \sum_a \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_a) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_a) \right\rangle + \\ &+ 2 \left\langle \sum_{a < b} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_a) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_b) \right\rangle. \end{aligned}$$

У першому доданку в правій частині цього виразу усереднюється адитивна величина, а в другому – бінарна. Такі середні розглядалися в підрозділі 6.2. Використовуючи формули (6.9) і (6.12), придатні для будь-яких адитивних і бінарних величин, знаходимо

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) \rangle &= \langle n \rangle \int d^3r' \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}') + \\ &+ \langle n \rangle^2 \int d^3r' \int d^3r'' \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'') \rho(|\vec{r}' - \vec{r}''|) = \\ &= \langle n \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \langle n \rangle^2 \rho(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \end{aligned} \quad (7.50)$$

де ρ – введена в підрозділі 6.1 радіальна функція розподілу. Підставляючи (7.50) у (7.49), одержуємо

$$C(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \langle n \rangle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \langle n \rangle v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \quad (7.51)$$

де

$$v(|\vec{r}|) = \langle n \rangle [\rho(|\vec{r}|) - 1]. \quad (7.52)$$

При $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$ флуктуації густини в точках \vec{r}_1 і \vec{r}_2 стають статистично незалежними, функція v прямує до нуля, а ρ – до одиниці.

Дисперсія числа частинок $\langle (\Delta N_0)^2 \rangle$ у виділеному в системі об'ємі V_0 дорівнює

$$\langle (\Delta N_0)^2 \rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle,$$

де інтегрування виконується за об'ємом V_0 . Підставляючи сюди (7.51), знаходимо

$$\langle (\Delta N_0)^2 \rangle = \langle n \rangle V_0 \left[1 + \int d^3r v(r) \right]. \quad (7.53)$$

Вхідний у цю формулу інтеграл виразимо через ізотермічну стисливість. З цією метою використовуємо отриманий у підрозділі 7.4 вираз для дисперсії числа частинок у виділеному об'ємі V_0 . Тоді (7.53) можна записати у вигляді

$$\int d^3r v(r) = -1 - kT \frac{N_0}{V_0^2} \left(\frac{\partial V_0}{\partial P} \right)_T. \quad (7.54)$$

Якщо кореляція між положеннями частинок відсутня ($v = 0$), з формули (7.53) впливає отриманий у підрозділі 7.1 вираз для дисперсії числа частинок в ідеальному газі:

$$\langle (\Delta N_0)^2 \rangle = \langle n \rangle V_0.$$

Розкладемо флуктуючу густину (7.48) у ряд Фур'є:

$$\Delta n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \Delta n_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (7.55)$$

де V – обмежений об'єм, $\Delta n_{\vec{q}}$ – компонента Фур'є. Вона дорівнює

$$\Delta n_{\vec{q}} = \int d^3r \Delta n(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}}. \quad (7.56)$$

Оскільки функція $\Delta n(\vec{r})$ дійсна, з (7.56) одержуємо

$$\Delta n_{\vec{q}}^* = \Delta n_{-\vec{q}}. \quad (7.57)$$

Виразимо $\langle |\Delta n_{\vec{q}}|^2 \rangle$ через функцію v :

$$\begin{aligned} \langle |\Delta n_{\vec{q}}|^2 \rangle &= \langle \Delta n_{\vec{q}} \Delta n_{\vec{q}}^* \rangle = \\ &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \langle \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2) \rangle = N [1 + v(\vec{q})], \end{aligned} \quad (7.58)$$

де N – число частинок в об'ємі V ,

$$v(\vec{q}) = \int d^3r v(r) e^{-i\vec{q}\vec{r}}$$

– компонента Фур'є функції $v(r)$. Тут ми врахували (7.51) і перейшли від інтегрування за \vec{r}_1 і \vec{r}_2 до інтегрування за $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ і \vec{r}_2 .

Нехай повний об'єм системи V і її температура T фіксовані. Тоді мінімальна робота, необхідна для відхилення системи від стану рівноваги, дорівнює

$$R_{\min} = \Delta F_{II},$$

де ΔF_{II} – зміна повної вільної енергії системи. Згідно з (7.13) імовірність такого відхилення в результаті флуктуацій дорівнює

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F_{II}}{kT}\right). \quad (7.59)$$

Зміну вільної енергії тіла, обумовлену флуктуаціями густини, представимо у вигляді

$$\Delta F_{II} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2), \quad (7.60)$$

де φ – друга варіаційна похідна від ΔF_{II} за Δn . Переходячи в (7.60) до компонентів Фур'є і враховуючи (7.57), знаходимо

$$\Delta F_{II} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{q}} \varphi(q) |\Delta n_{\vec{q}}|^2, \quad (7.61)$$

де $\varphi(q)$ – фур'є-компонента функції $\varphi(r)$.

Підставляючи (7.61) у (7.59), одержуємо імовірність флуктуації у вигляді

$$w \sim \exp \left[-\frac{1}{2kTV} \sum_{\vec{q}} \varphi(q) |\Delta n_{\vec{q}}|^2 \right].$$

Звідси видно, що флуктуації різних компонентів Фур'є $\Delta n_{\vec{q}}$ статистично незалежні і є гауссівськими. Згідно з (7.57), кожен квадрат $|\Delta n_{\vec{q}}|^2$ входить у суму (7.61) двічі (з $+\vec{q}$ і $-\vec{q}$), тому розподіл імовірностей флуктуацій $\Delta n_{\vec{q}}$ дається виразом

$$\exp \left[-\frac{1}{kTV} \varphi(q) |\Delta n_{\vec{q}}|^2 \right]. \quad (7.62)$$

Якщо врахувати, що

$$|\Delta n_{\vec{q}}|^2 = (\operatorname{Re} \Delta n_{\vec{q}})^2 + (\operatorname{Im} \Delta n_{\vec{q}})^2$$

– сума квадратів двох незалежних величин, і порівняти формулу (7.62) з (7.5), одержимо дисперсію флуктуючої величини $\Delta n_{\vec{q}}$:

$$\langle |\Delta n_{\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{kTV}{\varphi(q)}. \quad (7.63)$$

Порівнюючи цей вираз з (7.58), знаходимо

$$v(q) = \frac{kT}{\langle n \rangle \varphi(q)} - 1. \quad (7.64)$$

Ця формула дозволяє одержати радіальну функцію розподілу (7.52), якщо відома функція $\varphi(q)$.

Зміну вільної енергії тіла представимо у вигляді інтеграла за об'ємом:

$$\Delta F_{II} = \int d^3r [f(\vec{r}) - \langle f \rangle], \quad (7.65)$$

де $f(\vec{r})$ – флуктуюча густина вільної енергії, $\langle f \rangle$ – її середнє значення. Воно постійне вздовж тіла. При малих флуктуаціях розкладемо $f(\vec{r}) - \langle f \rangle$ в ряд за ступенями відхилення (7.48) густини від середнього значення. Лінійний член розкладу пропорційний $\Delta n(\vec{r})$. При інтегруванні за об'ємом він дає нуль, тому що

$$\int d^3r n(\vec{r}) = \langle n \rangle V.$$

Квадратичний член дорівнює

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_T [\Delta n(\vec{r})]^2, \quad (7.66)$$

де друга похідна від густини вільної енергії обчислюється у стані рівноваги. Оскільки f стосується одиниці об'єму речовини, то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n} \right) = \mu$$

– хімічний потенціал. Отже,

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T.$$

Але при $T = \text{const}$ маємо

$$d\mu = \frac{1}{n} dP.$$

Тому

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T. \quad (7.67)$$

Підставляючи (7.66) з урахуванням (7.67) у (7.65) і переходячи до компонентів Фур'є (7.56), одержуємо

$$\Delta F_{II} = \frac{1}{2n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \frac{1}{V} \sum_{\bar{q}} |\Delta n_{\bar{q}}|^2. \quad (7.68)$$

Порівняння цієї формули з (7.61) дає

$$\varphi(q) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = -\nu^3 \left(\frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_T, \quad (7.69)$$

де $\nu = 1/n$ – питомий об'єм. Компонента Фур'є $\varphi(q)$ у розглянутому наближенні виявилася незалежною від q . Це означає, що у формулі (7.61) виконаний розклад $\varphi(q)$ в ряд за ступенями q і в цьому розкладі залишений головний член $\varphi(0)$ (7.69). Іншими словами, вирази (7.65) і (7.66) дозволяють розглянути лише довгохвильові флуктуації густини. Члени порядку q^2 при розкладі $\varphi(q)$ будуть ураховані нижче. Отримані в цьому підрозділі співвідношення будуть використані в теорії фазових переходів.

7.9. Узагальнена сприйнятливість

Щоб пов'язати флуктуації з дисипацією енергії в системі, розглянемо її реакцію на змінне зовнішнє поле. Гамільтонову функцію системи представимо у вигляді

$$H = H_0 + V, \quad (7.70)$$

де H_0 – гамільтонова функція за відсутності поля, а V враховує взаємодію системи із заданим зовнішнім полем. Нехай V залежить від часу за законом

$$V(t) = -xf(t), \quad (7.71)$$

де x – деяка величина, яка характеризує систему, $f(t)$ – задана функція часу. У квантовій теорії H (7.70) необхідно замінити оператором Гамільтона \hat{H} системи, а x – ермітовим оператором \hat{x} . Наприклад, розглянемо взаємодію системи заряджених частинок із змінним електричним полем $\vec{\mathcal{E}}(t)$. Гамільтоніан взаємодії дорівнює

$$-\hat{P}\vec{\mathcal{E}}(t),$$

де \hat{P} – оператор електричного дипольного моменту системи. Гамільтоніан взаємодії магнетика із змінним магнітним полем $\vec{\mathcal{H}}(t)$ дорівнює

$$-\hat{M}\vec{\mathcal{H}}(t),$$

де \hat{M} – оператор магнітного моменту.

Будемо вважати, що в момент $t = -\infty$ система знаходилася у стані рівноваги, а середнє значення \bar{x} дорівнювало нулю. У цей момент включається зовнішнє поле. Воно виводить систему зі стану рівноваги. З'являється середнє значення $\overline{x(t)}$, індуковане зовнішнім полем. Воно є відгуком системи на зовнішнє поле. Якщо поле слабке, зв'язок між відгуком \bar{x} і причиною f , яка викликає цей відгук, буде лінійним. Ми розглянемо випадок, коли цей зв'язок однорідний. Якщо $f = 0$, відгук \bar{x} відсутній. Крім того, цей зв'язок повинен задовольняти принцип причинності. Причина повинна передувати наслідку. Це означає, що зв'язок між \bar{x} і f повинен бути таким:

$$\overline{x(t)} = \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t-t') f(t'). \quad (7.72)$$

У цьому співвідношенні вважається, що зв'язок \bar{x} з f нелокальний. Значення \bar{x} у момент t визначається значеннями f в усі попередні моменти часу. У наступному підрозділі буде показано, що функція α , яка входить у (7.72), зображується рівноважним середнім типу (7.27). Вона залежить від різниці часів $t - t'$. Принцип причинності вимагає, щоб $\alpha(t < t') = 0$. Переходячи в (7.72) до нової змінної інтегрування $\tau = t - t'$, можемо відгук (7.72) представити так:

$$\bar{x}_t = \int_0^{\infty} d\tau \alpha(\tau) f(t - \tau). \quad (7.73)$$

Величини \bar{x}_t , $\alpha(t)$, $f(t)$, які входять у (7.72), представимо у вигляді інтегралів Фур'є. Тоді з (7.72) випливає, що фур'є-компоненти цих функцій пов'язані співвідношенням

$$\bar{x}_\omega = \alpha(\omega) f_\omega, \quad (7.74)$$

де

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} dt \alpha(t) e^{i\omega t}. \quad (7.75)$$

Ця функція називається узагальненою сприйнятливістю. Оскільки функція $\alpha(t)$ дійсна, з (7.75) одержуємо

$$\alpha^*(\omega) = \alpha(-\omega). \quad (7.76)$$

Величина $\alpha(\omega)$ комплексна:

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega), \quad (7.77)$$

де α' і α'' – дійсна і уявна частини $\alpha(\omega)$. Підставляючи (7.77) у (7.76), одержуємо

$$\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega), \quad \alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega). \quad (7.78)$$

Таким чином, $\alpha'(\omega)$ – парна функція частоти, а $\alpha''(\omega)$ – непарна.

У співвідношенні (7.75) змінна ω дійсна. Однак корисно вийти за межі дійсної осі ω і розглядати аналітичні властивості узагальненої сприйнятливості в комплексній площині частоти. Оскільки $\omega = \omega' + i\omega''$, одержуємо

$$e^{i\omega t} = e^{i\omega' t} e^{-\omega'' t}.$$

Тоді з (7.75) і обмеженості $\alpha(t)$ при $t \geq 0$ випливає, що функція $\alpha(\omega)$ регулярна у верхній напівплощині комплексної частоти. Цей результат є наслідком інтегрування в (7.75) за напіввіссю $t \geq 0$, тобто принципу причинності. У нижній ω -напівплощині вираз (7.75) непридатний, тому що $\alpha(\omega)$ має там особливості. Щоб одержати $\alpha(\omega)$ у нижній напівплощині, необхідно здійснити аналітичне продовження інтеграла (7.75) з області $\text{Im } \omega \geq 0$ в область $\text{Im } \omega < 0$.

З регулярності узагальненої сприйнятливості в області $\text{Im } \omega \geq 0$ (або принципу причинності) випливають важливі співвідношення між функціями $\alpha'(\omega)$ і $\alpha''(\omega)$. Щоб одержати їх, розглянемо функцію

$$\varphi_{\omega}(\omega') = \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega},$$

де ω – фіксована дійсна частота. Ця функція регулярна усередині контуру C у площині ω' , показаного на рис. 7.3.

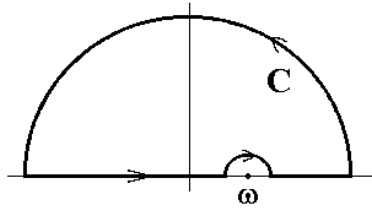


Рис. 7.3. Контур інтегрування в інтегралі (7.79)

У силу теореми Коші інтеграл від цієї функції дорівнює нулю:

$$\oint_C d\omega' \varphi_\omega(\omega') = 0. \quad (7.79)$$

Він залишається рівним нулю й у тому випадку, коли радіус ε малого півкола на рис. 7.3 прямує до нуля, а радіус r великого півкола прямує до нескінченності. Коли $r \rightarrow \infty$, інтеграл за великим півколом онулюється, оскільки $\alpha \rightarrow 0$, тому $\frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega}$ прямує до нуля швидше, ніж $1/\omega'$. Отже, при $\varepsilon \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$ з (7.79) одержуємо

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{\omega - \varepsilon} d\omega' \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} + \int_{\omega + \varepsilon}^{\infty} d\omega' \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} + \int_{C_\varepsilon} d\omega' \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} \right] = 0. \quad (7.80)$$

Тут $\int_{C_\varepsilon} d\omega'$ – інтеграл за малим півколом. У цьому інтегралі покладемо

$$\omega' - \varepsilon = \varepsilon e^{i\varphi}$$

і перейдемо до інтегрування за кутом φ . Тоді з (7.80) випливає

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{i\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (7.81)$$

де $P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'$ – інтеграл у сенсі головного значення. Розділяючи в (7.81) дійсну і уявну частини, одержуємо

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \alpha''(\omega'),$$

(7.82)

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \alpha'(\omega').$$

Ці рівності називаються дисперсійними співвідношеннями. Вони є наслідком принципу причинності. Зокрема, із співвідношень (7.82) можна одержати дійсну частину узагальненої сприйнятливості, якщо відома її уявна частина, і навпаки. Дисперсійні співвідношення (7.82) були отримані вперше Крамерсом і Кронігом у 1927 році. Відзначимо, що вимога $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \alpha(\omega) = 0$ при виводі співвідношень (7.82) не обов'язкова. Якщо $\alpha(\infty) \neq 0$, розрахунки необхідно виконувати для різниці $\alpha(\omega) - \alpha(\infty)$.

Розглянемо реакцію системи на монохроматичне зовнішнє поле, коли

$$f(t) = \operatorname{Re}(f_0 e^{-i\omega t}) = \frac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}).$$

Підставляючи цей вираз у (7.73), одержуємо

$$\bar{x}_t = \frac{1}{2} [\alpha_{\omega} f_0 e^{-i\omega t} + \alpha_{\omega}^* f_0^* e^{i\omega t}].$$

(7.83)

Середнє за ансамблем значення енергії, яка поглинається в системі за одиницю часу, дорівнює

$$-x_t \frac{df}{dt}. \quad (7.84)$$

Ця енергія перетворюється в тепло. Вираз (7.84) необхідно усереднити також за періодом коливань $2\pi/\omega$ зовнішнього поля. Вхідна сюди похідна дорівнює

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{2} \left(-i\omega f_0 e^{-i\omega t} + i\omega f_0^* e^{i\omega t} \right). \quad (7.85)$$

Підставляючи (7.83) і (7.85) у співвідношення (7.84) і виконуючи усереднення за періодом поля, одержуємо

$$Q_\omega = \frac{i\omega}{4} (\alpha_\omega^* - \alpha_\omega) |f_0|^2 = \frac{\omega}{2} \alpha''(\omega) |f_0|^2. \quad (7.86)$$

Дисипація енергії зовнішнього поля в системі визначається уявною частиною узагальненої сприйнятливості. Оскільки $Q_\omega > 0$, величина $\alpha''(\omega)$ позитивна при $\omega > 0$.

7.10. Формула Кубо

Формула (7.72) для відгуку системи на зовнішнє поле може бути отримана з рівняння Ліувілля (1.47). Для цього розглянемо квантову систему, яка знаходиться в момент $t_0 = -\infty$ у стані рівноваги. Її статистичний оператор дорівнює (3.10). У цей момент на систему починає діяти змінне зовнішнє поле. Гамільтоніан системи стає рівним

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (7.87)$$

де \hat{H}_0 – гамільтоніан за відсутності поля, \hat{V} – гамільтоніан взаємодії системи із зовнішнім полем. Запишемо його у вигляді

$$\hat{V}(t) = -\hat{x}f(t), \quad (7.88)$$

де \hat{x} – оператор фізичної величини, яка належить до систе-

ми, $f(t)$ – задана функція часу. Зовнішнє поле викликає відхилення системи від стану рівноваги. Реакція системи на поле полягає в тому, що з'являється відгук $\overline{x_t}$, індукований полем. Згідно з (1.35) середнє значення величини x у момент часу t дорівнює

$$\overline{x_t} = \text{Sp}(\hat{\rho}(t)\hat{x}), \quad (7.89)$$

де $\hat{\rho}(t)$ – нерівноважний статистичний оператор. Він задовольняє рівняння (1.47):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]. \quad (7.90)$$

У початковий момент $t_0 = -\infty$ статоператор дорівнює

$$\hat{\rho}(-\infty) = \hat{\rho}_0,$$

де $\hat{\rho}_0$ – рівноважний статоператор (3.10).

Будемо вважати зовнішнє поле слабким і одержимо реакцію системи $\overline{x_t}$ у лінійному наближенні за цим полем. Для цього покладемо

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1(t), \quad (7.91)$$

де $\hat{\rho}_1(t)$ – додатак до рівноважного статоператора, індукований полем. Підставимо (7.87) і (7.91) у рівняння (7.90) і обмежимося в ньому лінійними членами за полем:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_1(t) = [\hat{H}_0, \hat{\rho}_1(t)] + [\hat{V}(t), \hat{\rho}_0]. \quad (7.92)$$

У початковий момент

$$\hat{\rho}_1(-\infty) = 0. \quad (7.93)$$

Розв'язок цього рівняння будемо шукати у вигляді

$$\hat{\rho}_1(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{g}(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right), \quad (7.94)$$

де $\hat{g}(t)$ – невідома функція. З (7.93) випливає, що вона задовольняє початкову умову

$$\hat{g}(-\infty) = 0. \quad (7.95)$$

Підставляючи (7.94) у рівняння (7.92), одержуємо

$$i\hbar \frac{\partial \hat{g}(t)}{\partial t} = [\hat{V}_H(t), \hat{\rho}_0], \quad (7.96)$$

де

$$\hat{V}_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{V}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right)$$

– оператор (7.88) у представленні Гейзенберга. У (7.96) ураховано

$$\left[\hat{H}_0, \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \right] = 0.$$

Розв'язок рівняння (7.96) з урахуванням початкової умови (7.95) такий:

$$\hat{g}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t'\right) [\hat{V}(t'), \hat{\rho}_0] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t'\right).$$

Підставляючи цей вираз у (7.94), одержуємо додаток до статоператора $\hat{\rho}_0$ у лінійному наближенні за зовнішнім полем:

$$\hat{\rho}_1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t-t')\right) [\hat{V}(t'), \hat{\rho}_0] \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t-t')\right).$$

Ми припускаємо, що за відсутності поля відгук системи (7.89) дорівнює нулю:

$$\text{Sp}(\hat{\rho}_0 \hat{x}) = 0.$$

Тоді в лінійному наближенні за полем з формули (7.89) одержуємо

$$\bar{x}_t = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \text{Sp} \left\{ \hat{\rho}_0 [\hat{x}_H(t-t'), \hat{x}_H(0)] \right\} f(t'), \quad (7.97)$$

де

$$\hat{x}_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{x} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right)$$

– оператор величини x у представленні Гейзенберга. При виводі формули (7.97) ми врахували вираз (7.88) і циклічну інваріантність сліду. Відомо, що під знаком Sp оператори можна циклічно переставляти.

Порівнюючи формулу (7.97) з (7.72), знаходимо

$$\alpha(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \left\{ \hat{\rho}_0 [\hat{x}_H(t), \hat{x}_H(0)] \right\}. \quad (7.98)$$

Фур'є-компонента (7.75) цієї функції дорівнює

$$\alpha(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Sp} \left\{ \hat{\rho}_0 [\hat{x}_H(t), \hat{x}_H(0)] \right\}. \quad (7.99)$$

Цей вираз для узагальненої сприйнятливості називається формулою Кубо (1956). Вона пов'язує сприйнятливість із рівноважною характеристикою системи – компонентою Фур'є функції

$$-\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \text{Sp} \left\{ \hat{\rho}_0 [\hat{x}_H(t), \hat{x}_H(0)] \right\}, \quad (7.100)$$

яка називається двохчасовою запізнювальною функцією Гріна. Такі функції будуть розглядатися в розділі 11.

7.11. Флуктуаційно-дисипативна теорема

У підрозділі 7.7 згадувався зв'язок між флуктуаційними характеристиками системи і величиною дисипації енергії в ній. Цей зв'язок може бути отриманий у загальному вигляді. Щоб переконатися в цьому, розглянемо квантову систему і позначимо через $\hat{x}(t)$ ермітовий оператор, який відповідає флуктуючій величині $x(t)$. Він залежить від часу за законом

$$\hat{x}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \hat{x} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right), \quad (7.101)$$

де \hat{H} – оператор Гамільтона системи. Ця формула пов'язує незалежний від часу оператор \hat{x} у представленні Шредингера з гейзенбергівським оператором $\hat{x}(t)$. Характеристикою випадкового процесу $x(t)$ є кореляційна функція, яка у квантовому випадку визначається співвідношенням

$$C(t_1, t_2) = \frac{1}{2} \langle \hat{x}(t_1) \hat{x}(t_2) + \hat{x}(t_2) \hat{x}(t_1) \rangle. \quad (7.102)$$

Кутовими дужками позначене усереднення за ансамблем, а антикомутатор використано для того, щоб оператор, який усереднюється, був ермітовим. Ермітовість забезпечує дійсність функції (7.102).

Випадковий процес $x(t)$ будемо вважати стаціонарним. Тоді функція (7.102) залежить від різниці $t_1 - t_2$. Умова стаціонарності (7.34) тепер виглядає так:

$$\frac{1}{2} \langle \hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega \rangle = 2\pi C(\omega) \delta(\omega + \omega'). \quad (7.103)$$

Тут \hat{x}_ω і $C(\omega)$ – часові компоненти Фур'є функцій (7.101) і (7.102).

Одержимо матрицю, яка відповідає оператору \hat{x}_ω . Для цього в просторі станів системи введемо базис $\{|n\rangle\}$ – стаціонарні стани гамільтоніана \hat{H} :

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle,$$

де E_n – енергія системи у стані n . Матричні елементи оператора (7.101) у цьому базисі дорівнюють

$$\langle n'|\hat{x}(t)|n\rangle = e^{i\omega_{n'n}t} x_{n'n}, \quad (7.104)$$

де

$$\omega_{n'n} = \frac{1}{\hbar}(E_{n'} - E_n)$$

– частоти переходів між рівнями n і n' . Квантово-механічне середнє значення оператора в лівій частині рівності (7.103) у n -му стаціонарному стані дорівнює діагональному матричному елементу:

$$\frac{1}{2}\langle n|\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega|n\rangle = \frac{1}{2}\sum_{n'}(x_{nn'}^\omega x_{n'n}^{\omega'} + x_{nn'}^{\omega'} x_{n'n}^\omega). \quad (7.105)$$

Тут ми скористалися правилом перемноження матриць. Із формули (7.104) видно, що вхідні сюди матриці дорівнюють

$$x_{n'n}^\omega = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle n'|\hat{x}(t)|n\rangle = x_{n'n} 2\pi\delta(\omega + \omega_{n'n}).$$

Тоді середнє (7.105) стає рівним

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\langle n|\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega|n\rangle &= 2\pi^2 \sum_{n'} |x_{nn'}|^2 \times \\ &\times \left[\delta(\omega + \omega_{nn'}) \delta(\omega' + \omega_{n'n}) + \delta(\omega' + \omega_{nn'}) \delta(\omega + \omega_{n'n}) \right], \end{aligned} \quad (7.106)$$

де врахована ермітовість матриці $x_{nm'}$:

$$x_{nm'} = x_{n'n}^*$$

Використовуючи властивості δ -функції, перепишемо рівність (7.106) у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle n | \hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega | n \rangle &= 2\pi^2 \delta(\omega + \omega') \sum_{n'} |x_{nm'}|^2 \times \\ &\times \left[\delta(\omega + \omega_{nm'}) + \delta(\omega + \omega_{n'n}) \right]. \end{aligned} \quad (7.107)$$

Ми припускаємо, що рівноважна система знаходиться в термостаті й обмінюється з ним лише енергією. Тоді її статистичний оператор (3.10) дорівнює

$$\hat{\rho} = \exp\left(\frac{F - \hat{H}}{kT}\right),$$

де F – вільна енергія. З формули (1.35) випливає, що статистичне середнє в лівій частині рівності (7.103) дорівнює

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_n \rho_n \langle n | \hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega | n \rangle &= 2\pi^2 \delta(\omega + \omega') \sum_{nm'} \rho_n |x_{nm'}|^2 \times \\ &\times \left[\delta(\omega + \omega_{nm'}) + \delta(\omega + \omega_{n'n}) \right], \end{aligned}$$

де ρ_n – функція розподілу (3.13). Підставляючи цей вираз у формулу (7.103), одержуємо

$$C(\omega) = \pi \sum_{nm'} \rho_n |x_{nm'}|^2 \left[\delta(\omega + \omega_{nm'}) + \delta(\omega + \omega_{n'n}) \right].$$

Якщо переозначити індекси підсумовування $n \leftrightarrow n'$ у другому доданку, цю формулу можна представити у вигляді

$$C(\omega) = \pi \left[1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \sum_{nm'} \rho_n |x_{nm'}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm'}). \quad (7.108)$$

Повернемося до реакції системи на слабе монохроматичне зовнішнє поле частоти ω , розглянутій у підрозділі 7.9. Під впливом цього поля в системі відбуваються квантові переходи між стаціонарними станами. З квантової механіки відомо, що імовірність переходу системи із стану n до стану n' за одиницю часу дорівнює

$$w_{n'n} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |f_0|^2 |x_{nn'}|^2 \left[\delta(\omega + \omega_{n'n}) + \delta(\omega + \omega_{nn'}) \right]. \quad (7.109)$$

При кожному переході система випромінює або поглинає квант енергії $\hbar\omega$. Перший доданок у правій частині (7.109) обумовлений випромінюванням, а другий – поглинанням кванта. Енергія, яка поглинається системою за одиницю часу при переходах із стану n , дорівнює

$$\sum_{n'} \hbar \omega_{n'n} w_{n'n}.$$

Усреднюючи цю величину з гіббсівською функцією розподілу (3.13), одержуємо для потужності, яка поглинається, вираз

$$Q_\omega = \frac{\pi\omega}{2\hbar} |f_0|^2 \sum_{nn'} \rho_n |x_{nn'}|^2 \left[\delta(\omega + \omega_{nn'}) - \delta(\omega + \omega_{n'n}) \right].$$

З огляду на (7.86), представляємо уявну частину узагальненої сприйнятливості у вигляді

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{nn'} \rho_n |x_{nn'}|^2 \left[\delta(\omega + \omega_{nn'}) - \delta(\omega + \omega_{n'n}) \right].$$

Переозначаючи індекси підсумовування $n \leftrightarrow n'$ у другому доданку цієї формули, знаходимо

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \sum_{nn'} \rho_n |x_{nn'}|^2 \delta(\omega + \omega_{nn'}). \quad (7.110)$$

Порівняння формул (7.108) і (7.110) дає

$$C(\omega) = \hbar \alpha''(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT} = 2\hbar \alpha''(\omega) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \right]. \quad (7.111)$$

Ця формула становить зміст флуктуаційно-дисипативної теореми, доведеної Калленом і Вельтоном у 1951 році. Вона пов'язує компоненту Фур'є $C(\omega)$ кореляційної функції (7.102), зібраної на операторах флуктуючої величини $x(t)$, з дисипативними властивостями системи. Дисипована в системі енергія (7.86) визначається уявною частиною узагальненої сприйнятливості.

У класичному граничному випадку $\hbar \omega \ll kT$ формула (7.111) виглядає так:

$$C(\omega) = \frac{2kT}{\omega} \alpha''(\omega). \quad (7.112)$$

Якщо нерівність $\hbar \omega \ll kT$ справедлива при всіх істотних частотах, то з формул (7.102) і (7.112) при $t_1 = t_2$ одержуємо

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{2kT}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha''(\omega). \quad (7.113)$$

Тут ми скористалися непарністю функції $\alpha''(\omega)$. З іншого боку, з дисперсійних співвідношень (7.82) і (7.78) випливає

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \alpha''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad \alpha''(0) = 0.$$

Звідси видно, що

$$\alpha'(0) = \alpha(0) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'} \alpha''(\omega').$$

Порівнюючи цю формулу з (7.113), знаходимо середню квадратичну флуктуацію величини x :

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = kT\alpha(0).$$

Розглянута тут флуктуаційно-дисипативна теорема має безліч застосувань. Одне з них буде розглянуто в наступному підрозділі.

7.12. Формула Найквіста

Використаємо флуктуаційно-дисипативну теорему для вивчення теплових флуктуацій електричного струму в лінійному контурі з омичним опором R , котушкою з індуктивністю L і конденсатором ємності C . Будемо вважати, що розміри ланцюга малі у порівнянні з довжиною хвилі $\lambda \sim c/\omega$ електромагнітних коливань у контурі. Тут ω – частота коливань, c – швидкість світла. Тоді струм I у ланцюзі буде залежати лише від часу. Залежність $I(t)$ – окремий приклад випадкового процесу $x(t)$, розглянутого в підрозділі 7.6. За відсутності зовнішньої електрорушійної сили середнє значення флуктуючого струму дорівнює нулю. Відмінне від нуля значення \bar{I} з'являється лише за наявності зовнішньої ЕРС ε у контурі. При малій величині ε струм \bar{I} пропорційний ε . Коефіцієнтом пропорційності є узагальнена сприйнятливність α , введена у підрозділі 7.9. Щоб з'ясувати її зміст, врахуємо вираз $\bar{I}\varepsilon$ для дисипації енергії в контурі за одиницю часу. У загальній теорії,

викладеній в підрозділі 7.9, ця величина дорівнює $-\bar{x} \frac{df}{dt}$.

Ототожнюючи \bar{I} з \bar{x} , ми бачимо, що $\frac{df}{dt} = -\varepsilon$.

Переходячи до часових компонентів Фур'є, одержуємо $\varepsilon_\omega = i\omega f_\omega$.

Відповідно до узагальненого закону Ома

$$\varepsilon_\omega = Z_\omega \bar{I}_\omega,$$

де

$$Z_\omega = R + i \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)$$

– комплексний опір (імпеданс) ланцюга. У результаті маємо

$$\bar{I}_\omega = \frac{\varepsilon_\omega}{Z_\omega} = \frac{i\omega f_\omega}{Z_\omega}.$$

Порівнюючи цей вираз з означенням (7.74) узагальненої сприйнятливості, знаходимо

$$\alpha(\omega) = \frac{i\omega}{Z_\omega}.$$

З флуктуаційно-дисипативної теореми (7.111) випливає вираз для компоненти Фур'є $\langle I^2 \rangle_\omega$ кореляційної функції

$\langle I(t)I(0) \rangle$:

$$\langle I^2 \rangle_\omega = \hbar c \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \text{Im} \alpha(\omega).$$

Оскільки

$$\text{Im} \alpha(\omega) = \frac{\omega R}{|Z_\omega|^2},$$

маємо

$$\langle I^2 \rangle_{\omega} = \frac{\hbar \omega R}{|Z_{\omega}|^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}. \quad (7.114)$$

Ця формула дає частотний спектр флуктуацій струму в контурі. Вона отримана Найквістом у 1928 році. У класичному випадку $\hbar \omega \ll kT$ з (7.114) випливає

$$\langle I^2 \rangle_{\omega} = \frac{2kTR}{R^2 + X^2}, \quad (7.115)$$

де

$$X = \omega L - \frac{1}{\omega C}$$

– реактивний опір ланцюга. Вирази (7.114) і (7.115) як функції частоти мають максимуми на частоті

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

власних коливань у контурі.

РОЗДІЛ 8. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

8.1. Умови рівноваги фаз

Відомо, що речовина може знаходитися в різних станах – газоподібному, рідкому, твердому. Ці стани називаються фазами речовини. Фази – однорідні частини системи, які можуть співіснувати у рівновазі, стикаючись по поверхнях розділу.

Розглянемо фази 1 і 2 чистої речовини, які знаходяться у рівновазі одна з одною. Умови рівноваги двох фаз такі ж, як і будь-яких інших тіл. Вони знайдені у підрозділах 2.1, 2.11. У рівновазі однакові температури фаз, тиски у фазах, їх хімічні потенціали:

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (8.1)$$

Індексми 1 і 2 відзначені величини, які стосуються фаз 1 і 2.

Нехай T і P – загальні температура і тиск двох фаз у рівновазі. Тоді з (8.1) одержуємо

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T). \quad (8.2)$$

Розв'язуючи це рівняння відносно P , знаходимо $P = P(T)$ – криву рівноваги фаз на площині $T - P$ (рис. 8.1).



Рис. 8.1. Крива рівноваги фаз

Точкам на кривій відповідають стани (T, P) , при яких дві фази знаходяться у рівновазі. Точкам поза кривою відпові-

дають однофазні стани речовини. Рівняння (8.2) можна розв'язати відносно T . Тоді ми одержимо $T = T(P)$ – залежність температури фазового переходу від тиску.

У координатах $\nu - T$ (ν – об'єм, який приходить на одну частинку) крива рівноваги фаз виглядає так, як показано на рис. 8.2.

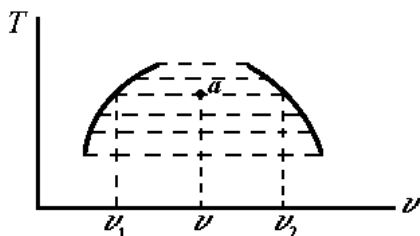


Рис. 8.2. Діаграма станів двофазної системи

Справа в тому, що питомі об'єми ν_1 і ν_2 фаз різні. Тому точці $a(\nu, T)$ у заштрихованій області на рис. 8.2 відповідають дві фази у рівновазі. Питомий об'єм однієї фази дорівнює ν_1 , а іншої – ν_2 . Точкам поза заштрихованою областю відповідають однофазні стани.

У стані $a(\nu, T)$ числа частинок у фазах 1 і 2, N_1 і N_2 можуть бути знайдені за допомогою правила важеля. Повний об'єм обох фаз 1 і 2 дорівнює $V = V_1 + V_2$. Повне число частинок у них $N = N_1 + N_2$. Записуючи $V = \nu N$, $V_i = \nu_i N_i$ ($i = 1, 2$), знаходимо

$$\nu N = \nu_1 N_1 + \nu_2 N_2. \quad (8.3)$$

Якщо концентрацію частинок у першій фазі позначити $x = N_1/N$, то з (8.3) випливає

$$\nu = x\nu_1 + (1-x)\nu_2,$$

де $1-x = N_2/N$ – концентрація частинок у фазі 2. Звідси знаходимо

$$x = \frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2 - \nu_1}, \quad 1-x = \frac{\nu - \nu_1}{\nu_2 - \nu_1}.$$

Відношення концентрацій дається правилом важеля:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{\nu_2 - \nu}{\nu - \nu_1}. \quad (8.4)$$

На лівій границі заштрихованої області ($\nu = \nu_1$) $x=1$, а на правій ($\nu = \nu_2$) $x=0$.

При нагріванні двофазної системи частинки з однієї фази переходять в іншу. Поки фази співіснують у рівновазі, величини T і P незмінні. Отже, кількість теплоти, необхідної для перетворення фази 1 у фазу 2, дорівнює $W_2 - W_1$, де W_1 і W_2 – теплові функції фаз 1 і 2. Ця теплота називається теплою переходу. У розрахунку на одну частинку вона дорівнює $q = w_2 - w_1$, де $w = W/N$ – питома теплова функція. З умови рівноваги (8.2) і формули (2.40) випливає, що питома теплота переходу дорівнює

$$q = T(s_2 - s_1), \quad (8.5)$$

де T – температура переходу, а s_1 і s_2 – питомі ентропії фаз 1 і 2. Величина q вважається позитивною, якщо при переході з першої фази в другу тепло поглинається, і негативною, якщо воно виділяється.

З нерівностей

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \nu > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \nu}{\partial P}\right)_T < 0$$

впливає, що криві залежності хімічного потенціалу кожної фази від тиску при постійній температурі мають вигляд на рис. 8.3 (а).

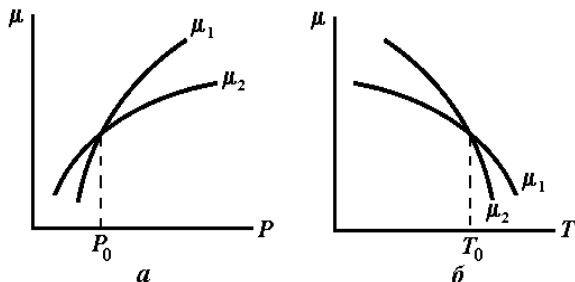


Рис. 8.3. Залежність хімічного потенціалу від тиску (а) і від температури (б)

Тут P_0 – тиск, при якому фази 1 і 2 знаходяться у рівновазі. У підрозділі 2.7 показано, що при фіксованих P і T у рівновазі мінімальний потенціал Гіббса системи. Отже, при $P < P_0$ стійка перша фаза, а при $P > P_0$ – друга. З рис. 8.3 (а) видно, як система реагує на збільшення тиску при постійній температурі. При переході через точку P_0 фаза з великим питомим об'ємом ν_1 перетворюється у фазу з меншим об'ємом ν_2 . Наприклад, при ізотермічному стисканні газу в точці P_0 з'являється перша порція рідини. Це приводить до зменшення тиску. Така поведінка – наслідок принципу Ле-Шательє. Система прагне зменшити результат зовнішнього впливу.

З нерівностей

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T} < 0$$

впливає, що криві $\mu(T)$ для фаз 1 і 2 при $P = \text{const}$ вигля-

дають так, як на рис. 8.3 (б). Через T_0 ми позначили температуру переходу. Якщо $T < T_0$, стійка перша фаза, а при $T > T_0$ – друга. У процесі нагрівання системи фаза 1 перетворюється у фазу 2. З рис. 8.3 (б) видно, що $s_2 > s_1$. Отже, при переході $1 \rightarrow 2$ теплота (8.5) поглинається. Система знову поводить відповідно до принципу Ле-Шательє.

Якщо три фази 1, 2, 3 речовини знаходяться у рівновазі, умови рівноваги мають вигляд:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T), \quad (8.6)$$

де P і T – однакові у всіх фазах тиск і температура. З двох рівнянь (8.6) ми знаходимо цілком визначені значення (T, P) . Таким чином, на діаграмі $T - P$ рівновазі трьох фаз відповідає точка. Її називають потрійною точкою. Співіснування чотирьох і більшого числа фаз чистої речовини в рівновазі неможливе. На рис. 8.4 показані області поблизу потрійної точки на площинах $T - P$ і $v - T$. У заштрихованих областях знаходяться у рівновазі дві фази: 1 і 3, 1 і 2, 2 і 3. Лінія abc відповідає температурі потрійної точки. Питомі об'єми фаз при цій температурі дорівнюють v_1, v_2, v_3 .

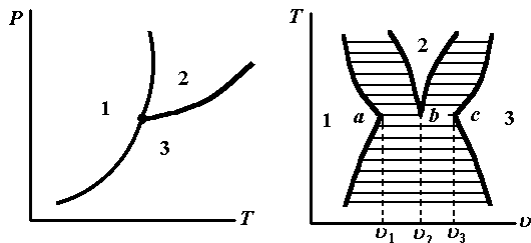


Рис. 8.4. Діаграма станів поблизу потрійної точки

8.2. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса

Тангенс кута нахилу дотичної до кривої рівноваги фаз на рис. 8.1 можна виразити через термодинамічні величини. Для цього продиференціюємо рівняння (8.2) за температурою уздовж кривої рівноваги фаз:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}.$$

З огляду на співвідношення (2.89), знаходимо звідси

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\nu_2 - \nu_1}.$$

Виражаючи вхідний сюди стрибок ентропії через теплоту переходу (8.5), одержуємо рівняння Клапейрона – Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\nu_2 - \nu_1)}. \quad (8.7)$$

З цього рівняння видно, що коли при переході фази 1 у фазу 2 теплота поглинається ($q > 0$), то знак похідної (8.7) визначається знаком різниці $\nu_2 - \nu_1$ питомих об'ємів фаз. При випаровуванні рідини або твердого тіла $q > 0$ і $\nu_2 > \nu_1$, тому похідна dP/dT на кривій рівноваги цих фаз позитивна. Якщо ж йдеться про плавлення твердого тіла, то dP/dT може мати обидва знаки. Відомо, що існує діапазон температур, у якому $dP/dT < 0$ у води, чавуну, вісмуту та інших речовин.

Щоб проінтегрувати рівняння (8.7), необхідно знати залежність правої частини від температури. Застосуємо це рівняння до рівноваги конденсованої 1 і газоподібної 2 фаз.

Оскільки $\nu_2 \gg \nu_1$, можемо в (8.7) опустити ν_1 . Будемо вважати, що газ задовольняє рівняння стану (4.15). Тоді

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{kT^2}.$$

Інтегруючи це рівняння, одержуємо

$$\ln P = \int dT \frac{q}{kT^2} + \text{const.}$$

Якщо знехтувати залежністю теплоти переходу від температури, звідси випливає

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right),$$

де P_0 – тиск при $T = \infty$.

8.3. Переходи газ–рідина

Розглянемо рівновагу рідкої і газоподібної фаз більш докладно. Природно використати для опису фазового переходу газу в рідину рівняння Ван-дер-Ваальса (6.33). Елементарний аналіз цього рівняння показує, що ізотерми газу Ван-дер-Ваальса мають вигляд, показаний на рис. 8.5.

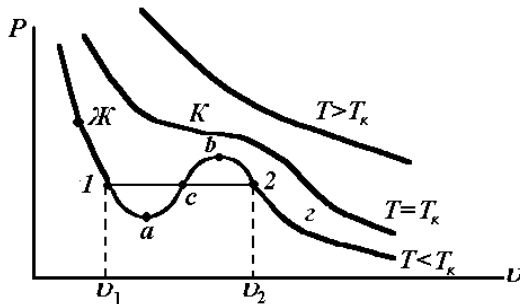


Рис. 8.5. Ізотерми Ван-дер-Ваальса

Існує деяка критична температура T_k , при якій у точці $K(v_k, P_k)$ похідні $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$ і $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T$ онулюються. Ця точка називається критичною. Більш докладно вона буде розглянута в наступному підрозділі. При $T > T_k$ ізотерми Ван-дер-Ваальса схожі на ізотерми ідеального газу. Якщо ж $T < T_k$, на ізотермі існує висхідна ділянка ab , на якій порушується термодинамічна нерівність (2.73). Однорідний стан речовини на цій ділянці нестійкий, відбувається розшарування системи на фази. При малих v і великих P стійка рідка фаза, а при великих v і малих P – газоподібна.

Якщо ми спробуємо при $T < T_k$ ізотермічно перевести рідину із стану $ж$ в газоподібний стан z , то рівноважне фазове перетворення буде відбуватися шляхом $ж12z$ на рис. 8.5. Ділянка $1c2$ існує тому, що питомий об'єм зазнає стрибка при фазовому переході, а температура і тиск у процесі переходу не змінюються. У точці 1 з'являється перша порція пари. На горизонтальній ділянці 1–2 пара знаходиться у рівновазі з рідиною. (Така пара називається насиченою.) У точці 2 рідина цілком перетворюється в пару. Щоб знайти положення горизонталі 1–2, необхідно використовувати правило площин Максвелла. Одержимо його.

Робота, яку виконує система, розширюючись ізотермічно, дорівнює площі під ділянкою ізотерми між точками v_1 і v_2 на рис. 8.5. Тут v_1 – питомий об'єм рідини, а v_2 – газу. З іншого боку, робота при ізотермічному розширенні дорівнює зменшенню вільної енергії системи (див. підрозділ 2.3):

$$\int_{v_1}^{v_2} dvP(v) = f_1 - f_2, \quad (8.8)$$

де f_1 і f_2 – питомі вільні енергії рідкої і газоподібної фаз. З умови рівноваги фаз (8.2) і формули (2.40) випливає, що

$$f_1 - f_2 = P(\nu_2 - \nu_1), \quad (8.9)$$

де P – ордината горизонтальної ділянки 1–2. Вираз (8.9) дорівнює площі прямокутника $\nu_1 12\nu_2$ на рис. 8.5. З рівності площин (8.8) і (8.9) випливає, що горизонталь 1–2 на рис. 8.5 проходить так, щоб площі усередині замкнутих кривих $1ac1$ і $2bc2$ були однаковими.

Досвід показує, що ізотерми реальної системи газ–рідина мають вигляд, подібний зображеній лінії $ж12г$ на рис. 8.6.

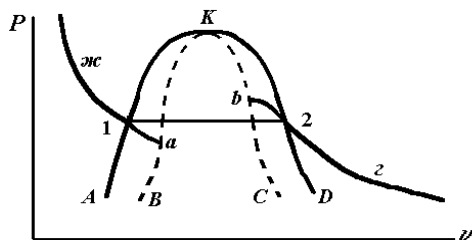


Рис. 8.6. Діаграма станів системи газ–рідина

Суцільна ковпакоподібна крива проходить через кінці горизонталей 1–2 на різних ізотермах, а штрихова лінія – геометричне місце точок, у яких $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$. На ділянках

$1a$ і $2b$ система знаходиться у метастабільних станах. Вони зображуються точками між суцільною AKD і штриховою BKC лініями. Стани між кривими AK і BK стосуються перегрітої рідини, а між кривими CK і DK – переохолодженої пари.

У цих станах система може бути однофазною. Її термодинамічний потенціал при цьому має мінімум, однак його значення в мінімумі перевищує мінімальні значення на ділянках $ж1$ і $г2$.

8.4. Критична точка

Площини $T-P$, $v-T$ на рис. 8.1, 8.2, 8.4 із зображеними на них кривими рівноваги фаз називаються діаграмами станів системи. Криві рівноваги двох фаз можуть закінчуватися на одному кінці або на другому, можуть перетинатися з кривими рівноваги інших фаз, прямувати до нескінченності. Д. І. Менделєєв (1860) помітив, що крива рівноваги рідини і газу має точку закінчення K (рис. 8.7).

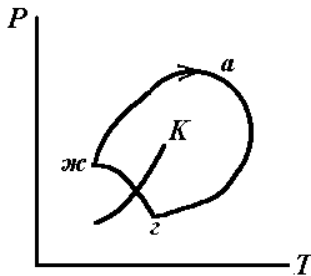


Рис. 8.7. Діаграма станів поблизу критичної точки

Вона називається критичною точкою. На рис. 8.6 критична точка збігається з вершиною K ковпакоподібних кривих.

Перехід рідини із стану $жс$ на рис. 8.7 у газоподібний стан $г$ може бути здійснений двома різними шляхами. Один шлях перетинає криву рівноваги фаз, а інший іде в обхід точки K . У першому випадку в момент перетину кривої рівноваги настає розшарування на дві фази, які стикаються по поверхні розділу. В другому випадку, на шляху $жаг$, розшарування на фази не відбувається. Рідина безперервно переходить у газоподібний стан. Відомо, що критична точка існує лише на кривій рівноваги фаз однакової симетрії. Тому криві рівноваги фаз із різною симетрією або ідуть на нескінченність, або закінчуються, перетинаючися з кривими рівноваги інших фаз.

У попередньому підрозділі відзначалося, що існування

критичної точки впливає з рівняння Ван-дер-Ваальса. Це точка перегину K на ізотермі $T = T_K$ на рис. 8.5 з горизонтальною дотичною у цій точці. Координати T_K, V_K, P_K критичної точки можна знайти з рівнянь

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2NkT}{(V - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V^4} = 0.$$

Розв'язок цих рівнянь такий:

$$T_K = \frac{8a}{27kb}, \quad V_K = 3bN, \quad P_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (8.10)$$

Доцільно ввести безрозмірні параметри

$$T' = \frac{T}{T_K}, \quad V' = \frac{V}{V_K}, \quad P' = \frac{P}{P_K}. \quad (8.11)$$

Переходячи до цих змінних, запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2} \right) (3V' - 1) = 8T'. \quad (8.12)$$

У цих змінних рівняння Ван-дер-Ваальса однакове для всіх систем, якщо тільки його можна до них застосувати.

Із рівняння (8.12) випливає, що коли дві з трьох величин T', V', P' для двох систем збігаються, то в цих системах однакова і третя величина. Це твердження називається законом відповідних станів. Виявляється, що цей закон має більш широку область застосування, ніж рівняння Ван-дер-Ваальса.

8.5. Властивості речовини поблизу критичної точки

Використовуючи рівняння Ван-дер-Ваальса, розглянемо поведінку деяких термодинамічних величин поблизу критичної точки. Введемо відносні відхилення температури, об'єму і тиску від їх значень у критичній точці:

$$t = T' - 1, \quad \omega = V' - 1, \quad \Pi = P' - 1. \quad (8.13)$$

У цих змінних рівняння (8.12) набуває вигляду

$$1 + \Pi = \frac{8(1+t)}{3(1+\omega) - 1} - \frac{3}{(1+\omega)^2}. \quad (8.14)$$

Обмежуючись вивченням станів речовини поблизу критичної точки, вважаємо, що

$$|t| \ll 1, \quad |\omega| \ll 1, \quad |\Pi| \ll 1.$$

Тоді, виконуючи розклад рівняння (8.14) за цими малими величинами, одержуємо

$$\Pi = 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3. \quad (8.15)$$

Звідси видно, що рівняння критичної ізотерми ($t = 0$) поблизу критичної точки має такий вигляд:

$$\Pi = -\frac{3}{2}\omega^3. \quad (8.16)$$

Нехай $t < 0$ ($T < T_k$). Тоді правило площин Максвелла дає

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \left(4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 \right) = 4t(\omega_2 - \omega_1) - 3t(\omega_2^2 - \omega_1^2) - \frac{3}{8}(\omega_2^4 - \omega_1^4) = n(\omega_2 - \omega_1),$$

де ω_1 і ω_2 відносяться до рідкої і газоподібної фаз, а Π –

тиск, який відповідає горизонталі 1–2 на рис. 8.5. Величини ω_1 і ω_2 знаходимо з двох рівнянь:

$$4t - 6t\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3 = 4t - 6t\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3,$$

$$4t - 6t\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3 = 4t - 3t(\omega_1 + \omega_2) - \frac{3}{8}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2).$$

Розв'язок цієї системи має вигляд

$$\omega_2 = -\omega_1 = 2\sqrt{-t}.$$

Різниця питомих об'ємів газу і рідини $\omega_2 - \omega_1$ називається параметром порядку. Він дорівнює

$$\eta = \omega_2 - \omega_1 = 4\sqrt{-t}. \quad (8.17)$$

При $t > 0$ різниця фаз зникає, параметр порядку стає рівним нулю. На рис. 8.8 показана залежність параметра порядку від температури поблизу критичної точки.

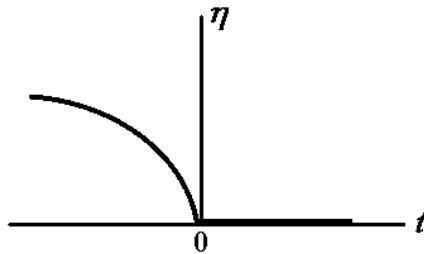


Рис. 8.8. Залежність параметра порядку від температури

Ізотермічна стисливість (2.53) поблизу критичної точки дорівнює

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{P_\kappa} \frac{1}{\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \omega} \right)_t} = \frac{1}{P_\kappa \left(6t + \frac{9}{2}\omega^2 \right)}. \quad (8.18)$$

Будемо наближатися до критичної точки K на рис. 8.5

зверху уздовж критичної ізохори $\omega = 0$. При підході знизу ($t \rightarrow -0$) рідина знаходиться у рівновазі із своєю насиченою парою. При цьому

$$\omega = 2\sqrt{-t}. \quad (8.19)$$

Тоді з (8.18) одержуємо

$$K_T = \begin{cases} \frac{1}{6P_\kappa t}, & t > 0, \\ \frac{1}{12P_\kappa (-t)}, & t < 0. \end{cases} \quad (8.20)$$

Графік цієї функції показаний на рис. 8.9.

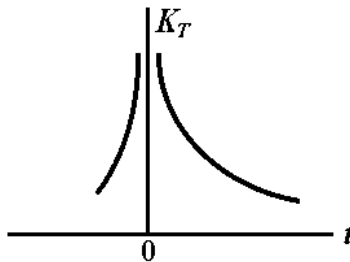


Рис. 8.9. Температурна залежність стисливості в околі критичної точки

Нескінченне значення стисливості у критичній точці свідчить про зростання флуктуацій густини при наближенні до цієї точки. Це видно з формули (7.19) для дисперсії об'єму. Флуктуації густини поблизу критичної точки будуть розглянуті в наступному підрозділі. Щоб одержати теплоємність C_V (2.25) поблизу критичної точки, необхідно скористатися виразом для внутрішньої енергії газу Ван-дер-Ваальса, отриманим у підрозділі 6.3. У розрахунку на частинку внутрішня енергія дорівнює

$$e = e_0 - \frac{a}{\nu}, \quad (8.21)$$

де e_0 – питома внутрішня енергія ідеального газу. З (8.21) випливає, що при $t > 0$ теплоємність збігається з теплоємністю ідеального газу $c_V^{(0)}$. Якщо ж $t < 0$, необхідно врахувати двофазний стан речовини. Внутрішню енергію запишемо у вигляді

$$e = e_0 - x \frac{a}{\nu_2} - (1-x) \frac{a}{\nu_1}, \quad (8.22)$$

де x – концентрація фази 2. Вибираючи $\nu = \nu_\kappa$, із правила важеля (8.4) одержуємо $x = \frac{1}{2}$. Тоді формула (8.22) дає

$$e = e_0 - \frac{a}{\nu_\kappa (1 - \omega_2^2)}.$$

Диференціюючи цей вираз за температурою уздовж кривої рівноваги фаз (8.19), знаходимо

$$c_V = c_V^{(0)} + \frac{4a}{\nu_\kappa T_\kappa}.$$

З урахуванням (8.10) остаточно одержуємо

$$c_V = \begin{cases} c_V^{(0)} + \frac{9}{2}k, & t < 0, \\ c_V^{(0)}, & t > 0. \end{cases} \quad (8.23)$$

При переході через критичну точку теплоємність (8.23) у розрахунку на частинку зазнає стрибка, рівного $\frac{9}{2}k$ (рис. 8.10).

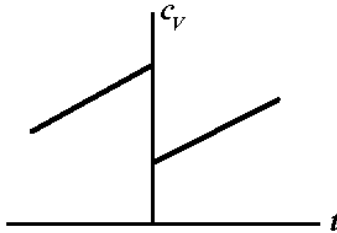


Рис. 8.10. Стрибок теплоємності

Теплоємність c_p може бути отримана з формули (2.52). Використовуючи рівняння (8.15), знаходимо

$$c_p = \begin{cases} \frac{k}{2(-t)}, & t < 0, \\ \frac{k}{t}, & t > 0. \end{cases} \quad (8.24)$$

Залежність c_p від температури нагадує поведінку K_T на рис. 8.9.

8.6. Флуктуації густини поблизу критичної точки

З формули (7.68) випливає, що зміна вільної енергії тіла, обумовлена малими флуктуаціями, стає рівною нулю у критичній точці. Цей результат є наслідком формули (7.65), у якій при розкладі $f - \langle f \rangle$ врахований лише член порядку $(\Delta n)^2$. Такий розклад стосується однорідного середовища. У неоднорідному ж тілі, яким воно є за наявності флуктуацій, важливі не тільки ступені флуктуації Δn , але і її градієнти. У випадку довгохвильових флуктуацій можна обмежитися доданками з градієнтами низького порядку. В ізотропному тілі основну роль відіграє доданок

$$g \left[\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Delta n(\vec{r}) \right]^2 \quad (8.25)$$

у розкладі $f - \langle f \rangle$. Тут g – константа, яка не залежить від \vec{r} . Нижче ми побачимо, що вона повинна бути позитивною.

Враховуючи (7.66) і (8.25) у розкладі (7.65), одержуємо

$$\Delta F_{II} = \int d^3r \left\{ \frac{1}{2n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T [\Delta n(\vec{r})]^2 + g \left[\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Delta n(\vec{r}) \right]^2 \right\}. \quad (8.26)$$

Теорія флуктуацій поблизу критичної точки, заснована на такому представленні ΔF_{II} , розвинута Орнштейном і Церніке в 1917 році. Нагадаємо, що множники при Δn та $\frac{\partial(\Delta n)}{\partial \vec{r}}$ обчислюються у стані рівноваги. Використовуючи фур'є-розклад (7.55), представимо вираз (8.26) у вигляді (7.61), де

$$\varphi(q) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T + 2gq^2 = -\nu^3 \left(\frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_T + 2gq^2, \quad (8.27)$$

$\nu = 1/n$. Поблизу критичної точки ν в цій формулі можна замінити на ν_κ . Тоді з урахуванням (8.15) функція (8.27) набуває вигляду

$$\varphi(q) = 3\nu_\kappa^2 P_\kappa \left(2t + \frac{3}{2} \omega^2 \right) + 2gq^2.$$

Видно, що величина $\varphi(q)$ у довгохвильовому випадку мала поблизу критичної точки. Це дозволяє у формулі (7.64) опустити -1 . Тоді компонента Фур'є функції (7.52) стає рівною

$$\varphi(q) = \frac{kT_\kappa}{3\nu_\kappa P_\kappa \left(2t + \frac{3}{2} \omega^2 \right) + 2g\nu_\kappa^{-1} q^2}.$$

Сама функція (7.52) дається інтегралом

$$v(\vec{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} v(q) e^{i\vec{q}\vec{r}}.$$

Інтегрування виконаємо у сферичних координатах у q -просторі з віссю q_z уздовж вектора \vec{r} . Тоді

$$v(r) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q^2 v(q) \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp(iqr \cos \theta),$$

де θ – кут між векторами \vec{r} і \vec{q} . Після інтегрування за θ одержуємо

$$v(r) = \frac{2}{(2\pi)^2 r} \int_0^\infty dq q v(q) \sin qr.$$

Оскільки під інтегралом знаходиться парна функція q , можемо написати

$$\begin{aligned} v(r) &= \frac{1}{(2\pi)^2 r} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dq q v(q) e^{iqr} = \\ &= \frac{kT_\kappa v_\kappa}{2(2\pi)^2 gr} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{q e^{iqr}}{q^2 + \kappa^2}, \end{aligned} \quad (8.28)$$

де

$$\kappa^2 = \frac{3v_\kappa^2 P_\kappa}{2g} \left(2t + \frac{3}{2} \omega^2 \right).$$

Умова $g > 0$ забезпечує позитивність цієї величини. Інтеграл (8.28) може бути обчислений за допомогою теореми Коші про лишки. Замикаючи контур інтегрування у верхній q -напівплощині і обчислюючи лишок у полюсі $q = i\kappa$,

одержуємо

$$\nu(r) = \frac{kT_k \nu_k}{8\pi g r} e^{-kr}. \quad (8.29)$$

Ця функція зменшується в e разів на відстані

$$r_c = \frac{1}{\kappa} = \left[\frac{2g}{3\nu_k^2 P_k \left(2t + \frac{3}{2} \omega^2 \right)} \right]^{1/2}, \quad (8.30)$$

яка називається радіусом кореляції. З урахуванням (8.10) формули (8.29) і (8.30) можуть бути переписані у вигляді

$$\nu(r) = \frac{a}{9\pi g r} e^{-kr}, \quad (8.31)$$

$$r_c = \left[\frac{2g}{a \left(2t + \frac{3}{2} \omega^2 \right)} \right]^{1/2}.$$

Звідси видно, що при наближенні до критичної точки радіус кореляції (8.31) збільшується за законом $r_c \sim |t|^{-1/2}$.

8.7. Критичні індекси

Вивчення властивостей речовини поблизу критичної точки у підрозділах 8.5 і 8.6 засновано на теорії Ван-дер-Ваальса. З цієї теорії випливає, що деякі величини в критичній точці мають особливості. До такого ж результату призводить аналіз, виконаний на основі інших моделей. Досліди також свідчать про сингулярну поведінку ряду величин у критичній точці. Це дозволяє ввести критичні

індекси (показники) для термодинамічних величин.

Було помічено, що поблизу критичної точки рівняння критичної ізотерми має вигляд

$$P \sim -\omega^\delta, \quad (8.32)$$

де δ – критичний індекс для критичної ізотерми. Порівнюючи цю формулу з (8.16), одержуємо $\delta = 3$ у моделі Ван-дер-Ваальса.

Залежність параметра порядку від температури поблизу критичної точки записують у вигляді

$$\eta \sim (-t)^\beta, \quad (8.33)$$

де β – критичний індекс для параметра порядку. З (8.17) видно, що в теорії Ван-дер-Ваальса він дорівнює $\beta = 1/2$.

Сингулярна частина ізотермічної стисливості поблизу критичної точки має вигляд

$$K_T \sim |t|^{-\gamma}, \quad (8.34)$$

де γ – критичний показник для ізотермічної стисливості. Вандерваальсова теорія дає $\gamma = 1$ (див. (8.20)).

Критичний індекс α для теплоємності C_V визначають співвідношенням

$$C_V \sim |t|^{-\alpha}. \quad (8.35)$$

Оскільки теплоємність C_V у теорії Ван-дер-Ваальса при переході через критичну точку зазнає обмеженого стрибка (див. (8.23)), маємо $\alpha = 0$.

Критичні індекси для кореляційної функції і кореляційного радіуса (8.31), ζ і ν , визначаються співвідношеннями

$$\nu(r) \sim r^{-(d-2+\zeta)} \quad (t=0), \quad r_c \sim |t|^{-\nu}, \quad (8.36)$$

де d – число вимірів простору. Порівнюючи ці формули з (8.31), при $d = 3$ одержуємо

$$\zeta = 0, \quad \nu = \frac{1}{2}.$$

Ми сподіваємося, що позначення кореляційної функції (7.52) і критичного індексу ν однією буквою не приведе до непорозумінь. У функції завжди вказується аргумент.

8.8. Фазові переходи другого роду

Розглянуті у попередніх підрозділах фазові переходи, такі як кипіння рідини, випаровування твердого тіла, кристалізація рідини та ін., мають важливу особливість. При таких переходах теплота переходу (8.5) відмінна від нуля. Вони називаються фазовими переходами першого роду. Однак існують фазові переходи, при яких теплота переходу відсутня. Прикладами таких перетворень є перехід парамагнетика у феромагнетик, перехід гелію у надтекучий стан, нормального металу у надпровідний стан за відсутності зовнішнього магнітного поля, переходи порядок–безладдя у сплавах. Такі перетворення називаються фазовими переходами другого роду. Відзначимо інші відмінності переходів першого і другого роду.

При переходах першого роду немає ніяких обмежень на симетрію співіснуючих фаз. Симетрія фаз 1 і 2 може бути однаковою, як у випадку переходів газ–рідина, і може відрізнятися. Типовий приклад – плавлення або випаровування кристалічних ґраток. У випадку переходів другого роду стрибком з'являється або зникає нова властивість симетрії.

При переходах першого роду стан тіла змінюється стрибком. Стрибків зазнають термодинамічні потенціали E , W , F , Ω , а також їх перші похідні – об'єм, ентропія та ін. Однак потенціал Гіббса Φ , який залежить від тиску і температури, при переходах першого роду змінюється безпе-

рервно. Тому існує умова рівноваги (8.2), з якої ми знаходимо криву рівноваги фаз (рис. 8.1) – залежність температури переходу від тиску. Точкам на цій кривій відповідають співіснуючі фази 1 і 2, які стикаються по поверхні розділу. При переходах другого роду стан тіла змінюється неперервно. Зокрема, як і у випадку переходів першого роду, потенціал Гіббса змінюється неперервно. Отже, існує умова (8.2), яка дає залежність температури переходу T_c (вона називається точкою Кюрі) від тиску. Цю залежність можна зобразити кривою типу показаної на рис. 8.1, яка називається кривою фазових переходів другого роду. У точці переходу першого роду співіснують фази 1 і 2 у двох різних станах, а в точці Кюрі стани обох фаз збігаються.

При переходах першого роду перші похідні від потенціалу Гіббса (об'єм і ентропія) зазнають стрибків. При переходах другого роду вони змінюються неперервно. З цим пов'язана відзначена вище відсутність теплоти переходу при фазових перетвореннях другого роду. При переходах другого роду зазнають стрибків або стають сингулярними в точці Кюрі другі похідні від термодинамічного потенціалу: теплоємність (2.24)

$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P,$$

коефіцієнт теплового розширення (2.81)

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P},$$

стисливість (2.53)

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T$$

та інші величини.

Механізм фазових переходів другого роду відрізняється

від механізму переходів першого роду. Переходи першого роду здійснюються шляхом утворення зародків нової фази – бульбашок пари в киплячій рідині, крапель рідини в парі та ін. При фазових переходах другого роду зародки не утворюються. Нова фаза з'являється відразу у всьому об'ємі.

Температура переходу першого роду не є особливою точкою для термодинамічних величин системи, якщо тільки вона не збігається з критичною точкою. Навпаки, точка Кюрі T_c – особлива точка для термодинамічних величин. Ця обставина зближує теорію переходів другого роду з теорією критичних явищ.

Як уже відзначалося, у точці Кюрі з'являється або зникає нова властивість симетрії. Щоб урахувати цю обставину, у теорії фазових переходів другого роду вводять параметр порядку η . Він вводиться так, щоб $\eta \neq 0$ у менш симетричній фазі і $\eta = 0$ у більш симетричній фазі. Наприклад, в теорії переходів феромагнетик–парамагнетик роль параметра порядку відіграє спонтанна намагніченість: $\eta = M$. На рис. 8.11 схематично показана залежність спонтанної намагніченості магнетика від температури. Вище точки Кюрі вона дорівнює нулю.

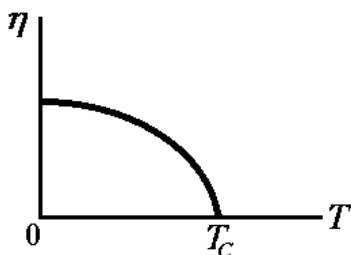


Рис. 8.11. Температурна залежність спонтанної намагніченості

Наведемо ще один приклад параметра порядку. У бінарному сплаві CuZn при $T=0$ атоми Zn розташовані у вер-

шинах кубічних комірок, а атоми Cu – у їх центрах. Якщо $T = 0$, кристал цілком упорядкований. Він являє собою дві ґратки Браве, вставлені одна в іншу. Імовірність знайти у вершині комірки атом цинку дорівнює $w_{Zn} = 1$, а атом міді – $w_{Cu} = 0$. При підвищенні температури атоми Zn і Cu починають обмінюватися місцями. Однак $w_{Zn} > w_{Cu}$ аж до деякої температури T_c . Якщо ж $T \geq T_c$, у вершині комірки з рівною імовірністю можна знайти як атом Zn, так і атом Cu. Ґратка стає об'ємноцентрованою кубічною. Ясно, що в цьому випадку доцільно параметром порядку вважати $\eta = w_{Zn} - w_{Cu}$. Ця величина залежить від температури так, як показано на рис. 8.11.

Оскільки об'єм і ентропія при переходах другого роду змінюються неперервно, знайти тангенс кута нахилу дотичної до кривої переходів другого роду $P = P(T)$ з рівняння (8.7) не можна. В його правій частині існує невизначеність вигляду $0/0$. Щоб розкрити її, продиференціюємо рівності

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = 0$$

(індекси 1 і 2 стосуються двох фаз) уздовж кривої переходів другого роду $T = T(P)$:

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = 0,$$

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = 0.$$

З урахуванням визначення (2.24) і співвідношення Максвелла (2.46) одержуємо звідси

$$\Delta \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta C_P}{T} \frac{dT}{dP}, \quad \Delta \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta C_P}{T} \left(\frac{dT}{dP} \right)^2. \quad (8.37)$$

Ці формули виражають стрибки коефіцієнта теплового розширення та ізотермічної стисливості при переходах другого роду через стрибок ΔC_P . Видно, що стрибки $\Delta \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} \right)_T$ і ΔC_P мають протилежні знаки.

Аналогічно, диференціюючи

$$\Delta S = 0, \quad \Delta P = 0$$

уздовж кривої переходів $T = T(V)$, одержуємо

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{\Delta C_V}{T} \frac{dT}{dV}, \quad \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{\Delta C_V}{T} \left(\frac{dT}{dV} \right)^2. \quad (8.38)$$

Стрибки термічного коефіцієнта тиску (2.82) і оберненої ізотермічної стисливості виражені через стрибок ΔC_V . Формули (8.37) і (8.38) отримані Кеєзомом і Еренфестом у 1933 році.

8.9. Поле Вейсса

Прикладом фазового переходу другого роду є перехід парамагнетика у феромагнітний стан. Щоб описати цей перехід, необхідно мати залежність намагніченості речовини від температури і напруженості зовнішнього магнітного поля: $M = M(T, H)$. Така залежність називається рівнянням стану магнетика.

Рівняння стану ідеальних магнітних систем розглядалися в підрозділі 4.4. Однак в ідеальних системах фазовий перехід відсутній. На рис. 8.12 зображені ізотерми реального феромагнетика.

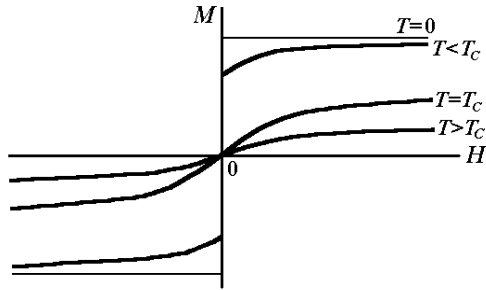


Рис. 8.12. Ізотерми феромагнетика

Коли його температура перевищує температуру Кюрі T_c , ізотерми схожі на ізотерми ідеальної системи. Останні описуються формулами (4.52), (4.59), (4.61). Намагніченість у цих формулах індукована зовнішнім магнітним полем. При $T < T_c$ існує спонтанна намагніченість. З підвищенням температури вона зменшується і у точці Кюрі стає рівною нулю. Якщо $T = 0$, намагніченість дорівнює намагніченості насичення. З ростом поля вона не змінюється. Критична ізотерма ($T = T_c$) має на початку координат вертикальну дотичну і точку перегину. Це означає, що ізотермічна магнітна сприйнятливість

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (8.39)$$

у цій точці стає нескінченною. Точка з координатами $T = T_c$, $H = 0$, $M = 0$ називається критичною точкою магнетика.

Перша спроба описати перехід парамагнетика у феромагнітний стан була здійснена Вейссом у 1907 році. Він урахував взаємодію частинок між собою, опущену в підрозділі 4.4. Вейсс припустив, що крім зовнішнього магнітного поля H на магнітний момент μ виділеної частинки

діє внутрішнє поле $H_{\text{вн}}$, пропорційне намагніченості системи:

$$H_{\text{вн}} = \lambda M, \quad (8.40)$$

де λ – стала. Це поле обумовлене сумарним впливом інших частинок системи на дану частинку. Воно називається полем Вейсса або молекулярним полем. Природа цього поля була з'ясована лише після створення квантової механіки. Виявилось, що причиною феромагнетизму є обмінна взаємодія електронів.

Далі ми обмежимося випадком, коли магнітний момент частинки має лише дві орієнтації у просторі. Тоді, з огляду на поле (8.40) у рівнянні (4.61), одержуємо рівняння стану магнетика:

$$M = \mu n \tanh \frac{\mu}{kT} (H + \lambda M). \quad (8.41)$$

З цього трансцендентного рівняння необхідно знайти $M(T, H)$.

Якщо ввести параметр

$$x = \frac{\mu}{kT} (H + \lambda M), \quad (8.42)$$

рівняння (8.41) і (8.42) можна представити у вигляді

$$\frac{M}{M_0} = \tanh x, \quad \frac{M}{M_0} = -\frac{H}{\lambda M_0} + \frac{kTx}{\lambda \mu M_0}, \quad (8.43)$$

де $M_0 = \mu n$ – намагніченість насичення. Графічний розв'язок рівнянь (8.43) показано на рис. 8.13. Ордината точки перетину прямої з тангенсоїдою дає намагніченість при даній температурі T в полі H .

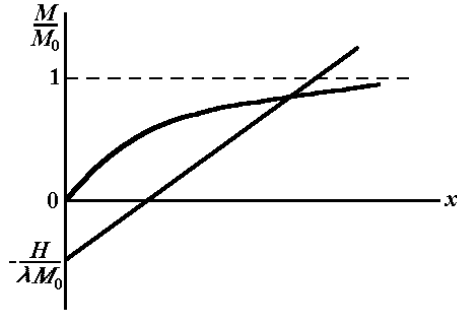


Рис. 8.13. Графічний розв'язок рівнянь (8.43)

З рисунка видно, що в магнітному полі скінченна намагніченість існує при будь-якій температурі. Лише при $T \rightarrow \infty$, коли пряма стає вертикальною, намагніченість зникає. З ростом температури намагніченість зменшується. Зростання поля H приводить до росту намагніченості. Коли $H \rightarrow \infty$, вона наближається до намагніченості насичення.

Якщо $H = 0$, пряма проходить через початок координат. Скінченне значення M існує лише при $T < T_c$, де T_c – температура, при якій пряма збігається з дотичною до тангенсоїди на початку координат. Вона збігається з температурою Кюрі. Остання знаходиться з умови

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{M}{M_0} \right) = \frac{kT}{\lambda \mu M_0} = 1.$$

Звідси одержуємо

$$T_c = \frac{\lambda \mu M_0}{k}.$$

Якщо ж $T > T_c$, намагніченість системи за відсутності зовнішнього магнітного поля дорівнює нулю.

8.10. Критичні індекси в теорії молекулярного поля

Вивчення властивостей магнетиків у рамках моделі Вейсса та інших моделей, а також експериментальні дані показують, що деякі термодинамічні величини магнетика в критичній точці $T = T_c$, $H = 0$, $M = 0$ мають особливості. Часто ці особливості степеневого характеру.

Було помічено, що спонтанна намагніченість M_s , яка відіграє роль параметра порядку η , при підході до точки Кюрі зменшується за законом

$$M_s \sim (-t)^\beta, \quad H = 0. \quad (8.44)$$

Тут

$$t = \frac{T - T_c}{T_c},$$

β – критичний індекс (показник) для параметра порядку.

Поблизу точки Кюрі рівняння критичної ізотерми має вигляд

$$M(T_c, H) \sim H^{1/\delta}, \quad (8.45)$$

де δ – критичний показник для критичної ізотерми.

Ізотермічна сприйнятливість (8.39) у критичній точці стає нескінченною згідно із законом

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}, \quad H = 0, \quad (8.46)$$

де γ – критичний показник для сприйнятливості.

Критичний індекс для теплоємності при постійному полі

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (8.47)$$

визначається співвідношенням

$$C_H \sim |t|^{-\alpha}, \quad H = 0. \quad (8.48)$$

Тут $S(T, H)$ – ентропія магнетика.

Одержимо критичні показники $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ у рамках теорії молекулярного поля Вейсса. Для цього введемо безрозмірні змінні

$$T' = \frac{T}{T_c}, \quad h = \text{th} \frac{\mu H}{kT}, \quad \sigma = \frac{M}{M_0}.$$

Тоді рівняння (8.41) набуває вигляду

$$h = \frac{\sigma - \text{th} \frac{\sigma}{T'}}{1 - \sigma \text{th} \frac{\sigma}{T'}}. \quad (8.49)$$

Тут врахована рівність

$$\text{th}(x+y) = \frac{\text{th}x + \text{th}y}{1 + \text{th}x\text{th}y}.$$

Поблизу критичної точки

$$h \ll 1, \quad \sigma \ll 1, \quad \frac{\sigma}{T'} \ll 1.$$

Виконуючи розклад правої частини рівняння (8.49) в ряд за степенями σ і σ/T' , одержуємо рівняння стану магнетика поблизу критичної точки:

$$h = \sigma \left(1 - \frac{1}{T'} \right) + \sigma^3 \left(\frac{1}{3T'^3} + \frac{1 - 1/T'}{T'} \right). \quad (8.50)$$

Якщо $T' = 1$, з (8.50) знаходимо рівняння критичної ізо-терми поблизу критичної точки:

$$h = \frac{\sigma^3}{3}. \quad (8.51)$$

Порівнюючи це рівняння з (8.45), одержуємо критичний показник $\delta = 3$.

При $h=0$ і $T \leq T_c$ з (8.50) випливає значення спонтанної намагніченості:

$$\sigma = \sqrt{3} \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}. \quad (8.52)$$

Отже, критичний показник для параметра порядку дорівнює $\beta = 1/2$.

Ізотермічна сприйнятливість (8.39) при $H=0$ дорівнює

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu M_0}{kT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_T.$$

З огляду на (8.50), знаходимо звідси

$$\chi = \begin{cases} \frac{C}{2(T_c - T)}, & T \leq T_c, \\ \frac{C}{T - T_c}, & T \geq T_c, \end{cases} \quad (8.53)$$

де

$$C = \frac{\mu M_0}{k}$$

– постійна Кюрі. Співвідношення (8.53) є відомим законом Кюрі – Вейсса. Критичний індекс $\gamma=1$.

Можна показати, що теплоємність (8.47) при переході через точку Кюрі зазнає стрибка типу показаного на рис. 8.10: $\Delta C_H = 3k/2$. Отже, критичний індекс α для теплоємності (8.47) дорівнює нулю.

Введені тут критичні індекси задовольняють деякі нерівності, які випливають з умов стійкості магнетика. Останні аналогічні термодинамічним нерівностям для систем типу газу, отриманим у підрозділі 2.8. Одна з цих нерівностей

була отримана Рашбруком і Куперсмітом у 1963 році. При $H = 0$, $T \rightarrow T_c - 0$ вона має вигляд

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2. \quad (8.54)$$

Щоб переконатися у справедливості цієї нерівності, поряд з теплоємністю (8.47) при постійному полі введемо теплоємність

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad (8.55)$$

при постійній намагніченості. Використовуючи введені у підрозділі 2.4 якобіани, представимо теплоємність (8.55) у вигляді

$$\begin{aligned} C_M &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = T \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, M)} = T \frac{\frac{\partial(S, M)}{\partial(T, H)}}{\frac{\partial(T, M)}{\partial(T, H)}} = \\ &= T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T}. \end{aligned}$$

Вхідна сюди похідна $\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T$ дорівнює $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$. Це випливає з термодинамічної тотожності для вільної енергії магнетика

$$dF = -SdT - MdH$$

(див. підрозділ 2.14). Отже, різниця теплоємностей (8.47) і (8.55) дорівнює

$$C_M - C_H = -T \frac{\left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T}.$$

Умова стійкості магнетика, аналогічна (2.71), має вигляд

$$C_M \geq 0$$

або

$$C_H \geq \frac{T}{\chi} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right]^2.$$

Підставляючи сюди (8.44), (8.46) і (8.48), одержуємо

$$(-t)^{-\alpha} \geq A(-t)^{2\beta+\gamma-2}, \quad (8.56)$$

де константа A містить опущені у формулах (8.44), (8.46) і (8.48) множники, які не залежать від t . З умови (8.56) випливає нерівність Рашбрука – Куперсмита (8.54). Можна показати, що показники α , β , δ задовольняють нерівність

$$\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2, \quad (8.57)$$

отриману Гріффітсом (1965). У теорії Вейсса нерівності (8.54) і (8.57) перетворюються в рівності.

8.11. Теорія Ландау

Загальна термодинамічна теорія фазових переходів другого роду розвинута Л. Д. Ландау у 1937 році. Він припустив, що термодинамічний потенціал Φ системи, яка знає фазового переходу, залежить не тільки від тиску P і температури T , але також і від параметра порядку η : $\Phi = \Phi(P, T, \eta)$. Параметр порядку визначений так, що він

дорівнює нулю в більш симетричній фазі і відмінний від нуля в менш симетричній. Змінні P , T , η входять у Φ нерівноправно. Тиск і температура можуть бути задані довільно, а рівноважне значення параметра порядку знаходиться з умови рівноваги.

Ландау припустив, що потенціал Φ поблизу точки Кюрі може бути розкладений в ряд за степенями параметра порядку. Ми припустимо, що Φ не змінюється при зміні знаку η . Тоді розклад виконується за парними степенями η :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4 + \dots, \quad (8.58)$$

де Φ_0 – потенціал симетричної фази, A і B – феноменологічні коефіцієнти.

У стані рівноваги при заданих P і T потенціал Φ мінімальний, тому

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2A\eta + 4B\eta^3 = 0, \quad (8.59)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = 2A + 12B\eta^2 > 0. \quad (8.60)$$

Рівняння (8.59) має два корені:

$$\eta = 0, \quad \eta = \sqrt{-\frac{A}{2B}}. \quad (8.61)$$

Один з них ($\eta = 0$) відповідає більш симетричній фазі, а інший – менш симетричній. Ми вважаємо, що симетрична фаза стійка при $T > T_c$, а менш симетрична – при $T < T_c$.

З (8.60) видно, що при $T > T_c$ величина A повинна бути позитивною. Підставляючи другий корінь (8.61) у (8.60), знаходимо

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} = -4A > 0.$$

Отже, при $T < T_c$ величина A негативна. У точці Кюрі вона стає рівною нулю:

$$A(P, T_c) = 0. \quad (8.62)$$

Це рівняння дозволяє знайти залежність температури Кюрі від тиску, якщо відома функція A .

З формули (8.61) видно, що при $T < T_c$ величина B повинна бути позитивною. Вона повинна залишатися позитивною і при $T > T_c$. У протилежному випадку крива $\Phi(\eta)$ з ростом η згиналася б униз, що не спостерігається. На рис. 8.14 показана залежність $\Phi(\eta)$ (8.58) при $T < T_c$ і $T > T_c$. Мінімуму потенціалу Гіббса відповідає значення (8.61) параметра порядку.

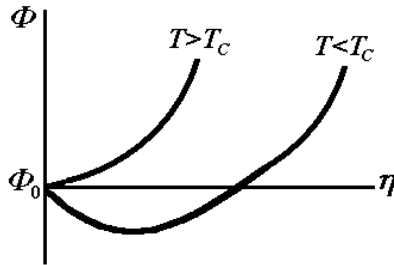


Рис. 8.14. Залежність потенціалу Гіббса від параметра порядку

Оскільки величина A в точці Кюрі змінює знак, а B знакопостійна, розклади цих функцій за степенями $T - T_c$ мають вигляд

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c) + \dots, \quad (8.63)$$

$$B(P, T) = B(P, T_c) + \dots = B(P) + \dots$$

Підставляючи ці розклади в (8.61), знаходимо

$$\eta = \sqrt{\frac{a}{2B}(T_c - T)}, \quad T \leq T_c. \quad (8.64)$$

Таким чином, критичний показник для параметра порядку в теорії Ландау дорівнює $\beta = 1/2$.

Рівноважне значення потенціалу Гіббса в околі точки Кюрі одержимо після підстановки (8.64) у (8.58):

$$\Phi(P, T) = \begin{cases} \Phi_0 - \frac{a^2(P)}{4B(P)}(T - T_c)^2, & T \leq T_c, \\ \Phi_0(P, T), & T > T_c. \end{cases}$$

Звідси видно, що при переході через точку Кюрі потенціал Φ змінюється неперервно. Неперервна і ентропія системи. Вона дорівнює

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = \begin{cases} S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c), & T \leq T_c, \\ S_0, & T > T_c, \end{cases}$$

де $S_0(P, T)$ – ентропія симетричної фази.

Теплоємність C_P зазнає стрибка:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \begin{cases} C_P^{(0)} + \frac{a^2}{2B}T_c, & T \leq T_c, \\ C_P^{(0)}, & T > T_c. \end{cases}$$

Тут $C_P^{(0)}$ – теплоємність симетричної фази. Величина стрибка $a^2 T_c / 2B$ залежить від тиску. Критичний показник α для теплоємності C_P дорівнює нулю.

8.12. Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід

Застосуємо загальну теорію Ландау до переходу парамагнетика у феромагнітний стан. У цьому випадку параметром порядку є намагніченість M . За наявності зовнішнього магнітного поля H у розкладі (8.58) потенціалу одиниці об'єму необхідно врахувати доданок $-MH$ – енергію магнетика у магнітному полі. Тоді рівняння (8.59) набуває вигляду

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M}\right)_{T,H} = 2AM + 4BM^3 - H = 0. \quad (8.65)$$

Диференціюючи це рівняння за H і з огляду на (8.39), одержуємо для магнітної сприйнятливості вираз

$$\chi = \frac{1}{2A + 12BM^2}.$$

З урахуванням (8.63) і (8.64) при $H = 0$ знаходимо звідси

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{4a(T_c - T)}, & T \leq T_c, \\ \frac{1}{2a(T - T_c)}, & T \geq T_c. \end{cases} \quad (8.66)$$

Таким чином, критичний показник γ для сприйнятливості в теорії Ландау дорівнює одиниці.

Графічний розв'язок рівняння (8.65) показаний на рис. 8.15.

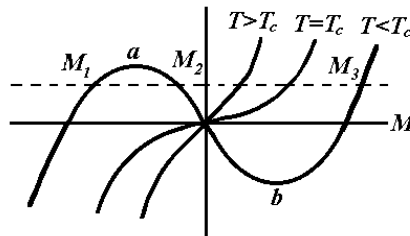


Рис. 8.15. Графічний розв'язок рівняння (8.65)

На цьому рисунку зображений графік залежності функції $2AM + 4BM^3$ від намагніченості при різних температурах. Горизонтальна штрихова лінія проходить на висоті H від осі абсцис. Абсциси точок перетину штрихової лінії із суцільними є коренями $M(T, H)$ рівняння (8.65). З рисунка видно, що при $T \geq T_c$ намагніченість збільшується з ростом поля. Її напрямок збігається з напрямком вектора H . Якщо ж $T < T_c$ і $0 < H < \left(2|A|/3\right)^{3/2} B^{-1/2}$, рівняння (8.65) має три корені: $M_1 < M_2 < M_3$. Корінь M_1 відповідає метастабільній фазі з антипаралельними векторами H і M . Корінь M_2 знаходиться в області абсолютної нестійкості магнетика, аналогічної ділянці ab ізотерми Ван-дер-Ваальса на рис. 8.5. Дійсно, на ділянці ab кривої на рис. 8.15 намагніченість зменшується з ростом поля, тобто $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T < 0$. З іншого боку, диференціюючи рівняння (8.65) за M і H , одержуємо

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial M^2}\right)_{T,H} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = 1.$$

Звідси видно, що на ділянці ab $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial M^2}\right)_{T,H} < 0$, тобто потенціал Φ має на цій ділянці не мінімум, а максимум. Лише корінь M_3 відповідає стійкому стану магнетика. Відзначимо, що коли при фіксованій температурі $T < T_c$ змінювати поле, то при проходженні ним значення $H = 0$ виникає фазовий перехід першого роду. У точці $T = T_c$, $H = 0$ знаходяться в рівновазі одна з одною дві фази

з протилежними за знаком значеннями параметра порядку (8.64).

Розглянемо окремі випадки розв'язку рівняння (8.65). Випадок $H = 0$ уже був розглянутий вище:

$$M_s = \begin{cases} \left[\frac{a}{2B} (T_c - T) \right]^{1/2}, & T \leq T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (8.67)$$

Тут M_s – спонтанна намагніченість. Критичний показник $\beta = 1/2$.

Нехай різниця $T - T_c$ мала, але скінченна, а поле H слабке. Тоді, знехтуючи в рівнянні (8.65) членом $\sim M^3$, в області $T > T_c$ маємо

$$M = \frac{H}{2a(T - T_c)}. \quad (8.68)$$

Це відомий закон Кюрі – Вейсса для намагніченості, індукованої полем. З нього випливає нижня рівність у формулі (8.66). Для розв'язання рівняння (8.65) в області $T \leq T_c$ покладемо $M = M_s + \delta M$, де M_s – значення намагніченості (8.67) за відсутності поля, а $\delta M \ll M_s$. Тоді, обмежуючись у рівнянні (8.65) членами $\sim \delta M$, одержуємо

$$M = \left[\frac{a}{2B} (T_c - T) \right]^{1/2} + \frac{H}{4a(T_c - T)}. \quad (8.69)$$

У слабкому полі другий доданок у цьому виразі малий у порівнянні з першим.

Нехай тепер поле H мале, але скінченне, а $T \rightarrow T_c$. У самій точці Кюрі з формули (8.65) одержуємо рівняння критичної ізотерми:

$$M_c = \left(\frac{H}{4B} \right)^{1/3}.$$

Отже, критичний показник $\delta = 3$. Скористаємося розкладом намагніченості в ряд за степенями $T - T_c$:

$$M = M_c + M'_c(T - T_c) + \frac{1}{2}M''_c(T - T_c)^2 + \frac{1}{6}M'''_c(T - T_c)^3 + \dots$$

Штрихами позначені похідні в точці Кюрі. Вони легко обчислюються шляхом диференціювання рівняння (8.65) за температурою. У результаті маємо

$$M = M_c - \frac{a}{6B} \left(\frac{4B}{H} \right)^{1/3} (T - T_c) + \frac{a^3}{648B^3} \left(\frac{4B}{H} \right)^{5/3} (T - T_c)^3 + \dots \quad (8.70)$$

Графік цієї функції наведений на рис. 8.16. Там же штрихом зображений параметр порядку (8.67) за відсутності поля.

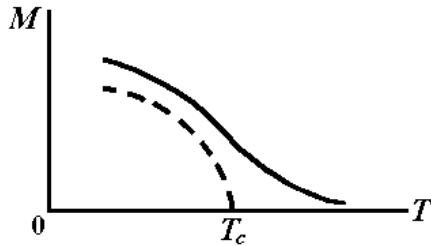


Рис. 8.16. Температурна залежність намагніченості ферромагнетика в полі

Оскільки магнітний момент системи дорівнює $M = -\frac{\partial \Phi}{\partial H}$, ентропія S і теплоємність C_H рівні

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = -aM^2, \quad (8.71)$$

$$C_H = T \frac{\partial S}{\partial T} = -aT \frac{\partial M^2}{\partial T},$$

де враховано $\frac{\partial\Phi}{\partial M} = 0$.

Якщо $H = 0$, з формул (8.67) і (8.71) знаходимо стрибок теплоємності, рівний $a^2 T_c / 2B$, при переході через точку Кюрі. Отже, показник $\alpha = 0$. Таким чином, нерівності (8.54) і (8.57) у теорії Ландау перетворюються в рівності.

У випадку $T \leq T_c$ і слабкого поля необхідно скористатися формулою (8.69). Тоді частина теплоємності (8.71), пов'язана з наявністю упорядкування, дорівнює

$$\Delta C_H = \frac{a^2}{2B} T - \frac{T}{4} \left(\frac{a}{2B} \right)^{1/2} \frac{H}{(T_c - T)^{3/2}} - T \frac{H^2}{8a(T_c - T)^3}.$$

Якщо ж $H \rightarrow 0$, а $T > T_c$, використовуємо вираз (8.68). Тоді одержуємо

$$\Delta C_H = \frac{TH^2}{2a(T - T_c)^3}.$$

У самій точці Кюрі теплоємність ΔC_H дорівнює $a^2 T_c / 3B$. Графік залежності ΔC_H від температури зображений на рис. 8.17. Там же штриховою лінією показаний стрибок теплоємності при $H = 0$.

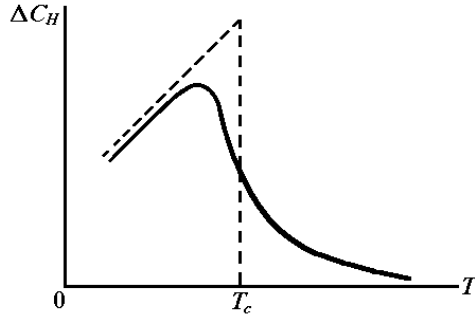


Рис. 8.17. Розмиття стрибка теплоємності феромагнетика в полі

З рисунків 8.16 і 8.17 видно, що в зовнішньому полі параметр порядку відмінний від нуля у всій області температур, а стрибок теплоємності відсутній. Поле знижує симетрію парамагнітної фази, так що різниця між фазами зникає, фазовий перехід «розмивається».

8.13. Флуктуації параметра порядку

Як і в попередніх підрозділах, будемо вважати, що зміна симетрії тіла при фазовому переході другого роду описується одним параметром порядку η . Цей параметр флукутує. При наближенні до критичної точки інтенсивність флуктуацій зростає. Користуючись теорією Ландау, знайдемо закон цього зростання.

Нехай об'єм V тіла фіксований, а число частинок у ньому флукутує. Тоді великий потенціал неоднорідного тіла, яким воно є за наявності флуктуацій, дорівнює

$$\Omega_{II} = \int d^3r \Omega,$$

де Ω – густина потенціалу. При фіксованих V , T і μ флуктуаційне відхилення $\Delta\Omega_{II}$ цієї величини визначає імовірність флуктуації:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Omega_{II}}{kT}\right). \quad (8.72)$$

Ця формула випливає з (7.13) і (2.98). Відповідно до теореми про малі добавки розклад (8.58) можна написати і для Ω :

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t \eta^2 + b \eta^4 - \eta h + g(\nabla \eta)^2. \quad (8.73)$$

Тут Ω_0 – густина великого потенціалу симетричної фази, $\alpha = a/V$, $b = B/V$, $t = T - T_c$, h – зовнішнє поле. Коефіцієнти розкладу (8.73) виражені через T і μ , а не T і P , як у формулі (8.58). Розклад (8.58) відноситься до однорідного тіла. За наявності флуктуацій у цьому розкладі необхідно враховувати не тільки різні ступені η , але і ступені його градієнта. Найпростіший член розкладу, який відповідає кубічній симетрії більш симетричної фази, $g(\nabla \eta)^2$, врахований у (8.73). Обмежуючись в цьому розкладі членом $\sim (\nabla \eta)^2$, ми припускаємо, що поблизу точки Кюрі важливі лише довгохвильові флуктуації параметра порядку. Нижче ми переконаємося в цьому.

Використовуючи формули (8.72) і (8.73), розглянемо флуктуації $\Delta \eta = \eta - \bar{\eta}$ параметра порядку в симетричній фазі за відсутності поля. Тут $\bar{\eta}$ – рівноважне значення параметра порядку. Якщо поля немає, воно дорівнює нулю. Обмежуючись в (8.73) квадратичними за $\Delta \eta$ членами, одержуємо

$$\Delta \Omega_{II} = \int d^3 r \left[\alpha t (\Delta \eta)^2 + g \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Delta \eta \right)^2 \right]. \quad (8.74)$$

Розкладемо $\Delta \eta$ в ряд Фур'є:

$$\Delta \eta(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \Delta \eta_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (8.75)$$

Оскільки флуктуація $\Delta\eta(\vec{r})$ дійсна, маємо

$$\Delta\eta_{-\vec{q}} = \Delta\eta_{\vec{q}}^*. \quad (8.76)$$

Підстановка (8.75) у (8.74) дає

$$\Delta\Omega_{II} = \sum_{\vec{q}\vec{q}'} (\alpha t + g\vec{q}\vec{q}') \Delta\eta_{\vec{q}} \Delta\eta_{\vec{q}'}^* \int d^3 r e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}}.$$

Тут ми перейшли від підсумовування за \vec{q}' до підсумовування за $-\vec{q}'$ і врахували (8.76). Вхідний сюди інтеграл дорівнює

$$\int d^3 r e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}} = V \delta_{\vec{q}\vec{q}'}$$

Отже,

$$\Delta\Omega_{II} = V \sum_{\vec{q}} (\alpha t + gq^2) |\Delta\eta_{\vec{q}}|^2. \quad (8.77)$$

З формул (8.72) і (8.77) випливає, що флуктуації різних величин $\Delta\eta_{\vec{q}}$ статистично незалежні. Вони розподілені згідно із законом Гаусса (7.5). Середня квадратична флуктуація цієї величини дорівнює

$$\langle |\Delta\eta_{\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{kT_c}{2V(\alpha t + gq^2)}. \quad (8.78)$$

Звідси видно, що при $t \rightarrow 0$ дійсно зростають довгохвильові флуктуації з хвильовими числами

$$q \leq \sqrt{\frac{\alpha t}{g}}.$$

Відзначимо, що величина g повинна бути позитивною. У протилежному випадку потенціал Ω_{II} не мав би мінімуму при $\eta = \text{const}$. При $g < 0$ однорідне тіло нестійке.

З формули (8.78) випливає, що при $q = 0$

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle = \frac{kT_c \chi}{V}, \quad (8.79)$$

де χ – сприйнятливість (8.66). При наближенні до точки Кюрі величина (8.79) зростає пропорційно t^{-1} .

Розглянемо флуктуації параметра порядку в несиметричній фазі. Тут $\eta = \bar{\eta} + \Delta\eta$, де $\bar{\eta}$ описується формулою (8.64). Обмежуючись у розкладі (8.73) квадратичними за $\Delta\eta$ членами, одержуємо

$$\Delta\Omega_{II} = \int d^3r \left[-2\alpha t (\Delta\eta)^2 + g \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Delta\eta \right)^2 \right].$$

Звідси випливає, що середня квадратична флуктуація $\langle |\Delta\eta_{\vec{q}}|^2 \rangle$ при $t < 0$ може бути отримана з формули (8.78) заміною $\alpha \rightarrow -2\alpha$.

Мірою кореляції флуктуацій параметра порядку в точках \vec{r}_1 і \vec{r}_2 є кореляційна функція

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \Delta\eta(\vec{r}_1) \Delta\eta(\vec{r}_2) \rangle. \quad (8.80)$$

Такі функції розглядалися в підрозділі 7.6. Підставимо фур'є-розклад (8.75) у формулу (8.80). Оскільки флуктуації величин $\Delta\eta_{\vec{q}}$ з різними \vec{q} статистично незалежні, вхідне у формулу (8.80) середнє відмінне від нуля лише при $\vec{q}' = \vec{q}$:

$$G(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \langle |\Delta\eta_{\vec{q}}|^2 \rangle e^{i\vec{q}\vec{r}},$$

де $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Підставимо сюди (8.78) і перейдемо до інте-

грування в q -просторі за правилом (5.6). При $t < 0$ знаходимо

$$G(\vec{r}) = \frac{kT_c}{2(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{(-2\alpha t + gq^2)}.$$

Вхідний сюди інтеграл був обчислений у підрозділі 8.6. Він дорівнює

$$G(r) = \frac{kT_c}{8\pi gr} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right), \quad (8.81)$$

де

$$r_c = \sqrt{-\frac{g}{2\alpha t}} \quad (8.82)$$

– кореляційний радіус флуктуацій. При $t > 0$ множник -2 у (8.82) необхідно замінити одиницею.

З формул (8.81) і (8.82) видно, що кореляція флуктуацій згасає на відстані r_c . При наближенні до точки Кюрі кореляційний радіус зростає пропорційно $|t|^{-1/2}$. У точці Кюрі він стає нескінченним, а $G(r) \sim 1/r$, тобто кореляції стають

дальнодіючими. Цей результат справедливий і в тому випадку, коли радіус взаємодії частинок скінченний. Отже, поблизу точки Кюрі кожна частинка зазнає впливу великого числа інших частинок. Такий вплив відчувається не безпосередньо, а через ланцюжок сусідніх частинок.

Сформулюємо умову застосування розглянутої тут теорії, заснованої на розкладі Ландау (8.73). Вимагаємо, щоб середній квадрат флуктуації параметра порядку (8.79), усереднений за кореляційним об'ємом r_c^3 , був малий у порівнянні з його характерним значенням $\bar{\eta}^2$:

$$\frac{kT_c \chi}{r_c^3} \ll \frac{\alpha |t|}{b}.$$

З огляду на (8.66) і (8.82), перепишемо цю нерівність у вигляді

$$|T - T_c| \gg \frac{(kT_c b)}{\alpha g^3}. \quad (8.83)$$

Поряд з нерівністю $|T - T_c| \ll T_c$ вона визначає межі застосування теорії Ландау. Нерівність (8.83) отримана В. Л. Гінзбургом і А. П. Леванюком у 1959 році. Область температур, обумовлена нерівністю, оберненою (8.83), називається флуктуаційною областю. Вивчення властивостей речовини в цій області – одна з актуальних задач статистичної фізики.

8.14. Модель Ізінга

У 1925 році Ізінг запропонував таку модель магнетика. Частинки розташовані у вузлах кристалічної ґратки. Кожна з них має магнітний момент μ , який має лише дві орієнтації у просторі. Частинки взаємодіють одна з одною. Якщо магнітні моменти у вузлах ґратки з номерами n і n' паралельні, енергія їх взаємодії дорівнює $-J_{nn'}$. Якщо ж моменти антипаралельні, ця енергія дорівнює $+J_{nn'}$. Система знаходиться в постійному і однорідному магнітному полі H . Тоді її гамільтонова функція дорівнює

$$E(\sigma) = - \sum_{n < n'} J_{nn'} \sigma_n \sigma_{n'} - \mu H \sum_n \sigma_n. \quad (8.84)$$

Тут введені змінні σ_n , які ми будемо називати спіновими змінними. Кожна з них набуває лише два значення $\sigma_n = \pm 1$ для орієнтацій магнітного моменту частинки за полем

і проти поля H . Набір величин $(\sigma) = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ для N вузлів ґратки задає конфігурацію системи. Гамільтоніан (8.84) залежить від її конфігурації.

Завдання полягає в тому, щоб знайти внесок спінових ступенів свободи частинок у термодинамічні функції системи. Розв'язок цієї задачі залежить від числа вимірів простору. Ми будемо розглядати тут одновимірний ланцюжок спінів. Будемо вважати взаємодію між частинками короткодіючою. Це дозволяє в подвійній сумі у (8.84) обмежитися врахуванням взаємодії лише найближчих сусідів. Енергія взаємодії дорівнює $\pm J$. Крім того, накладемо на змінні σ_n граничну умову

$$\sigma_{N+1} = \sigma_1. \quad (8.85)$$

Ця умова стає очевидною, якщо уявити собі, що ланцюжок спінів зігнутий у кільце. Тоді гамільтонова функція (8.84) може бути записана у вигляді

$$E(\sigma) = -J \sum_{n=1}^N \sigma_n \sigma_{n+1} - \frac{1}{2} \mu H \sum_n (\sigma_n + \sigma_{n+1}). \quad (8.86)$$

Внесок спінових ступенів свободи ланцюжка у статистичну суму (3.9) дорівнює

$$Z = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \exp \left\{ \frac{1}{kT} \sum_{n=1}^N \left[J \sigma_n \sigma_{n+1} + \frac{1}{2} \mu H (\sigma_n + \sigma_{n+1}) \right] \right\}. \quad (8.87)$$

Для обчислення цієї суми введемо дворядну симетричну матрицю P з матричними елементами

$$P_{\sigma\sigma'} = \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left[J \sigma \sigma' + \frac{1}{2} \mu H (\sigma + \sigma') \right] \right\}.$$

Вона має вигляд

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} P_{++} & P_{+-} \\ P_{-+} & P_{--} \end{pmatrix} = \\ & = \begin{Bmatrix} \exp\left[\frac{1}{kT}(J + \mu H)\right] & \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \\ \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) & \exp\left[\frac{1}{kT}(J - \mu H)\right] \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (8.88)$$

де індексами \pm відмічені значення $\sigma = \pm 1$. Тоді статсума (8.87) стає рівною

$$Z = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} P_{\sigma_1 \sigma_2} \dots P_{\sigma_N \sigma_1} = \sum_{\sigma_1} (P^N)_{\sigma_1 \sigma_1} = \text{Sp} P^N.$$

Оскільки слід матриці не залежить від представлення, виберемо представлення, у якому матриця P діагональна:

$$P = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix},$$

де λ_{\pm} – власні числа матриці (8.88). Вони є коренями характеристичного рівняння

$$\begin{vmatrix} P_{++} - \lambda & P_{+-} \\ P_{-+} & P_{--} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 2\lambda \exp\left(\frac{J}{kT}\right) \text{ch}\left(\frac{\mu H}{kT}\right) + 2\text{sh}\left(\frac{2J}{kT}\right) = 0.$$

Корені цього рівняння дорівнюють

$$\lambda_{\pm} = \exp\left(\frac{J}{kT}\right) \left\{ \text{ch} \frac{\mu H}{kT} \pm \left[\text{ch}^2 \frac{\mu H}{kT} - 2 \exp\left(-2\frac{J}{kT}\right) \text{sh} \frac{2J}{kT} \right]^{1/2} \right\}.$$

З огляду на

$$P^N = \begin{pmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{pmatrix},$$

одержуємо для Z вираз

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N.$$

Відповідна частина вільної енергії системи дорівнює

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \lambda_+ - kT \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right]. \quad (8.89)$$

Оскільки $\lambda_- < \lambda_+$, а $N \gg 1$, останній доданок у формулі (8.89) можна опустити. Тоді вільна енергія в розрахунку на одну частинку буде мати вигляд

$$\frac{F}{N} = -J - kT \ln \left\{ \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT} + \left[\operatorname{ch}^2 \frac{\mu H}{kT} - 2 \exp \left(-\frac{2J}{kT} \right) \operatorname{sh} \frac{2J}{kT} \right]^{1/2} \right\}. \quad (8.90)$$

Намагніченість ланцюжка в розрахунку на частинку дорівнює

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = \mu \operatorname{sh} \frac{\mu H}{kT} \times \left[\operatorname{ch}^2 \frac{\mu H}{kT} - 2 \exp \left(-\frac{2J}{kT} \right) \operatorname{sh} \frac{2J}{kT} \right]^{-1/2}. \quad (8.91)$$

З цієї формули видно, що за відсутності магнітного поля намагніченість дорівнює нулю при будь-якій температурі. Іншими словами, спонтанна намагніченість у розглянутій моделі відсутня. Відсутній і фазовий перехід ланцюжка спінів в упорядкований стан. Це пов'язано з тим, що в одновимірному ланцюжку занадто мало сусідів, щоб їх кореляція привела до появи спонтанної намагніченості.

При $J \rightarrow 0$ з (8.91) впливає отриманий раніше вираз (4.61) для намагніченості ідеальної системи. Якщо $H = 0$, з формули (8.91) одержуємо

$$\frac{F}{N} = -J - kT \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{2J}{kT} \right) \right].$$

У цьому випадку внутрішня енергія в розрахунку на одну частинку дорівнює

$$\frac{E}{N} = -kT^2 \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = -J \operatorname{th} \frac{J}{kT}.$$

Питома теплоємність ланцюжка за відсутності магнітного поля виявляється рівною

$$c = \frac{\partial}{\partial T} \frac{E}{N} = k \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \operatorname{ch}^{-2} \frac{J}{kT}.$$

Цей вираз збігається з відомою формулою Шоттки (4.66) для теплоємності.

У 1944 році Л. Онсагер показав, що фазовий перехід другого роду відбувається в двовимірних ґратках Ізінга. Температура переходу в цьому випадку дорівнює

$$T_c = \frac{2J}{k \ln(1 + \sqrt{2})}.$$

Вона визначається параметром J , який називається обмінним інтегралом. Теплоємність у точці переходу має логарифмічну розбіжність:

$$c \sim \ln |T - T_c|.$$

Критичні показники, введені у підрозділі 8.10, у двовимірній моделі Ізінга дорівнюють:

$$\alpha = 0, \quad \beta = \frac{1}{8}, \quad \gamma = \frac{7}{4}, \quad \delta = 15.$$

Поведінка термодинамічних величин поблизу точки Кюрі в цій моделі відрізняється від отриманої в рамках моделі молекулярного поля і теорії Ландау.

8.15. Гіпотеза подібності

Гіпотеза подібності в теорії фазових переходів і критичних явищ, запропонована А. З. Паташинським і В. Л. Покровським у 1964 році, дозволяє знайти співвідношення між критичними показниками. Розглянемо її на прикладі ґратки ізінгівських спінів з розмірністю d .

Гамільтоніан ґратки Ізінга в магнітному полі має вигляд (8.84)

$$E(\sigma) = -J \sum_{nn'} \sigma_n \sigma_{n'} - \mu H \sum_n \sigma_n, \quad (8.92)$$

де підсумовування у першому доданку виконується тільки за найближчими сусідами. У підрозділі 8.13 було показано, що при наближенні до критичної точки кореляційний радіус r_c зростає і стає великим у порівнянні з постійною ґратки. У критичній точці він стає нескінченним. Це означає, що існує кореляція між великими групами магнітних моментів, які знаходяться усередині сфери радіуса r_c . Це дозволяє виконати наступну побудову, запропоновану Л. Кадамовим (1966). Виділимо в ґратці ділянки з лінійними розмірами Ka , де a – постійна ґратки, K – ціле число. Воно велике у порівнянні з одиницею, однак $Ka < r_c$. У кожній такій ділянці знаходиться K^d спінів, а число ділянок («комірок») у ґратці дорівнює N/K^d , де N – повне число вузлів ґратки. Природно припустити, що усередині комірки всі магнітні моменти орієнтовані однаково, а моменти комірок поводяться так само, як моменти окремих частинок. Вони можуть бути орієнтовані або уздовж вектора напруженості магнітного поля, або проти нього. Отже, кожному комірку можна зіставити зі змінною s_i , яка набуває, як

і σ_n , двох значень ± 1 . Індекс $i=1, 2, \dots, N/K^d$ відмічає комірки. Природно припустити, що гамільтоніан ґратки зображується формулою, аналогічною (8.92), але з іншими параметрами \bar{J} і \bar{H} :

$$E(s) = -\bar{J} \sum_{i'i''} s_i s_{i'} - \mu \bar{H} \sum_i s_i.$$

Оскільки обмінний інтеграл J (і \bar{J}) визначає температуру Кюрі, перехід від J до \bar{J} супроводжується зміною величини $t = (T - T_c) / T_c$. Будемо позначати її тепер \bar{t} .

Гіпотеза подібності заснована на наступних припущеннях. Передбачається, що термодинамічні функції ґратки у вихідній моделі (модель вузлів) і в моделі комірок подібні. Зокрема, вільна енергія задовольняє співвідношення

$$F(t, H) = \frac{1}{K^d} F(\bar{t}, \bar{H}), \quad (8.93)$$

де $F(t, H)$ – вільна енергія в розрахунку на один вузол, а $F(\bar{t}, \bar{H})$ – на одну комірку. Передбачається також, що величини \bar{t} і t , а також \bar{H} і H пропорційні одна одній. Коефіцієнти пропорційності в цих співвідношеннях залежать від K :

$$\bar{t} = K^x t, \quad \bar{H} = K^y H, \quad (8.94)$$

де x і y – деякі числа. Поєднуючи співвідношення (8.93) і (8.94), знаходимо

$$F(K^x t, K^y H) = K^d F(t, H). \quad (8.95)$$

Диференціюючи цю рівність за H і користуючись тим, що

намагніченість $M(T, H)$ ґратки в розрахунку на вузол дорівнює $M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_t$, одержуємо

$$K^y M(K^x t, K^y H) = K^d M(t, H). \quad (8.96)$$

У випадку $H = 0$ звідси випливає

$$M(t, 0) = K^{y-d} M(K^x t, 0). \quad (8.97)$$

При $t < 0$ підберемо параметр K рівним $K = (-t)^{-1/x}$. Тоді співвідношення (8.97) набуває вигляду

$$M(t, 0) = (-t)^{\frac{d-y}{x}} M(-1, 0).$$

Порівнюючи цю формулу з (8.44), одержуємо зв'язок критичного показника β з числами x і y :

$$\beta = \frac{d-y}{x}. \quad (8.98)$$

Продиференціюємо тепер рівність (8.96) за H і покладемо потім $H = 0$. Тоді сприйнятливість (8.39) буде задовольняти співвідношення

$$K^{2y} \chi(K^x t, 0) = K^d \chi(t, 0).$$

Вибираючи $K = t^{-1/x}$, одержуємо

$$\chi(t, 0) = t^{\frac{d-2y}{x}} \chi(1, 0).$$

Порівняння цієї рівності з (8.46) дає

$$\gamma = \frac{2y-d}{x}. \quad (8.99)$$

При $t = 0$ з (8.96) випливає

$$M(0, H) = K^{y-d} M(0, K^y H).$$

Вважаючи тут $K = H^{-1/y}$, знаходимо зв'язок показника δ (див. (8.45)) з x і y :

$$\delta = \frac{y}{d-y}. \quad (8.100)$$

Оскільки показники β , γ і δ виражаються через x і y , між ними існує зв'язок. З (8.98), (8.99) і (8.100) випливає, що при будь-якому значенні d справедлива рівність Уідома:

$$\gamma = \beta(\delta - 1).$$

Якщо скористатися формулами (2.38) і (8.47), одержимо

$$C_H = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_H.$$

Після диференціювання (8.95) при $H = 0$ знаходимо

$$K^{2x} C_H(K^x t, 0) = K^d C_H(t, 0).$$

Якщо дібрати $K = t^{-1/x}$, то показник α , визначений співвідношенням (8.48), виявиться рівним

$$\alpha = \frac{2x-d}{x}. \quad (8.101)$$

Таким чином, гіпотеза подібності дозволяє виразити критичні показники α , β , γ , δ через x і y . Крім того, нерівності Рашбрука – Куперсмита (8.54) і Гріффітса (8.57) у цій теорії перетворюються в рівності, справедливі при будь-якому числі вимірів ґратки.

8.16. Метод ренормалізаційної групи

У 1971 році К. Вільсон узагальнив теорію Каданова, розглянуту в попередньому підрозділі. Познайомимося з теорією Вільсона на прикладі d -вимірних ґраток Ізінга.

Статистична сума (8.87) ґратки Ізінга в магнітному полі має два параметри: $B = J/kT$ і $h = \mu H/kT$. В інших випадках число таких параметрів може бути більше двох. Розглянемо сукупність моделей Ізінга, які залежать від масштабного параметра K . Усі вони мають статистичну суму, яка може бути отримана з (8.87) заміною $B \rightarrow B_K$ і $h \rightarrow h_K$. На відміну від побудови Каданова параметр K тепер не передбачається цілочисельним, який задовольняє нерівність $1 \ll K < r_c/a$. Параметр K змінюється неперервно від нуля до нескінченності.

Разом з Кадановим припустимо, що вільна енергія ґратки у розрахунку на один спін однакова для всіх систем розглянутої сукупності, тобто

$$F(B_K, h_K) = K^d F(B, h). \quad (8.102)$$

Кореляційний радіус також зазнає масштабного перетворення

$$r_c(B_K, h_K) = K^{-1} r_c(B, h). \quad (8.103)$$

Необхідно одержати залежність параметрів B_K і h_K від K . В теорії Каданова ці функції були вгадані (див. (8.94)):

$$T_K = K^x T, \quad h_K = K^y h. \quad (8.104)$$

Вільсон сформулював диференціальні рівняння для цих функцій. Простежимо за його міркуваннями.

Щоб перейти від моделі Ізінга з параметрами взаємодії B_K і h_K до моделі з B_{2K} і h_{2K} , необхідно скласти новий

блок спінів, поєднуючи разом 2^d блоків, розглянутих у попередньому підрозділі. Потрібно, щоб зміни B_K і h_K при цьому не залежали від величини вихідного блоку K . Величина B_{2K} може залежати від B_K і h_K , але не повинна явно залежати від K . Розв'язок Каданова (8.104) цю вимогу задовольняє. Якщо розглянути нескінченно малу зміну масштабного параметра $K \rightarrow (1 + \delta)K$ ($\delta \ll 1$), то зміна величини B_K буде дорівнювати

$$B_{K+K\delta} - B_K = K\delta \frac{dB_K}{dK} + \dots = \delta u, \quad (8.105)$$

де $u = K \frac{dB_K}{dK}$. Постулюється, що функція u залежить від B_K і h_K , але не залежить від K явно. Будемо вважати, що u залежить від h_K^2 , тому що теорія інваріантна відносно зміни знаку напруженості поля. З (8.105) випливає диференціальне рівняння для B_K :

$$\frac{dB_K}{dK} = \frac{1}{K} u(B_K, h_K^2). \quad (8.106)$$

У результаті аналогічних міркувань одержуємо рівняння

$$\frac{dh_K}{dK} = \frac{h_K}{K} v(B_K, h_K^2), \quad (8.107)$$

де функція v також не залежить від K явно.

Рівняння (8.106) і (8.107) визначають групу масштабних перетворень параметрів гамільтоніана B і h . Елементами групи є переходи від одних моделей розглянутої сукупності до інших. У результаті таких переходів ми одержуємо елементи тієї ж сукупності. Ці перетворення мають властивість асоціативності. Вибір одиничного і оберненого елементів групи очевидний. Розглянута група називається

ренормалізаційною групою (РГ). Рівняння (8.106) і (8.107) називаються РГ-рівняннями. Ці рівняння разом із співвідношеннями (8.102) і (8.103) становлять основу теорії Вільсона.

Припустимо, що функції u і v , які входять у рівняння (8.106) і (8.107), аналітичні. З'ясуємо, як система рівнянь (8.106) і (8.107) приводить до критичних сингулярностей.

За вихідну виберемо систему з $K = 1$. Нехай вона знаходиться трохи вище критичної точки $\left(B_c = J/kT_c, h = 0 \right)$, тобто $B \leq B_c, h \geq 0$. Збільшимо K . З (8.103) випливає, що кореляційний радіус при цьому зменшується. Це означає, що система віддаляється від критичної точки. Іншими словами, величина B_K з ростом K зменшується (рис. 8.18).

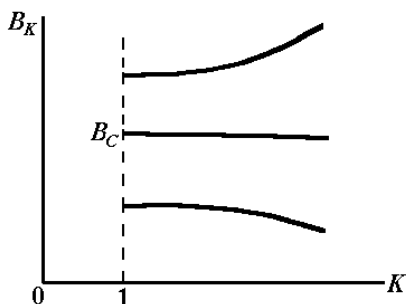


Рис. 8.18. Залежність обмінного інтеграла від масштабного параметра

Нехай тепер система знаходиться трохи нижче критичної точки: $B \geq B_c$. З (8.103) знову випливає, що з ростом K кореляційний радіус зменшується, тобто система, як і раніше, віддаляється від критичної точки. Функція B_K тепер зростає з ростом K (рис. 8.18).

Виберемо за вихідний критичний стан $(B_c, 0)$. У цьому стані $r_c(B_c, 0) = \infty$. Якщо K зростає, то вираз $Kr_c(B_K, h_K)$

стає нескінченним лише при $r_c(B_K, h_K) = \infty$. Це означає, що розв'язок РГ-рівнянь (8.106) і (8.107) з початковими значеннями $B = B_c$, $h = 0$ має вигляд

$$B_K = B_c, \quad h_K = 0.$$

Рівняння (8.106) при цьому задовольняється, якщо

$$u(B_c, 0) = 0. \quad (8.108)$$

З цих міркувань випливає, що критична точка $(B_c, 0)$ є нестійкою нерухомою сингулярною точкою РГ-рівнянь.

Знайшовши критичну точку, ми можемо приблизно розв'язати РГ-рівняння. Найпростіший метод розв'язку – лінеаризація цих рівнянь за відхиленнями $B_K - B_c$ і h_K величин B_K і h_K від їх значень у критичній точці. У цьому випадку РГ-рівняння спрощуються:

$$\frac{dB_K}{dK} = \frac{1}{K}(B_K - B_c)x, \quad \frac{dh_K}{dK} = \frac{h_K}{K}y, \quad (8.109)$$

де $x = \left(\frac{\partial u}{\partial B}\right)_c$, $y = v(B_c, 0)$. Індекс c означає, що похідна обчислюється в критичній точці. Рівняння (8.109) з початковими умовами $B_K = B$, $h_K = h$ при $K = 1$ мають розв'язок

$$B_K - B_c = (B - B_c)K^x, \quad h_K = hK^y. \quad (8.110)$$

Тут передбачається, що $B < B_c$, $h > 0$. Розв'язок (8.110), власне кажучи, збігається з розв'язком (8.94), отриманим на основі теорії Каданова.

На жаль, обмежений обсяг посібника не дозволяє викласти теорію Вільсона у всій повноті. Відзначимо лише, що на відміну від теорії Каданова теорія Вільсона дозволяє не

тільки вивести співвідношення подібності і знайти зв'язки між критичними індексами, але й обчислити їх значення. За роботи з теорії фазових переходів і критичних явищ у 1982 році К. Вільсон отримав Нобелівську премію.

РОЗДІЛ 9. РОЗЧИНИ

9.1. Ентропія змішування

Розчином називають суміш двох або більшого числа різних речовин, перемішаних молекулярно. Повне число частинок у розчині

$$\sum_i N_i, \quad (9.1)$$

де N_i – число частинок сорту i . Концентрацією цих частинок називається відношення

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}.$$

З (9.1) випливає, що

$$\sum_i c_i = 1. \quad (9.2)$$

Очевидним узагальненням формули (2.84) для розчину є

$$\Phi = \sum_i \mu_i N_i,$$

де μ_i – хімічний потенціал частинок сорту i . Тоді μdN у термодинамічних тотожностях (2.86) необхідно замінити сумою $\sum_i \mu_i dN_i$. Зокрема,

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i,$$

де

$$\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}. \quad (9.3)$$

При диференціюванні залишаються постійними P, T і всі числа частинок, крім N_i .

Вивчення розчинів ми почнемо з простої задачі про зміну ентропії системи при змішуванні двох різних ідеальних

газів, які підкоряються рівнянню стану (4.15). Нехай N_1 і N_2 – числа частинок газів 1 і 2, які знаходяться в посудинах з об'ємами V_1 і V_2 . Їх температури і тиски однакові. Відповідно до формули (4.16) ентропія такої системи до змішування дорівнює

$$S_0 = \frac{3}{2} N_1 k \ln(eT) + N_1 k \ln V_1 + N_1 k \ln \left[\frac{e(2\pi m_1 k)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N_1} \right] + \frac{3}{2} N_2 k \ln(eT) + N_2 k \ln V_2 + N_2 k \ln \left[\frac{e(2\pi m_2 k)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N_2} \right], \quad (9.4)$$

де m_1 і m_2 – маси частинок газів 1 і 2, T – їх загальна температура. Після змішування ентропія системи стає рівною

$$S = \frac{3}{2} N_1 k \ln(eT) + N_1 k \ln(V_1 + V_2) + N_1 k \ln \left[\frac{e(2\pi m_1 k)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N_1} \right] + \frac{3}{2} N_2 k \ln(eT) + N_2 k \ln(V_1 + V_2) + N_2 k \ln \left[\frac{e(2\pi m_2 k)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N_2} \right]. \quad (9.5)$$

Різниця ентропій (9.5) і (9.4) дорівнює

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (9.6)$$

Ця величина називається ентропією змішування. Оскільки температура і тиск при змішуванні не змінюються, то об'єми пропорційні числу частинок. Отже, ентропія змішування (9.6) дорівнює

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{N}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N}{N_2} = -N_1 k \ln c_1 - N_2 k \ln c_2, \quad (9.7)$$

де $N = N_1 + N_2$ – повне число частинок, c_1 і c_2 – концентрації газів 1 і 2 у суміші. Величина (9.7) позитивна, тому що процес змішування необоротний. Якщо гази однакові, з формули (4.16) випливає, що різниця ΔS дорівнює нулю. Це означає, що зміна ентропії при змішуванні пов'язана з відміною частинок газів, які змішуються.

9.2. Слабкі розчини

Нехай бінарний розчин має N молекул розчинника і n молекул розчиненої речовини. Якщо $n \ll N$, розчин називається слабким. Концентрація частинок розчиненої речовини в ньому

$$c = \frac{n}{N+n} \quad (9.8)$$

приблизно дорівнює

$$c = \frac{n}{N}. \quad (9.9)$$

З'ясуємо, як частинки розчиненої речовини впливають на термодинамічний потенціал слабкого розчину.

Якщо розчинник чистий, його термодинамічний потенціал дорівнює

$$\Phi_0(P, T, N) = N\mu_0(P, T), \quad (9.10)$$

де μ_0 – хімічний потенціал чистого розчинника. Додавання до системи частинок речовини, яка розчинюється, змінює потенціал (9.10). Нехай $\alpha(P, T, N)$ – зсув потенціалу при додаванні до розчинника однієї частинки. Тоді при додаванні n таких частинок потенціал (9.10) зміниться на величину $n\alpha$. При цьому передбачається, що частинки роз-

чиненої речовини не взаємодіють одна з одною, однак як завгодно сильно взаємодіють з частинками розчинника.

Отриманий у такий спосіб вираз для потенціалу слабкого розчину

$$\Phi_0 + n\alpha \quad (9.11)$$

неправильний тому, що в ньому не врахована тотожність однакових частинок розчиненої речовини. Завдяки тотожності статистичний інтеграл (3.7) системи n часток має $n!$ у знаменнику. Вільна енергія (3.14) містить додатковий доданок $kT \ln n!$. З (2.40) видно, що такий же доданок присутній і у потенціалі Гіббса. Його необхідно додати до (9.11). Оскільки $n \gg 1$, можна скористатися формулою Стірлінга (1.67). Тоді потенціал слабкого розчину буде мати вигляд

$$\Phi(P, T, N, n) = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + nkT \ln \frac{n}{e}. \quad (9.12)$$

Формула (9.12) може бути переписана так:

$$\Phi = N\mu_0 + nkT \ln \left[\frac{n}{e} \exp\left(\frac{\alpha}{kT}\right) \right]. \quad (9.13)$$

Потенціал Гіббса – величина адитивна. Це означає, що при зміні N і n у деяке число разів при незмінних інтенсивних величинах P і T потенціал (9.13) повинен змінитися у стільки ж разів. Це можливо, якщо добуток

$$N \exp\left(\frac{\alpha}{kT}\right) = f(P, T)$$

не залежить від N . Тоді потенціал (9.13) буде дорівнювати

$$\begin{aligned} \Phi &= N\mu_0 + nkT \ln \left[\frac{n}{eN} f(P, T) \right] = \\ &= N\mu_0(P, T) + nkT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T), \end{aligned} \quad (9.14)$$

де введена функція

$$\psi(P, T) = kT \ln f(P, T) = kT \ln \left[N \exp\left(\frac{\alpha}{kT}\right) \right],$$

пов'язана з функцією зсуву α .

З формули (9.3) випливає, що хімічний потенціал розчинника в слабкому розчині дорівнює

$$\mu(P, T, c) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P, T, n} = \mu_0(P, T) - ckT, \quad (9.15)$$

де c – концентрація (9.9). Хімпотенціал розчиненої речовини в розчині дорівнює

$$\mu'(P, T, c) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_{P, T, N} = kT \ln c + \psi(P, T). \quad (9.16)$$

Формули (9.15) і (9.16) дозволяють розв'язати низку задач з теорії слабких розчинів.

9.3. Осмотичний тиск

Розглянемо посудину, розділену на дві частини напівпроникною перегородкою. Концентрація бінарного розчину в одній частині посудини дорівнює c_1 , а концентрація цього ж розчину в іншій частині – c_2 . Перегородка вільно пропускає частинки розчинника, але не пропускає частинки розчиненої речовини. Досвід показує, що в стані рівноваги тиски в двох частинах посудини різні. Різниця цих тисків називається осмотичним тиском.

Щоб обчислити осмотичний тиск, скористаємося умовою рівноваги відносно обміну частинками розчинника між двома половинами посудини. Будемо вважати розчини слабкими, тобто $c_1 \ll 1$ і $c_2 \ll 1$. Тоді, використовуючи вираз (9.15) для хімічного потенціалу розчинника в слабкому розчині, запишемо умову рівноваги у вигляді

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 kT = \mu_0(P_2, T) - c_2 kT, \quad (9.17)$$

де P_1 і P_2 – тиски в двох частинах посудини, T – температура. У рівновазі вона скрізь однакова. Оскільки розчини слабкі, різниця тисків $\Delta P = P_2 - P_1$ невелика. Це дозволяє скористатися розкладом різниці хімпотенціалів у (9.17) в ряд Тейлора за степенями ΔP . Залишаючи в цьому розкладі лінійний член, одержуємо

$$\mu_0(P_2, T) - \mu_0(P_1, T) = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \Delta P.$$

Тут $\nu = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T$ – питомий об'єм чистого розчинника.

У результаті з умови рівноваги (9.17) знаходимо осмотичний тиск

$$\Delta P = \frac{kT}{\nu} (c_2 - c_1). \quad (9.18)$$

Якщо в одній половині посудини знаходиться чистий розчинник ($c_1 = 0$), а в іншій – слабкий розчин з концентрацією (9.9), вираз (9.18) стає таким:

$$\Delta P = \frac{nkT}{N\nu}.$$

Ця формула для осмотичного тиску отримана Вант-Гоффом. Її подібність до рівняння стану ідеального газу (4.15) очевидна.

9.4. Правило фаз

Звернемося до розгляду фазових переходів у розчинах. У підрозділі 8.1 було з'ясовано, що в рівновазі можуть співіснувати дві або три фази чистої речовини. Речовина

може знаходитися, природно, і в однофазному стані. Такий стан називається гомогенним. Багатофазні системи називаються гетерогенними. З'ясуємо, скільки фаз у рівновазі можуть співіснувати, стикаючись по границях розділу, у розчині.

Розглянемо n -компонентну систему. Позначимо через r число фаз, які знаходяться у рівновазі одна з одною. У стані рівноваги температура T і тиск P у всіх фазах однакові. Однакові і хімічні потенціали кожної компоненти у всіх фазах. Отже, умови рівноваги мають вигляд

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)}, \\ &\text{-----} \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)}. \end{aligned} \tag{9.19}$$

Тут $\mu_k^{(i)}$ – хімічний потенціал k -ї компоненти в i -й фазі. Він залежить від P , T і концентрацій компонентів у даній фазі. Оскільки концентрації компонентів у i -й фазі задовольняють умову нормування (9.2)

$$\sum_{k=1}^n c_k^{(i)} = 1,$$

тільки $n-1$ концентрацій будуть незалежними. Таким чином, із системи рівнянь (9.19) необхідно визначити P , T і концентрації компонентів у всіх фазах:

$$c_1^{(i)}, c_2^{(i)}, \dots, c_{n-1}^{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, r.$$

Тому число невідомих дорівнює $2 + r(n-1)$. Число рівнянь у системі (9.19) дорівнює $n(r-1)$. Відомо, що така система має розв'язок, якщо число рівнянь не перевищує числа

невідомих:

$$n(r-1) \leq 2 + r(n-1).$$

Звідси одержуємо

$$r \leq n + 2. \quad (9.20)$$

Ця нерівність називається правилом фаз Гіббса. З нього випливає, що максимальне число фаз, які співіснують у n -компонентному розчині, дорівнює $r_m = n + 2$. Зокрема, при $n = 1$ одержуємо $r_m = 3$, як і слід було чекати.

Якщо $r = n + 2$, число рівнянь у системі (9.19) дорівнює числу невідомих. Усі вони можуть бути визначені з цієї системи. Якщо ж $r < n + 2$, деякі невідомі можуть бути задані довільно без порушення рівноваги. Їхнє число дорівнює

$$f = n + 2 - r. \quad (9.21)$$

Ця різниця називається числом термодинамічних ступенів свободи системи. Інші невідомі величини (їх число дорівнює $n(r-1)$) можуть бути визначені із системи (9.19).

Проілюструємо правило фаз на прикладі розчину солі у воді. Цей розчин бінарний, тобто $n = 2$. Виходить, $r_m = 4$, $f = 4 - r$. Якщо $r = 1$, розчин гомогенний. Тоді $f = 3$ і можна незалежно змінювати P, T, c , де c – концентрація розчину. При цьому в деякій області значень цих величин розчин буде залишатися гомогенним.

Нехай $r = 2$. У рівновазі можуть знаходитися: 1) водяна пара і рідкий розчин, 2) розчин і кристали льоду, 3) розчин і кристали солі і т. д. Число термодинамічних ступенів свободи кожної з перерахованих систем дорівнює 2. У першому випадку невідомими є P, T і концентрація c рідкого розчину. Концентрація солі в парі дорівнює нулю. За неза-

лежні можна вибрати, наприклад, T і c . Тоді з умов рівноваги (9.19) ми можемо визначити залежність тиску пари над розчином від його концентрації і температури. Як уже відзначалося в підрозділі 8.3, пара, яка знаходиться у рівновазі з рідиною, називається насиченою. У другому випадку за незалежні змінні виберемо P і c . Тоді температура плавлення льоду – функція P і c . У третьому випадку незалежними величинами будемо вважати P і T . Тоді концентрація насиченого рідкого розчину буде функцією температури і тиску. Насиченим називають розчин, який знаходиться у рівновазі з розчиненою речовиною. Подальше розчинення при даних P і T неможливе.

Розглянемо рівновагу трьох фаз бінарного розчину. Ними можуть бути 1) водяна пара, рідкий розчин і кристали солі, 2) розчин, кристали льоду і кристали солі, 3) пара, розчин і кристали льоду і т. д. У першому випадку невідомими є P , T і концентрація рідкого розчину. Концентрація солі в парі і у твердій фазі дорівнює 0 і 1 відповідно. Число термодинамічних ступенів свободи системи дорівнює 1. Вибираючи температуру за незалежну змінну, тиск насиченої пари P_0 і концентрацію c_0 насиченого рідкого розчину одержимо з умов рівноваги.

Максимальне число співіснуючих фаз бінарного розчину дорівнює чотирьом. Ними можуть бути, наприклад, водяна пара, рідкий розчин, кристали льоду, кристали солі. У цьому прикладі із шести змінних P , T , $c^{(i)}$ ($i=1, \dots, 4$) невідомі P , T і концентрація c розчину. Оскільки $f=0$, рівновага можлива лише при фіксованих значеннях невідомих P_0, T_0, c_0 .

9.5. Вплив розчиненої речовини на фазову рівновагу

Тут ми з'ясуємо, що відбувається з кривою рівноваги

двох фаз чистого розчинника, показаною на рис. 8.1, при додаванні до системи невеликої кількості розчиненої речовини. Розчини будемо вважати слабкими, тобто $c_1 \ll 1$ і $c_2 \ll 1$. Тут c_1 і c_2 – концентрації розчиненої речовини у першій і другій фазах.

Якщо фази 1 і 2 чистого розчинника знаходяться у рівновазі при температурі T_0 і тиску P_0 , то умова рівноваги має вигляд

$$\mu_0^{(1)}(P_0, T_0) = \mu_0^{(2)}(P_0, T_0), \quad (9.22)$$

де $\mu_0^{(i)}$ ($i=1,2$) – хімпотенціал i -ї фази чистого розчинника. З рівняння (9.22) ми можемо знайти криву рівноваги фаз $P_0 = P_0(T_0)$ чистого розчинника, показану на рис. 8.1.

За наявності розчиненої речовини у першій і другій фазах умова рівноваги відносно обміну частинками розчинника така:

$$\mu_0^{(1)}(P, T) - c_1 kT = \mu_0^{(2)}(P, T) - c_2 kT. \quad (9.23)$$

Звідси можна одержати криву рівноваги $P = P(T)$ двох фаз розчину. Оскільки $c_1 \ll 1$ і $c_2 \ll 1$, ця крива трохи зсунута відносно кривої рівноваги фаз чистого розчинника (рис. 9.1).

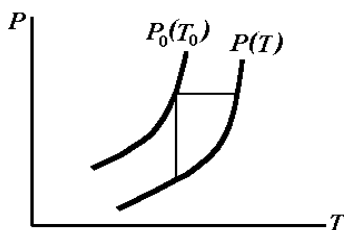


Рис. 9.1. Криві рівноваги фаз чистої речовини і розчину

Зсуви ΔP і ΔT для двох точок на цих кривих невеликі. Це дозволяє виконати розклад величин у рівнянні (9.23) в ряд

за степенями ΔP і ΔT і обмежитися лінійними членами. Вважаючи $P = P_0 + \Delta P$, $T = T_0 + \Delta T$ і виконуючи розклад, одержуємо

$$(\nu_1 - \nu_2)\Delta P + (s_2 - s_1)\Delta T = kT_0(c_1 - c_2),$$

де ν_i і s_i – питомі об'єм і ентропія i -ї фази чистого розчинника. З урахуванням виразу (8.5) для питомої теплоти переходу розчинника знаходимо

$$(\nu_1 - \nu_2)\Delta P + \frac{q}{T_0}\Delta T = kT_0(c_1 - c_2). \quad (9.24)$$

Якщо тиск $P = P_0$ фіксований (горизонтальний відрізок на рис. 9.1), з формули (9.24) одержуємо

$$\Delta T = \frac{kT_0^2}{q}(c_1 - c_2). \quad (9.25)$$

Ця формула дає зміну температури переходу при розчиненні, якщо тиск незмінний.

Наприклад, розглянемо вимерзання чистої твердої фази 2 з рідкого розчину 1. Тут $c_2 = 0$, а $q = -|q| < 0$, тому що при замерзанні тепло виділяється (див. підрозділ 8.1). Тоді з формули (9.25) випливає

$$\Delta T = -\frac{kT_0^2}{|q|}c_1.$$

Таким чином, температура замерзання розчину нижча за температуру кристалізації чистого розчинника.

Застосуємо співвідношення (9.25) до процесу кипіння рідкого розчину 1. Нехай розчинена речовина не потрапляє в газоподібну фазу 2. Вона називається нелетучою. Тоді $c_2 = 0$. З (9.25) знаходимо

$$\Delta T = \frac{kT_0^2}{q} c_1 > 0.$$

Температура кипіння розчину вища за температуру кипіння чистого розчинника.

Якщо фіксувати температуру $T = T_0$ (вертикаль на рис. 9.1), з рівняння (9.24) випливає

$$\Delta P = kT_0 \frac{c_1 - c_2}{\nu_1 - \nu_2}. \quad (9.26)$$

Застосуємо цю формулу до рівноваги чистої пари (фаза 2) над рідким розчином (фаза 1). Оскільки $c_2 = 0$, $\nu_2 \gg \nu_1$, з формули (9.26) знаходимо

$$\Delta P = -kT_0 \frac{c_1}{\nu_2}. \quad (9.27)$$

Якщо пару вважати ідеальним газом, рівняння стану якого має вигляд $P_0 \nu_2 = kT_0$, формула (9.27) спрощується:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c_1.$$

Отже, відносне зниження тиску насиченої пари над розчином у порівнянні з тиском над чистим розчинником дорівнює концентрації розчину (закон Рауля).

9.6. Рівновага відносно розчиненої речовини

Раніше ми використовували умову рівноваги стосовно обміну частинками розчинника між фазами. Але у рівновазі хімічні потенціали розчиненої речовини у фазах також однакові. Щоб одержати наслідок з цієї умови, припустимо, що обмін частинками розчинника між двома фазами неможливий, а частинки розчиненої речовини

вільно переходять з однієї фази в іншу. Прикладом є система, що складається з двох рідин, які не змішуються, у яких розчинена невелика кількість сторонньої речовини. Її концентрації в рідинах позначимо c_1 і c_2 . Як і вище, вважаємо $c_1 \ll 1$, $c_2 \ll 1$. Тоді, використовуючи формулу (9.16), одержуємо умову рівноваги відносно обміну частинками розчиненої речовини між двома розчинами:

$$kT \ln c_1 + \psi_1(P, T) = kT \ln c_2 + \psi_2(P, T). \quad (9.28)$$

Тут T і P – однакові в розчинах температура і тиск, індексами 1 і 2 відзначені величини, які відносяться до розчинів 1 і 2. З (9.28) знаходимо

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp \frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}.$$

Отже, відношення концентрацій c_1/c_2 залежить лише від P і T . Це відношення не залежить від повного числа частинок розчиненої речовини і чисел частинок розчинників.

Розглянемо рівновагу між класичним ідеальним газом і його розчином у конденсованому розчиннику. Прирівнюючи хімпотенціал газу (4.21) його потенціалу (9.16) у слабкому розчині, одержуємо

$$kT \ln P + \chi(T) = kT \ln c + \psi(P, T), \quad (9.29)$$

де c – концентрація газу в розчині,

$$\chi(T) = kT \ln \frac{\left(2\pi\hbar^2/m\right)^{3/2}}{(kT)^{5/2}}.$$

Якщо можна знехтувати залежністю ψ від P , з цієї рівно-

сті знаходимо $c \sim P$. Таким чином, концентрація слабкого розчину газу в конденсованому розчиннику пропорційна тиску газу над розчинником (закон Генрі).

9.7. Розчин у полі тяжіння

Розглянемо слабкий розчин в однорідному полі тяжіння поблизу поверхні Землі. Припустимо, що він знаходиться у стані рівноваги. Одержимо розподіл концентрації за висотою.

Умови рівноваги однокомпонентної системи в зовнішньому полі отримані в підрозділі 2.13. Вони легко узагальнюються на випадок розчину. У рівновазі температура розчину однакова у всіх точках, хімічний потенціал кожної компоненти також постійний. З урахуванням (2.106) і (9.16) ця умова для розчиненої речовини має вигляд

$$kT \ln c + \psi(P, T) + mgz = \text{const},$$

де m – маса молекули розчиненої речовини. Продиференціюємо цю рівність за висотою z :

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dz} + mg = 0.$$

З формул (2.43) і (9.14) випливає, що об'єм розчину дорівнює

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = N \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T + n \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_T.$$

Звідси видно, що похідна $v' = \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_T$ має сенс питомого об'єму розчиненої речовини. Отже,

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} + v' \frac{dP}{dz} + mg = 0. \quad (9.30)$$

Залежність $P(z)$ одержимо з умови рівноваги для роз-

чинника:

$$\mu_0(P, T) - ckT + Mgz = \text{const.}$$

Тут M – маса молекули розчинника. Диференціюючи це співвідношення, одержуємо

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \frac{dp}{dz} + Mg = 0. \quad (9.31)$$

Тут $\nu = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T$ – питомий об'єм розчинника. Виключаючи з рівнянь (9.30) і (9.31) dP/dz , знаходимо

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} - Mg \frac{\nu'}{\nu} + mg = 0. \quad (9.32)$$

Будемо вважати розчин нестисливим, тобто ν і ν' постійними. Тоді розв'язок рівняння (9.32) має вигляд

$$c(z) = c(0) \exp \left[- \left(m - \frac{\nu'}{\nu} M \right) \frac{gz}{kT} \right].$$

Це звичайна барометрична формула (2.108), у якій врахований закон Архімеда.

9.8. Виділення тепла і зміна об'єму при розчиненні

Процес розчинення супроводжується виділенням або поглинанням тепла, а також зміною об'єму системи. Обчислимо ці величини.

Визначимо максимальну роботу, яка може бути отримана за рахунок процесу розчинення. Нехай у процесі розчинення температура T і тиск P залишаються незмінними. Тоді з підрозділу 2.6 випливає, що максимальна робота дорівнює зміні потенціалу Гіббса $\delta\Phi$. Обчислимо цю зміну для процесу, при якому в розчині концентрації c додатково розчинюється мале число δn молекул сторонньої ре-

човини. Зміна $\delta\Phi$ всієї системи складається зі зміни потенціалу розчину $\delta\Phi_p$ і чистої речовини, яка розчинюється, $\delta\Phi'_0$. Зміна термодинамічного потенціалу розчину при додаванні до нього δn молекул розчиненої речовини дорівнює

$$\delta\Phi_p = \frac{\partial\Phi_p}{\partial n} \delta n = \mu' \delta n,$$

де μ' – хімічний потенціал розчиненої речовини в розчині. Зміну потенціалу чистої речовини, що розчинюється, запишемо у вигляді

$$\delta\Phi'_0 = -\frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = -\mu'_0 \delta n.$$

Тут μ'_0 – хімпотенціал чистої речовини, яка розчинюється, а мінус з'явився тому, що число молекул речовини, яка розчинюється, зменшується на δn . Повна зміна потенціалу Гіббса системи дорівнює

$$\delta\Phi = (\mu' - \mu'_0) \delta n.$$

Якщо розчин слабкий, хімпотенціал μ' дається формулою (9.16). Тоді

$$\delta\Phi = -kT \delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \quad (9.33)$$

де

$$c_0(P, T) = \exp\left(\frac{\mu'_0 - \psi}{kT}\right). \quad (9.34)$$

Тут c_0 – концентрація насиченого розчину (див. підрозділ 9.4). Дійсно, у рівновазі потенціал Φ при фіксованих T і P має мінімум, тобто $\delta\Phi = 0$ при $c = c_0$. Величина c_0 називається розчинністю. Вона залежить від температури і тиску. Розчинність (9.34) може бути отримана з умови

рівноваги

$$kT \ln c_0 + \psi(P, T) = \mu'_0$$

відносно обміну частинками розчиненої речовини між слабким розчином і чистою речовиною, яка розчинюється.

Величина $|\delta\Phi|$ дорівнює максимальній роботі, яка може бути отримана при розчиненні δn молекул сторонньої речовини в розчині. Вона ж дорівнює мінімальній роботі, яку необхідно виконати, щоб з розчину концентрації c виділити δn молекул розчиненої речовини.

Позначимо через δQ_P тепло, що поглинається у процесі розчинення при постійному тиску (якщо $\delta Q_P < 0$, то тепло виділяється). Оскільки тиск постійний, то тепло, яке поглинається, дорівнює зміні теплової функції δW . У підрозділі 2.3 показано, що

$$\delta Q_P = \delta W = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T} \right)_P. \quad (9.35)$$

Підставляючи сюди (9.33), одержуємо теплоту розчинення в слабкому розчині:

$$\delta Q_P = kT^2 \delta n \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln c_0 \right)_P. \quad (9.36)$$

Ця формула відповідає принципу Ле-Шательє. Дійсно, припустимо, що $\delta Q_P < 0$, тобто при розчиненні тепло виділяється. Тоді з (9.36) випливає, що з ростом температури розчинність зменшується. Іншими словами, система протидіє процесу нагрівання, який виводить її з рівноваги.

Визначимо різницю δV між об'ємом розчину і сумою об'ємів чистої речовини, яка розчинюється, і розчинника. З (2.43) випливає, що ця зміна дорівнює

$$\delta V = \left(\frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi \right)_T.$$

У випадку слабкого розчину з урахуванням (9.33) знаходимо звідси

$$\delta V = -kT \delta n \left(\frac{\partial}{\partial P} \ln c_0 \right)_T.$$

Легко переконатися в тому, що ця формула також відповідає принципу Ле-Шательє.

9.9. Термодинамічні нерівності в розчинах

У підрозділі 2.12 показано, що коли однокомпонентна нерівноважна система прямує до стану рівноваги із середовищем, то величина $E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N$ зменшується. Вважається, що підсистема обмінюється із середовищем енергією, об'ємом і частинками. Як і в підрозділі 2.12, величини, які належать до середовища, позначені індексом нуль, а величини, що характеризують підсистему, індексу не мають. Використаємо цей результат для одержання термодинамічних нерівностей у бінарному розчині.

Виділимо в розчині підсистему, яка містить N молекул розчинника і n молекул розчиненої речовини. Будемо вважати, що обміну частинками розчинника між підсистемою і середовищем (інша частина розчину) немає. Вони обмінюються лише енергією, об'ємом і молекулами розчиненої речовини. Тоді в процесі переходу нерівноважної підсистеми до стану рівноваги із середовищем величина $E - T_0 S + P_0 V - \mu'_0 n$ прямує до мінімального значення. Тут μ'_0 – хімічний потенціал розчиненої речовини в середовищі. Іншими словами, мінімальна робота

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n, \quad (9.37)$$

яку необхідно виконати, щоб домогтися відхилень δE ,

δS , δV , δn параметрів підсистеми від їх рівноважних значень, позитивна: $\delta R_{\min} > 0$. Підставляючи в цю нерівність (9.37) і виконуючи розклад приросту внутрішньої енергії підсистеми в ряд за степенями відхилень δS , δV , δn , одержуємо (див. підрозділ 2.8)

$$2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\delta S)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\delta V)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} (\delta n)^2 + \\ + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n > 0.$$

Вхідні сюди похідні належать до рівноважної підсистеми. Індекс нуль у рівноважних величин тут і нижче опущений. Ця квадратична форма позитивна, якщо її коефіцієнти задовольняють нерівності:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0.$$

З огляду на (2.86), перепишемо ці нерівності у вигляді

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} < 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial V} \end{vmatrix} < 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0. \quad (9.38)$$

Детермінанти (9.38) дорівнюють якобіанам

$$\frac{\partial(T, P, \mu')}{\partial(S, V, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, n} > 0.$$

Друга і третя нерівності набувають вигляду

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, n} < 0, \quad C_V > 0. \quad (9.39)$$

Аналогічні нерівності для однокомпонентної системи отримані в підрозділі 2.8. Першу нерівність перетворимо, використовуючи властивості якобіанів:

$$\frac{\partial(T, P, \mu')}{\partial(S, V, n)} = \frac{\partial(T, P, \mu')}{\partial(T, P, n)} \frac{\partial(T, P, n)}{\partial(S, V, n)} = \left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{T, P} \left(\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \right)_n < 0.$$

З урахуванням (9.39) звідси одержуємо $\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{T, P} > 0$.

Оскільки число частинок розчинника в підсистемі фіксоване, цю нерівність можна переписати так:

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{T, P} > 0, \quad (9.40)$$

де c – концентрація розчину (9.8). Для слабких розчинів $\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{T, P} = kT/c$, так що нерівність (9.40) завжди задовольняється.

9.10. Діаграми стану бінарних розчинів

З правила фаз (9.20) випливає, що бінарний розчин ($n=2$) може бути гомогенним ($r=1$), у рівновазі можуть співіснувати $r=2, 3, 4$ фази розчину. Число термодинамічних ступенів свободи такої системи $f=4-r$ може дорів-

нювати 3, 2, 1, 0 залежно від числа фаз. Значення $f = 3$ показує, що гомогенний розчин стійкий у деякій області значень змінних P, c, T , де c – концентрація розчину. Ці змінні зручно зіставити з точкою у тривимірному просторі. У цьому просторі введемо декартову систему координат, на осях якої будемо відкладати P, c, T .

Якщо дві фази бінарного розчину знаходяться у рівновазі, невідомими, які повинні бути визначені з рівнянь (9.19), є P, T і концентрації c_1 і c_2 двох фаз. У цьому випадку число термодинамічних ступенів свободи дорівнює $f = 2$. Це означає, що рівновага двох фаз бінарного розчину здійснюється для точок на деякій поверхні у просторі P, c, T . Тут c – концентрація однієї з фаз. Якщо під c вважати концентрацію іншої фази, ми одержимо іншу поверхню в цьому просторі. Надалі ми будемо вивчати перетин цих поверхонь площинами $P = \text{const}$ або площинами $T = \text{const}$. При перетині виникають криві, які називаються кривими рівноваги. Сукупність кривих рівноваги утворює діаграму станів бінарного розчину. Нижче будуть наведені типові приклади діаграм станів.

Для трьох фаз бінарного розчину $f = 1$. Іншими словами, три фази знаходяться у рівновазі уздовж деякої кривої в тривимірному просторі. Вона називається лінією потрійних точок. Чотири фази бінарного розчину співіснують при цілком визначених значеннях P, T, c_i ($i = 1, \dots, 4$). Розглянемо прості приклади діаграм станів.

Діаграма станів бінарної системи азот–кисень схематично показана на рис. 9.2. Вона називається сигарою.

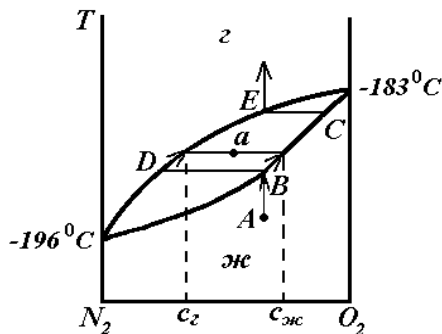


Рис. 9.2. Діаграма станів системи типу «сигара»

Криві рівноваги виникають у результаті перетину згаданих вище поверхонь площиною $P = 1 \text{ атм}$. Уздовж горизонтальної осі змінюється концентрація розчину. Ліворуч концентрація азоту дорівнює одиниці, а кисню – нулю, праворуч – навпаки. Температура відкладена уздовж осі ординат. В області z стійка гомогенна газоподібна суміш, а в області $жс$ – рідкий розчин. Видно, що азот і кисень у газоподібному і рідкому станах змішуються в будь-яких пропорціях. Якщо точка $a(c, T)$ потрапляє в область між кривими рівноваги, відбувається розшарування на дві фази. Концентрація газоподібної фази дорівнює c_z , а рідкої – $c_{жс}$. Відношення чисел частинок у фазах може бути знайдене за допомогою правила важеля. Лівий кінець сигари відповідає температурі кипіння чистого азоту, а правий – чистого кисню. Верхня і нижня границі сигари являють собою залежності температури конденсації і температури кипіння від складу розчину при даному тиску. Вони називаються кривими пари і кривими рідини відповідно. З'ясуємо, як кипить рідкий розчин.

Будемо вважати, що система знаходиться в циліндрі з поршнем, завдяки якому тиск підтримується постійним. Нехай вихідний стан рідкого розчину зображується точкою A на рис. 9.2. З ростом температури точка, яка зображує

стан, зміщується вертикально вгору. Коли вона досягає положення *B* на кривій рідини, з'являється перша порція пари. Її склад визначається абсцисою точки *D*. Пара збагачена азотом. Отже, рідина, яка залишилася, збагачена киснем. Її температура кипіння зростає (див. підрозділ 9.5). Зображуюча точка рухається кривою рідини до точки *C*. У цій точці рідина повністю википає, а пара, яка з'являється при цьому, має вихідний склад (точка *E* на кривій пари). Далі відбувається нагрівання газової суміші, склад якої визначається абсцисою точки *A*. Таким чином, рідкий розчин, на відміну від чистої рідини, википає в деякому інтервалі температур.

Розчини можуть бути не тільки газоподібними і рідкими, але і твердими. На рис. 9.3 наведена діаграма станів системи Ag–Cu.

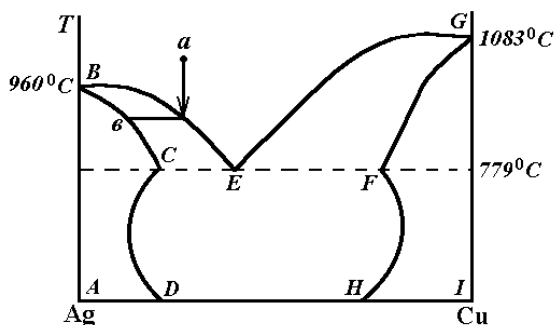


Рис. 9.3. Діаграма станів системи Ag–Cu

Температура плавлення чистого срібла дорівнює 960°C , а чистої міді – 1083°C . Вище кривої *BEG* розчин знаходиться в рідкому стані. Зображуваними точкам в області *CBE* відповідає рівновага рідкого і твердого розчинів міді в сріблі (α -фаза), а точкам в області *EGF* – рівновага рідкого розчину і твердого розчину срібла в міді (β -фаза). Їх склади визначаються абсцисами точок перетину горизон-

тальної прямої, яка проходить через зображуючу точку, з кривими BC , BE , GE , GF . В області $ABCD$ стійка однорідна α -фаза, а в області $GFHI$ – β -фаза.

Розглянемо кристалізацію рідкого розчину, склад і температура якого зображуються точкою a на рис. 9.3. Коли температура зменшується, точка a зміщується вертикально вниз і досягає кривої BE . У цей момент із рідкого розчину випадають великі кристали твердого розчину міді в сріблі. Склад твердого розчину зображується абсцисою точки v . Оскільки рідкий розчин збагачується міддю, його температура плавлення зменшується (див. підрозділ 9.5). Зображуюча точка зміщується вздовж кривої BE до точки E . Ця точка називається евтектичною. У точці E при температурі 779°C у рівновазі знаходяться рідкий розчин складу E , α -фаза складу C і β -фаза складу F . В евтектичній точці рідкий розчин цілком замерзає. З нього випадають дрібні кристали α - і β -фази. Вони утворюють евтектичну суміш. Їй відповідає область $DCFH$ на рис. 9.3. Якщо кристали із системи не видаляються, то точка, яка зображує стан, знаходиться на одній вертикалі з точкою a . Далі відбувається зменшення температури евтектики вихідного складу a .

Якщо вихідний склад рідкого розчину зображується точкою E , він цілком замерзає при температурі 779°C , причому з нього випадають дрібні кристали α - і β -фази, які утворюють евтектичну суміш.

На рис. 9.4 наведений приклад діаграми станів системи $\text{Cd}-\text{Bi}$, у якій тверді розчини не утворюються.

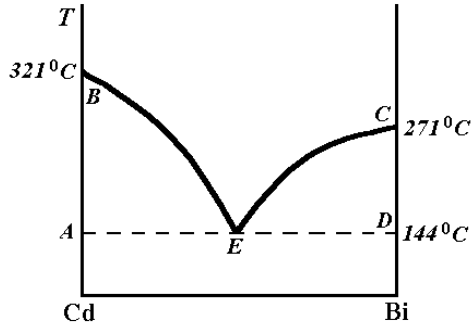


Рис. 9.4. Діаграма станів системи Cd–Bi

Вище кривої *BEC* розчин рідкий. В області *ABE* рідкий розчин знаходиться у рівновазі з чистими кристалами кадмію, а в області *CED* – з кристалами вісмуту. Нижче прямої *AED* існує евтектична суміш дрібних кристалів кадмію і вісмуту. Ми сподіваємося, що читач досить підготовлений до того, щоб самостійно з'ясувати, як відбувається кристалізація рідкого розчину вісмуту в кадмії.

РОЗДІЛ 10. ПОВЕРХНІ

10.1. Поверхневий натяг

До цього часу, розраховуючи термодинамічні величини макроскопічного тіла, ми не враховували його поверхню, точніше вузький перехідний шар між тілом і навколишнім середовищем. Це було можливо тому, що внесок об'єму тіла з лінійними розмірами R у термодинамічні величини пропорційний R^3 , а внесок поверхневого шару порядку R^2 . При великих значеннях R об'ємний внесок домінує над поверхневим. Це і дозволяє ігнорувати існування перехідного шару в процесі розрахунку термодинамічних величин. Між тим часто доводиться мати справу із системами, поверхня яких розгалужена, а також з явищами, обумовленими існуванням поверхні. Добре відомий приклад – капілярні явища. При вивченні цих явищ урахування поверхні тіла обов'язкове.

Із загального курсу фізики відомо, що перехідний шар між стичними тілами знаходиться в особливих умовах. Товщина цього шару порядку радіуса міжмолекулярної взаємодії (декілька ангстрем). Розглянемо, наприклад, поверхневий шар рідини, який граничить зі своєю парою. Якщо молекула знаходиться в глибині рідини, то сили, які діють на неї з боку інших молекул, компенсуються. Якщо ж молекула знаходиться в поверхневому шарі, такої компенсації немає. З'являється надлишок частинок, які тягнуть розглянуту молекулу всередину рідини, над молекулами, які тягнуть її в протилежному напрямку. Таким чином, на кожную молекулу в перехідному шарі діє сила, спрямована всередину рідини. Тому вихід молекули з глибини рідини на її поверхню супроводжується роботою проти цих сил. Ця робота йде на збільшення потенціальної енергії молекули за рахунок її кінетичної енергії. Отже, поверхневий шар має додаткову потенціальну енергію. Прагнення системи

зменшити величину цієї енергії виявляється у виникненні сил поверхневого натягу. Сила α , що діє на одиницю довжини контуру, який обмежує ділянку поверхні розділу, називається коефіцієнтом поверхневого натягу. Ця сила спрямована по дотичній до поверхні по внутрішній нормалі до контуру. Наведені тут міркування стосуються границі розділу будь-яких середовищ. Границя має поверхневу енергію і натяг. Ясно, що поверхнева енергія і величина α залежать від властивостей обох середовищ.

У перехідному шарі між двома середовищами властивості речовини змінюються неперервно. На рис. 10.1 суцільною лінією показана зміна густини n при переході із середовища 1 у середовище 2 по нормалі x до границі розділу.

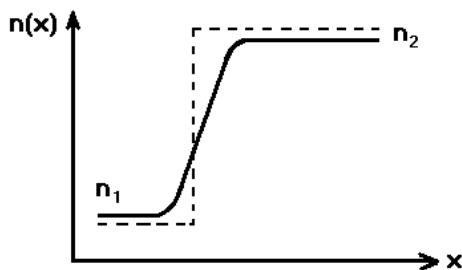


Рис. 10.1. Хід густини частинок на межі двох середовищ

Розрахувати мікроскопічно властивості такої неоднорідної системи важко. Тому в термодинаміці прийнято замінити плавний хід $n(x)$ стрибкоподібним (штрихова крива на рис. 10.1). Іншими словами, вузький перехідний шар замінюється геометричною поверхнею. Для знаходження її положення вимагаємо, щоб повний об'єм системи був рівним

$$V = V_1 + V_2, \quad (10.1)$$

де V_1 і V_2 – об'єми першого і другого середовищ, а повне число частинок

$$N = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad (10.2)$$

де n_1 і n_2 – густини в середовищах 1 і 2 далеко від границі розділу. Тим самим вважається, що число частинок на границі розділу

$$N_\Sigma = 0. \quad (10.3)$$

З рівнянь (10.1) і (10.2) знаходимо

$$V_1 = \frac{n_2 V - N}{n_2 - n_1}, \quad V_2 = \frac{N - n_1 V}{n_2 - n_1}.$$

Ці рівності фіксують вибір об'ємів V_1 і V_2 і чисел частинок $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$ у них. Тим самим фіксуються об'ємні частини інших термодинамічних величин. Наприклад, об'ємний внесок у вільну енергію всієї системи дорівнює

$$F_0 = F_1(V_1, T, N_1) + F_2(V_2, T, N_2), \quad (10.4)$$

де F_1 і F_2 – вільні енергії середовищ 1 і 2, T – температура. Ясно, що повна вільна енергія F системи залежить також від площі Σ границі розділу:

$$F(V_1, V_2, T, N_1, N_2, \Sigma). \quad (10.5)$$

Різниця величин (10.4) і (10.5) обумовлена існуванням границі розділу середовищ. Вона є поверхневою частиною вільної енергії $F_\Sigma = F - F_0$. Це стосується й інших термодинамічних потенціалів. Кожний з них має вигляд суми об'ємної і поверхневої частин.

Надалі ми обмежимося вивченням границі розділу двох ізотропних фаз речовини, які знаходяться у стані рівноваги. Із загальної фізики відомо, що для квазістатичного збільшення площі границі розділу на $d\Sigma$ необхідно виконати роботу

$$dA = \alpha d\Sigma. \quad (10.6)$$

Цю роботу необхідно врахувати в тотожностях (2.42) для термодинамічних потенціалів. Коефіцієнт поверхневого натягу α є функцією стану, яка залежить, взагалі кажучи, від двох змінних, наприклад, тиску і температури. Якщо ж йдеться про дві фази у рівновазі, то необхідно врахувати, що тиск і температура пов'язані між собою (див. рис. 8.1). Тому α залежить тільки від температури. Величина α , визначена співвідношенням (10.6), позитивна. Якби це було не так, то на обмежуючій поверхню розділу фаз контур діяли б сили, спрямовані по зовнішній нормалі до нього. Поверхня розділу фаз прагнула б зростати. Між тим, ця поверхня прагне прийняти найменше можливе (при даному об'ємі фаз) значення. Це і доводить, що $\alpha > 0$. Відомо, що одна ізотропна фаза, занурена в іншу, набуває форми кулі, якщо тільки знехтувати впливом гравітаційного поля.

Записуючи термодинамічні тотожності (2.42) для двофазної системи, необхідно мати на увазі, що тиск у фазах, розділених кривою поверхнею розділу, різний. Ця різниця обумовлена поверхневим натягом на границі розділу. Наприклад, зміна внутрішньої енергії двофазної системи при нескінченно малій квазістатичній зміні її параметрів має вигляд

$$dE = TdS - P_1dV_1 - P_2dV_2 + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \alpha d\Sigma. \quad (10.7)$$

Тут S – ентропія всієї системи, P_1 і P_2 – тиски у фазах 1 і 2, $\mu_1(T, P_1)$ і $\mu_2(T, P_2)$ – їх хімічні потенціали. З (10.7) випливає, що

$$\alpha = \left(\frac{\partial E}{\partial \Sigma} \right)_{S, V_1, V_2, N_1, N_2}.$$

Збільшення вільної енергії $F = E - TS$ системи дорівнює

$$dF = -SdT - P_1dV_1 - P_2dV_2 + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \alpha d\Sigma.$$

Віднімаючи з цієї рівності збільшення об'ємної частини вільної енергії (10.4), рівне

$$dF_0 = -S_1dT - P_1dV_1 + \mu_1dN_1 - S_2dT - P_2dV_2 + \mu_2dN_2,$$

одержуємо збільшення поверхневої вільної енергії

$$dF_\Sigma(T, \Sigma) = dF - dF_0 = -S_\Sigma dT + \alpha d\Sigma, \quad (10.8)$$

де $S_\Sigma = S - (S_1 + S_2)$ – поверхнева ентропія. З (10.8) знаходимо

$$S_\Sigma = -\left(\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T}\right)_\Sigma, \quad \alpha = \left(\frac{\partial F_\Sigma}{\partial \Sigma}\right)_T. \quad (10.9)$$

Співвідношення (10.8) дозволяє одержати поверхневу вільну енергію.

Адитивність F_Σ означає, що при зміні Σ в k разів при постійній температурі в стільки ж разів зміниться і F_Σ :

$$F_\Sigma(T, k\Sigma) = kF_\Sigma(T, \Sigma).$$

Диференціюючи цю рівність за k і покладаючи потім $k = 1$, знаходимо

$$\frac{\partial F_\Sigma}{\partial \Sigma} \Sigma = F_\Sigma.$$

З урахуванням (10.9) одержуємо звідси

$$F_\Sigma = \alpha \Sigma. \quad (10.10)$$

Видно, що α є вільною енергією одиниці площі границі розділу фаз. Оскільки $\alpha = \alpha(T)$, з (10.9) випливає

$$S_\Sigma = -\Sigma \frac{d\alpha}{dT}.$$

Поверхнева внутрішня енергія дорівнює

$$E_{\Sigma} = F_{\Sigma} + TS_{\Sigma} = \Sigma \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT} \right).$$

Вона збігається з вільною енергією лише в тому випадку, коли α не залежить від температури. Із співвідношень (2.91), (10.3) і (10.10) знаходимо внесок поверхні у великий потенціал:

$$\Omega - \Omega_0 = \Omega_{\Sigma} = \alpha \Sigma. \quad (10.11)$$

У критичній точці, розглянутій у підрозділі 8.5, рідка і газоподібна фази стають тотожними, поверхня розділу між ними зникає, тобто коефіцієнт поверхневого натягу стає рівним нулю. Одержимо закон цього зменшення в термінах критичних індексів, уведених у підрозділі 8.7. При наближенні до критичної точки ширина перехідного шару між фазами зростає і стає макроскопічною. Поблизу критичної точки ця ширина порядку величини кореляційного радіуса $r_c \sim (-t)^{-1/2}$ (див. (8.31)). Щоб одержати коефіцієнт поверхневого натягу, досить домножити r_c на сингулярну частину густини термодинамічного потенціалу. Оскільки теплоємність пропорційна $(-t)^{-\alpha}$ (α – критичний показник для теплоємності), ця густина порядку $(-t)^{2-\alpha} = (-t)^2$, тому що в теорії Ван-дер-Ваальса $\alpha = 0$. Отже, у критичній точці коефіцієнт поверхневого натягу зануляється за законом $(-t)^{3/2}$.

10.2. Формула Лапласа

Розглянемо рівновагу двох ізотропних фаз. Нехай фазою 1 є куля, занурена у фазу 2. Це може бути крапля рідини в парі або бульбашка пари в рідині. Тиски P_1 і P_2 у кожній з фаз постійні. Великий потенціал двофазної системи дорі-

вноє $\Omega = \Omega_0 + \Omega_\Sigma$, де Ω_0 – об'ємний внесок, $\Omega_\Sigma = \alpha\Sigma$ – поверхневий. З формули (2.94) випливає, що $\Omega_0 = -P_1V_1 - P_2V_2$, де V_1 і V_2 – об'єми фаз. Отже,

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 + \alpha\Sigma.$$

Вхідний сюди об'єм V_2 виразимо через повний об'єм системи $V = V_1 + V_2$. Тоді

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2(V - V_1) + \alpha\Sigma. \quad (10.12)$$

Оскільки фази знаходяться у рівновазі, їх хімічні потенціали однакові:

$$\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) = \mu. \quad (10.13)$$

Звідси випливає, що тиски $P_1 = P_1(T, \mu)$ і $P_2 = P_2(T, \mu)$ постійні уздовж фаз.

З рівнянь (10.12) і (10.13) видно, що великий потенціал залежить від змінних V, T, μ і об'єму V_1 . Оскільки

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad \Sigma = 4\pi r^2 \quad (r - \text{радіус кулі}),$$

величини V_1 і Σ пов'язані між собою. Припустимо, що величини V, T, μ фіксовані, а об'єм V_1 довільний. Тоді система, залишена самій собі, прагне до стану рівноваги. У рівновазі потенціал (10.12) мінімальний (див. підрозділ 2.12). Необхідна умова мінімуму така:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V_1} \right)_{V, T, \mu} = -(P_1 - P_2) + \alpha \frac{d\Sigma}{dV_1} = 0. \quad (10.14)$$

Для кулі $\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{2}{r}$. Отже, умова рівноваги набуває форми

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (10.15)$$

У рівновазі встановлюється цілком певне значення радіуса кулі, який залежить від T і μ . Формула (10.15) отримана Лапласом у 1806 році і носить його ім'я. У загальному випадку несферичної границі розділу фаз похідна $d\Sigma/dV_1$ дорівнює середній кривині поверхні в даній точці $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$, де r_1 і r_2 – головні радіуси кривини. Формула Лапласа набуває вигляду

$$P_1 - P_2 = \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (10.16)$$

Радіуси кривини можуть бути як позитивними, так і від'ємними величинами. Якщо центр кривини поверхні знаходиться усередині рідини, то $r > 0$, якщо ж поза рідиною, то поверхня буде не випуклою, а увігнутою і $r < 0$. З формули Лапласа (10.16) видно, що коли r_1 і r_2 позитивні, то $P_1 > P_2$. Це означає, що тиск більше в тому тілі, поверхня якого випукла. Якщо $r_1 = r_2 = \infty$, тобто поверхня розділу плоска, то тиски в обох тілах однакові.

Використаємо формулу (10.16) для дослідження механічної рівноваги стичних тіл. Припустимо, що зовнішні сили відсутні, тоді уздовж кожного з тіл тиск постійний. Отже, умова рівноваги має вигляд

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \text{const.} \quad (10.17)$$

Якщо поверхня вільна, з цієї умови випливає, що вона має сферичну форму. Якщо ж поверхня закріплена уздовж лінії, то її форма більш складна. Зокрема, коли йдеться про

рівновагу тонкої плівки рідини, закріпленої на твердій рамці, то в правій частині рівності (10.17) повинен стояти нуль. Дійсно, сума $\sum_{i=1}^2 r_i^{-1}$ повинна бути однаковою уздовж всієї вільної поверхні плівки. З іншого боку, на двох своїх сторонах вона повинна мати протилежні знаки, тому що одна сторона випукла, а інша увігнута. Звідси випливає, що умова рівноваги тонкої плівки має вигляд

$$\sum_i r_i^{-1} = 0.$$

Використовуючи цю умову, визначимо форму рідкої плівки, краї якої закріплені на двох однакових паралельних колах (рис. 10.2). Їх центри лежать на осі z , перпендикулярній площинам кіл.

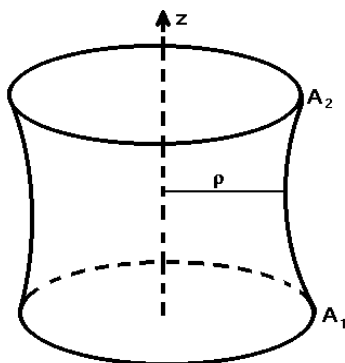


Рис. 10.2. Рідка плівка між двома колами

Поверхня плівки є поверхнею обертання кривої $z(\rho)$ (ρ – відстань від осі z до поверхні плівки) навколо осі z . Необхідно з'ясувати, яка поверхня обертання має мінімальну площу за умови, що кінці кривої $z(\rho)$ закріплені в точках A_1 і A_2 . Це і буде рівноважна поверхня плівки.

Площа поверхні обертання дорівнює

$$\Sigma = 2\pi \int_{z_1}^{z_2} dz \rho (1 + \rho'^2)^{1/2}, \quad (10.18)$$

де z_1 і z_2 – ординати центрів кіл, штрихом позначена похідна за z . Величина (10.18) є функціоналом від $\rho(z)$. Одержимо його мінімальне значення методом Ейлера. Варіюючи інтеграл (10.18), одержуємо рівняння Ейлера

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} - \frac{d}{dz} \frac{\partial F}{\partial \rho'} = 0,$$

де $F = \rho (1 + \rho'^2)^{1/2}$. Тут виконане інтегрування за частинами і враховано $\delta\rho(z_1) = \delta\rho(z_2) = 0$. Перший інтеграл цього рівняння дорівнює

$$F - \rho' \frac{\partial F}{\partial \rho'} = c_1, \quad \rho = c_1 (1 + \rho'^2)^{1/2}.$$

Інтегруючи ще раз, одержуємо

$$\rho = c_1 \operatorname{ch} \frac{z - c_2}{c_1}. \quad (10.19)$$

Постійні інтегрування c_1 і c_2 повинні бути знайдені так, щоб крива (10.19) проходила через точки A_1 і A_2 . Таким чином, поверхня плівки є поверхнею обертання ланцюгової лінії (10.19) навколо осі z .

10.3. Пружність пари над кривою поверхнею

Формула Лапласа (10.15) дає різницю тисків у фазах, які стикаються по сферичній границі розділу. Щоб знайти тиски P_1 і P_2 окремо, необхідно звернутися до умови рівнова-

ги фаз (10.13). У випадку плоскої границі розділу ця умова така:

$$\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T), \quad (10.20)$$

де P_0 – однаковий у фазах 1 і 2 тиск при температурі T . Віднімаючи від рівняння (10.13) рівняння (10.20), одержуємо

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \quad (10.21)$$

Якщо поверхневі ефекти слабкі, тобто $|P_{1,2} - P_0| \ll P_0$, у цьому рівнянні можна виконати розклад за степенями $\delta P_{1,2} = P_{1,2} - P_0$ і обмежитися лінійними членами:

$$\nu_1 \delta P_1 = \nu_2 \delta P_2, \quad (10.22)$$

де ν_1 і ν_2 – питомі об'єми фаз при плоскій границі між ними. З рівнянь (10.15) і (10.22) знаходимо

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{\nu_2}{\nu_2 - \nu_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{\nu_1}{\nu_2 - \nu_1}. \quad (10.23)$$

Застосуємо ці рівняння до рівноваги рідкої краплі 1 у парі 2.

Оскільки $\nu_2 \gg \nu_1$, з (10.23) одержуємо

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{\nu_1}{\nu_2}. \quad (10.24)$$

Таким чином, тиск усередині краплі і пружність насиченої пари над краплею перевищують P_0 – тиск при плоскій границі розділу фаз. З формул (10.24) видно, що $\delta P_2 \ll \delta P_1$, тобто тиск у парі трохи перевищує P_0 .

При зменшенні радіуса краплі різниця тисків (10.24) збільшується, і використаний вище розклад (10.21) у ряд Тейлора для пари неможливий. Для рідини як і раніше будемо вважати ліву частину рівняння (10.22) рівною $\nu_1 \delta P_1$.

Це можливо тому, що стисливість рідини мала у порівнянні зі стисливістю газу. Дійсно, квадратичний член розкладу лівої частини (10.21)

$$\frac{1}{2} \frac{\partial v_1}{\partial P_0} (P_1 - P_0)^2$$

пропорційний ізотермічній стисливості (2.53) рідини і може бути опущений. Що стосується газоподібної фази, то будемо вважати, що до неї можна застосувати рівняння стану ідеального газу (4.15). Тоді хімічний потенціал газу дорівнює (4.21). У результаті рівняння (10.21) набуває вигляду

$$v_1 \delta P_1 = kT \ln \frac{P_2}{P_0}.$$

Оскільки $\delta P_1 \gg \delta P_2$, різницю тисків $\delta P_1 = P_1 - P_2 + \delta P_2$ можна покласти рівною $\frac{2\alpha}{r}$. Тоді для тиску в парі одержуємо вираз

$$P_2 = P_0 \exp\left(\frac{2\alpha v_1}{rkT}\right).$$

При зменшенні радіуса краплі пружність насиченої пари над нею зростає так, як показано на рис. 10.3 суцільною кривою.

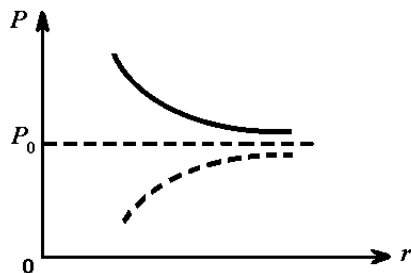


Рис. 10.3. Залежність пружності насиченої пари над рідкою краплею від її радіуса

Застосуємо рівняння (10.23) до рівноваги бульбашки

пари 1 у рідині 2. Оскільки тепер $v_1 \gg v_2$, то одержуємо

$$\delta P_1 = -\frac{2\alpha v_2}{r v_1}, \quad \delta P_2 = -\frac{2\alpha}{r}.$$

Тиск усередині бульбашки і у рідині менший тиску P_0 у фазах при плоскій границі розділу, причому $|\delta P_1| \ll |\delta P_2|$. Знову застосовуючи до газу рівняння стану (4.15), одержуємо для тиску в бульбашці вираз

$$P_1 = P_0 \exp\left(-\frac{2\alpha v_2}{rkT}\right).$$

Ця залежність показана на рис. 10.3 штриховою лінією.

10.4. Крайовий кут

Розглянемо краплю рідини 2 на плоскій поверхні твердого тіла 1. Відомо, що рідина або змочує поверхню (рис. 10.4 (а)), або незмочує її (рис. 10.4 (б)).

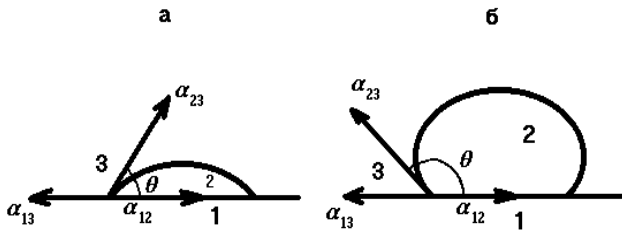


Рис. 10.4. Крапля рідини на підкладці:
а – змочування; б – незмочування

З'ясуємо, коли реалізується кожний з цих випадків.

Крапля стикається з твердим тілом і газом 3 по колу, яке знаходиться на площині, перпендикулярній площині рисунка. Напишемо умову рівноваги краплі. На одиничний елемент довжини кола діють сили поверхневого натягу

$\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$. Кожна з цих сил спрямована уздовж поверхні розділу середовищ, як показано на рис. 10.4(а). Рівнодіюча цих сил врівноважена молекулярними силами, які діють на краплю з боку твердого тіла вниз. Тому рівновага краплі забезпечується рівністю нулю сумарної проекції сил на горизонтальний напрямок:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta, \quad (10.25)$$

де θ – крайовий кут. Як правило, його вибирають в області, зайнятій рідиною (рис. 10.4).

З рівняння (10.25) одержуємо

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \quad (10.26)$$

З цієї формули видно, що в рівновазі повинна виконуватися нерівність

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23}.$$

Якщо $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, то крайовий кут гострий (рис. 10.4(а)).

Якщо ж $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, кут тупий (рис. 10.4(б)).

З (10.26) випливає, що при $\alpha_{12} = \alpha_{13}$ крайовий кут стає прямим. При $\alpha_{13} - \alpha_{12} = \alpha_{23}$ він стає рівним нулю. Це означає, що крапля розтікається поверхнею твердого тіла, тобто ми маємо справу з випадком повного змочування твердої поверхні рідиною. Повне змочування має місце і при $\alpha_{13} - \alpha_{12} > \alpha_{23}$. Якщо коефіцієнти поверхневого натягу задовольняють умову $\alpha_{13} + \alpha_{23} \leq \alpha_{12}$, рідина зовсім не змочує тверде тіло.

Крайовий кут визначає форму поверхні рідини в посудині (меніск), висоту підняття (опускання) рідини в капілярі. Переконаємося в цьому на прикладі.

Розглянемо умову рівноваги на поверхні тіла, яке знаходиться в однорідному полі тяжіння. Важливим прикладом

є рідина, яка має границю з атмосферою. Тиск атмосфери P_2 будемо вважати постійним. Рідину вважаємо нестисливою. Тоді тиск у ній дорівнює

$$P_1(z) = P_1(0) - \rho gz, \quad (10.27)$$

де ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння, вісь z спрямована проти вектора \vec{g} (див. підрозділ 2.13). З урахуванням (10.16) умова рівноваги рідини набуває вигляду

$$\alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \rho gz = \text{const.} \quad (10.28)$$

Використаємо цю умову для визначення форми поверхні рідини, яка піднялася між двома вертикальними паралельними плоскими пластинами (рис. 10.5).

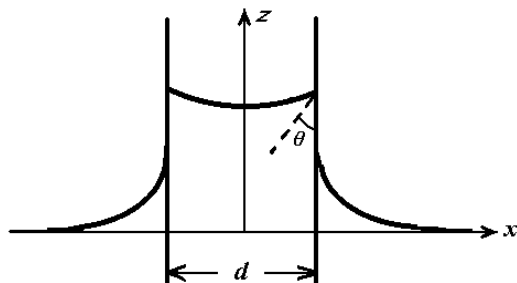


Рис. 10.5. Підняття рідини в капілярі

Система координат показана на рисунку. Площина (y, z) поділяє відстань d між пластинами навпіл, а площина (x, y) збігається з поверхнею рідини поза пластинами, далеко від них. У розглянутому випадку

$$r_1 = \infty, \quad r_2 = -\frac{(1+z'^2)^{3/2}}{z''},$$

де штрихами відзначені похідні за x . Тому рівняння

(10.28) може бути переписане у вигляді

$$\frac{2z}{a^2} - \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} = \text{const}, \quad (10.29)$$

де $a = \left(\frac{2\alpha}{g\rho} \right)^{1/2}$ – капілярна стала. Це рівняння справедливе уздовж усієї поверхні рідини. При $x = \pm\infty$ повинно бути $z = 0$, $r_2 = \infty$. Тому стала в правій частині рівняння (10.29) дорівнює нулю.

Перший інтеграл цього рівняння має вигляд

$$\left(1 + z'^2 \right)^{-1/2} = A - \frac{z^2}{a^2}, \quad (10.30)$$

де A – стала інтегрування. Вона різна при $|x| > d/2$ і $|x| < d/2$. Ясно, що в точках $|x| = d/2$ функція $z(x)$ має розрив. З рис. 10.5 видно, що в просторі між пластинами повинно бути $z' = 0$ при $x = 0$, а при $x = d/2$ похідна z' дорівнює $\text{ctg}\theta$, де θ – крайовий кут. Тоді з рівняння (10.30) знаходимо $z_0 = z(0) = a(A-1)^{1/2}$, $z_1 = z\left(\frac{d}{2}\right) = a(A - \sin\theta)^{1/2}$.

Інтегруючи рівняння (10.30), одержуємо

$$x = \int_{z_0}^z dz \frac{\left(A - \frac{z^2}{a^2} \right)}{\left[1 - \left(A - \frac{z^2}{a^2} \right)^2 \right]^{1/2}} = \frac{a}{2} \int_0^b \frac{du \cos u}{(A - \cos u)^{1/2}}, \quad (10.31)$$

де $b = a(A - \cos u)^{1/2}$, u – нова змінна, пов'язана із z співвідношенням $z = a(A - \cos u)^{1/2}$. Стала A визначається з умови $z(d/2) = z_1$. Звідси і з (10.31) одержуємо

$$d = a \int_0^{\frac{\pi}{2} - \theta} \frac{du \cos u}{(A - \cos u)^{1/2}}. \quad (10.32)$$

Формули (10.31) і (10.32) визначають форму поверхні рідини в просторі між пластинами. Якщо $d \rightarrow 0$, то $A \rightarrow \infty$. Тому при $d \ll a$ з формули (10.32) випливає $d = aA^{-1/2} \cos \theta$. Це дає $A = (a \cos \theta / d)^2$. У розглянутому наближенні висота підняття рідини дорівнює

$$z_0 \approx z_1 \approx \frac{a^2}{d} \cos \theta = \frac{2\alpha}{g\rho d} \cos \theta.$$

Елементарний вивід цієї формули є в курсі загальної фізики.

10.5. Утворення зародків при фазових переходах

У підрозділі 8.3 відзначалося, що рідина і пара над нею можуть знаходитися в метастабільних станах. Рідина може виявитися перегрітою, а пара – переохолодженою. Це означає, що на діаграмі станів, показаній на рис. 8.1, рідкому стану відповідають не тільки точки, розташовані ліворуч кривої рівноваги фаз, але і точки праворуч цієї кривої, у безпосередній близькості до неї. Аналогічно переохолодженій парі відповідають точки, розташовані ліворуч кривої рівноваги. Часто говорять про пересичену пару. Їй відповідають точки на діаграмі, розташовані вище кривої рів-

новаги фаз. З'ясуємо, яка роль поверхневого натягу в явищах перегріву та переохолодження.

Метастабільний стан речовини нестійкий. Через деякий час тіло, що знаходиться в метастабільному стані, переходить у стійкий стан. У підрозділі 8.8 відзначалося, що такий перехід здійснюється шляхом утворення зародків нової фази. Спочатку на прикладі переходу газу в рідину розглянемо цей процес якісно, а потім викладемо теорію цього явища.

Нехай газ ізотермічно стискується при температурі $T < T_k$ (див. рис. 8.5 і 8.6). Поки точка на ізотермі, яка зображує стан газу, не досягла положення 2, у газі за рахунок флуктуацій утворюються краплі рідини, але вони обов'язково випаровуються. Якщо ж зображуюча точка знаходиться на ділянці пересиченої пари 2*в*, ситуація різко змінюється. Тут, як і раніше, за рахунок флуктуацій утворюються краплі рідини різного радіуса r , але їх подальше існування залежить від розмірів крапель. Виявляється, що існує критичний радіус краплі r_k такий, що коли $r < r_k$, то крапля випаровується. Якщо ж $r > r_k$, краплі вигідно зростати. Отже, поява крапель критичного радіуса сигналізує про початок фазового переходу газу в рідину. Краплі критичного радіуса називаються зародками нової фази. На ділянці 2*в* ними є краплі рідини, а на ділянці 1*а* (див. рис. 8.6) – бульбашки пари в рідині.

Оскільки краплі рідини з'являються в газі за рахунок флуктуацій, імовірність появи краплі довільного радіуса r дається формулою (7.13), у якій R_{\min} – мінімальна робота, необхідна для утворення краплі, а $T_0 = T$ – температура, яка відповідає ізотермі на рис. 8.6. Щоб обчислити R_{\min} , звернемо увагу на частинки газу, які зберуться в краплю. Вони займають об'єм V і мають вільну енергію F . Тиск

у газі позначимо P . Газ є тим середовищем, у якому утвориться крапля рідини. Відповідні величини для краплі позначимо V' , F' , P' , де F' – об'ємна частина вільної енергії краплі. З формули (7.14) випливає, що мінімальна робота, необхідна для утворення краплі, дорівнює різниці величини $F + PV$ після і до утворення краплі, до якої необхідно додати поверхневу енергію краплі (10.10). Отже,

$$R_{\min} = F' + PV' - (F + PV) + \alpha\Sigma, \quad (10.33)$$

де $\Sigma = 4\pi r^2$ – площа поверхні краплі. Тут враховано $T_0 = T$, а тиск у середовищі позначено буквою P . Виділимо в правій частині рівності (10.33) різницю потенціалів Гіббса, додаючи і віднімаючи $P'V'$:

$$R_{\min} = \Phi' - \Phi - V'(P' - P) + \alpha\Sigma,$$

де Φ – термодинамічний потенціал газу, а Φ' – рідини. З урахуванням (2.84) одержуємо

$$R_{\min} = N' [\mu'(P', T) - \mu(P, T)] - V'(P' - P) + \alpha\Sigma. \quad (10.34)$$

Тут μ і μ' – хімічні потенціали газу і рідини, N' – число частинок у краплі. Воно дорівнює

$$N' = \frac{V'}{v'} = \frac{4\pi r^3}{3v'},$$

де v' – питомий об'єм рідини.

Як і в підрозділі 10.3, будемо вважати поверхневі ефекти слабкими. Тоді різниця $P' - P$ невелика і $\mu'(P', T)$ можна розкласти в ряд за степенями цієї різниці:

$$\mu'(P', T) = \mu'(P, T) + v'(P' - P) + \dots \quad (10.35)$$

У результаті мінімальна робота (10.34) набуває вигляду

$$R_{\min} = -\frac{4\pi r^3}{3\nu'} [\mu(P,T) - \mu'(P,T)] + 4\pi r^2 \alpha. \quad (10.36)$$

Отже, об'ємний і поверхневий внески в мінімальну роботу конкурують.

З рис. 8.3(a) видно, що знак різниці $\mu - \mu'$ у формулі (10.36) залежить від тиску. Абсциса P_0 точки перетину кривих відповідає горизонтальній ділянці 12 на рис. 8.6. Якщо $P < P_0$, хімічний потенціал рідини перевищує хімпотенціал газу. Доданки в правій частині рівності (10.36) позитивні. З ростом радіуса краплі мінімальна робота зростає (рис. 10.6, крива *a*), а імовірність (7.13) її утворення зменшується.

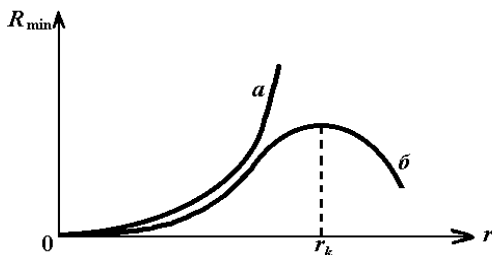


Рис. 10.6. Залежність мінімальної роботи від радіуса краплі

Тому утворення таких крапель не вигідне, вони випаровуються. Якщо ж $P > P_0$, тобто зображуюча точка знаходиться в області пересиченої пари, залежність $R_{\min}(r)$ дається кривою з максимумом (крива *b* на рис. 10.6). У цьому випадку краплі радіуса $r < r_k$ випаровуються, а радіуса $r > r_k$ зростають. З ростом r робота (10.36) зменшується, імовірність утворення краплі радіуса $r > r_k$ збільшується з ростом їх розмірів. Ясно, що фазовий перехід газу в рідину настає, коли з'являються краплі критичного радіуса r_k – зародки нової фази.

Радіус зародка знаходимо з рівняння $\partial R_{\min} / \partial r = 0$. Він дорівнює

$$r_{\kappa} = \frac{2\alpha v'}{\mu(P, T) - \mu'(P, T)}.$$

Якщо скористатися умовою нестійкої рівноваги краплі з парою

$$\mu'(P', T) = \mu(P, T)$$

і розкладом (10.35), радіус зародка можна переписати у вигляді

$$r_{\kappa} = \frac{2\alpha}{P' - P}.$$

Мінімальна робота утворення зародка дорівнює

$$R_{\min}(r_{\kappa}) = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P' - P)^2}.$$

Імовірність утворення зародка визначається експонентою

$$w_{\kappa} \sim \exp\left[-\frac{16\pi\alpha^3}{3kT(P' - P)^2}\right].$$

Перетворимо цей вираз. Запишемо $P' - P = \delta P' - \delta P$, де $\delta P' = P' - P_0$ і $\delta P = P - P_0$ – відхилення тисків у краплі і парі від їх значення P_0 при плоскій границі розділу фаз. Припускаючи $\delta P \ll P_0$ і $\delta P' \ll P_0$, скористаємося формулою (10.22). Тоді імовірність утворення зародка може бути представлена так:

$$w_{\kappa} \sim \exp\left[-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3kT(v - v')^2 (\delta P)^2}\right]. \quad (10.37)$$

Тут v – питомий об’єм пари, а $\delta P = P - P_0$ – ступінь його пересичення. Оскільки $v \gg v'$, вираз (10.37) приблизно дорівнює

$$w_k \sim \exp \left[-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3kTv^2 (\delta P)^2} \right].$$

Формула (10.37) придатна і у випадку нестійкої рівноваги бульбашки пари в рідині. У цьому випадку $v' \gg v$, а імовірність утворення зародка дорівнює

$$w_k \sim \exp \left[-\frac{16\pi\alpha^3}{3kT(\delta P)^2} \right].$$

Як відзначалося на початку цього підрозділу, ступінь метастабільності, замість δP , можна характеризувати величиною δT , пов'язаною з δP рівнянням Клапейрона – Клаузіуса (8.7). Виражаючи δP через δT за допомогою цього рівняння, з формули (10.37) одержуємо

$$w_k \sim \exp \left[-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3kq^2 (\delta T)^2} \right],$$

де q – питома теплота переходу, $\delta T = T - T_0$ – різниця між температурою T метастабільної фази, у рівновазі з якою знаходиться зародок, і температурою T_0 рівноваги фаз при плоскій границі розділу між ними.

Якщо краплі рідини в парі мають електричний заряд, то вони починають зростати не тільки в пересиченій парі, але й у парі, що не досягла насичення. Щоб переконатися в цьому, припустимо, що в центрі краплі зосереджений іон радіуса a із зарядом e . Тоді в рівнянні (10.36) необхідно врахувати різницю ΔW між енергією електричного поля,

створеного іоном у краплі, і енергією поля вільного іона:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{\varepsilon}{8\pi} \int_a^r dr 4\pi r^2 E_1^2 + \frac{1}{8\pi} \int_r^\infty dr 4\pi r^2 E^2 - \\ &- \frac{1}{8\pi} \int_a^\infty dr 4\pi r^2 E^2 = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right). \end{aligned} \quad (10.38)$$

Тут ε – діелектрична проникність рідини, $r > a$ – радіус краплі, E_1 – напруженість поля в краплі, E – у вакуумі. Якщо врахувати (10.38), формула (10.36) набуває вигляду

$$\begin{aligned} R_{\min} &= -\frac{4\pi r^3}{3\nu'} [\mu(P, T) - \mu'(P, T)] + \\ &+ 4\pi r^2 \alpha + \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right). \end{aligned} \quad (10.39)$$

Останній доданок у цій формулі негативний, причому його модуль зростає з ростом радіуса краплі. Отже, сума першого і третього доданків у правій частині рівняння (10.39) може виявитися негативною й у тому випадку, коли $\mu' > \mu$. Це означає, що заряд краплі зменшує радіус зародка. Краплі можуть зростати й у тому випадку, коли пара ще далека від насичення. Ясно, що це буде відбуватися і в пересиченій парі, коли $\mu > \mu'$. Такий стан пари створюється в камері Вільсона, яка реєструє треки заряджених частинок.

10.6. Поверхневий натяг розчинів. Адсорбція

Спосіб поділу термодинамічних величин чистої речовини на об'ємні і поверхневі розглянутий у підрозділі 10.1. Виконаємо цей поділ для розчину. Будемо вважати, що рідкий розчин 1 знаходиться у рівновазі з газовою сумішкою 2. Спосіб поділу фіксується умовами $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$, де V – повний об'єм системи, V_1 і V_2 – об'є-

ми фаз 1 і 2, N – повне число частинок розчинника в об’ємі V , N_1 і N_2 – числа частинок розчинника в об’ємах V_1 і V_2 . Таким чином, $N_\Sigma = 0$, як і в підрозділі 10.1.

Повне число частинок розчиненої речовини n також представимо у вигляді $n = n_0 + n_\Sigma$, де n_0 – об’ємний внесок, n_Σ – поверхневий. Під n_0 будемо розуміти $n_1V_1 + n_2V_2$, де n_1 і n_2 – постійні об’ємні густини частинок розчиненої речовини у фазах 1 і 2. Визначена в такий спосіб величина n_Σ може бути як позитивною, так і негативною.

Як і у випадку чистої речовини, великий потенціал системи дорівнює $\Omega = \Omega_0 + \Omega_\Sigma$, де $\Omega_\Sigma = \alpha\Sigma$ (див. (10.11)), але тепер коефіцієнт поверхневого натягу на границі фаз розчинів залежить не від однієї змінної, а від двох, наприклад, T і μ' . Тут μ' – хімічний потенціал розчиненої речовини. З (2.93) випливає, що число частинок розчиненої речовини на границі розділу фаз дорівнює

$$n_\Sigma = -\Sigma \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'} \right)_T, \quad (10.40)$$

де враховано $N_\Sigma = - \left(\frac{\partial \Omega_\Sigma}{\partial \mu} \right)_{T, \mu'} = 0$. Розглядаючи α як

функцію температури і поверхневої концентрації $\gamma = n_\Sigma / \Sigma$, перепишемо формулу (10.40) у вигляді

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma} \right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'} \right)_T.$$

Вхідна сюди похідна задовольняє нерівність

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right)_T > 0,$$

аналогічну (9.40). Отже, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T < 0$, тобто коефіцієнт поверхневого натягу зменшується зі збільшенням поверхневої концентрації.

Накопичення розчиненої речовини з об'єму фаз на поверхні розділу між ними називається адсорбцією. Покажемо, що при малих тисках газу над конденсованою фазою, з якої відбувається адсорбція, поверхнева концентрація пропорційна тиску.

Припустимо, що поверхня конденсованої фази знаходиться в рівновазі з ідеальним газом. На поверхні є N вузлів, кожний з яких здатний локалізувати одну частинку газу. Енергію частинки в локалізованому стані позначимо $-\varepsilon_0$. Тоді енергія n локалізованих частинок дорівнює $-\varepsilon_0 n$. Кратність виродження цього рівня дається відомою формулою

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Отже, статистична сума (3.9) локалізованих частинок дорівнює

$$Z_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \exp(\beta \varepsilon_0 n),$$

де β – обернена температура.

Локалізовані частинки будемо розглядати як систему в термостаті (газ над поверхнею), з яким вони обмінюються енергією і частинками. Тоді до них можна застосувати великий канонічний розподіл. Велика статистична сума (3.31) локалізованих частинок дорівнює

$$\Xi = \sum_{n=0}^N e^{\beta\mu n} Z_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left\{ \exp[\beta(\varepsilon_0 + \mu)] \right\}^n = \\ = \left\{ 1 + \exp[\beta(\varepsilon_0 + \mu)] \right\}^N,$$

де μ – хімічний потенціал частинок. Він збігається з хім-
потенціалом (4.21) ідеального газу над поверхнею.

Імовірність знайти на поверхні n адсорбованих части-
нок одержимо, підсумовуючи функцію розподілу (3.26) за
станами системи:

$$w(n) = \frac{1}{\Xi} e^{\beta\mu n} Z_n.$$

Тоді середнє число частинок, захоплених поверхнею, дорі-
внює

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n w(n) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = N \left\{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_0 + \mu)] \right\}.$$

Підставляючи сюди хімічний потенціал газу (4.21), одер-
жуємо для поверхневої концентрації адсорбованих части-
нок $c_\Sigma = \bar{n}/N$ формулу

$$c_\Sigma = \frac{P}{P + P_0(T)}, \quad (10.41)$$

де P – тиск газу, а

$$P_0(T) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right).$$

Формула (10.41) є ізотермою адсорбції. Вона отримана
Ленгмюром. З цієї формули видно, що при $P \ll P_0$ кон-
центрація c_Σ пропорційна тиску газу, а при $P \gg P_0$ вона

дорівнює одиниці. Насичення ізотерми адсорбції пов'язане з утворенням мономолекулярного шару на конденсованій поверхні.

Мінімальна робота, яку необхідно затратити для утворення адсорбційної плівки на границі розділу фаз розчинів, дорівнює $\Sigma(\alpha - \alpha_0)$, де α_0 – поверхневий натяг на чистій поверхні. Згідно з (9.35), теплота адсорбції дається формулою

$$Q = -\Sigma T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{T} \right),$$

яка має широке практичне застосування.

РОЗДІЛ 11. ФУНКЦІІ ГРІНА У КВАНТОВІЙ СТАТИСТИЦІ

11.1. Температурні функції Гріна

Термодинамічні функції ідеальних фермі- і бозе-газів були обчислені в розділі 5. Там передбачалося, що гамільтоніан системи в представленні вторинного квантування має вигляд

$$\hat{H}_0 = \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k, \quad (11.1)$$

де ε_k – енергія частинки в стані k , \hat{a}_k і \hat{a}_k^+ – оператори знищення і породження частинок у цьому стані. Гамільтоніан міжчастинкової взаємодії (6.80) у розділі 5 не враховувався. Між тим взаємодія частинок між собою істотно впливає на властивості системи. Вона не тільки обумовлює поправки до термодинамічних величин типу розглянутих у розділі 6, але може змінити структуру основного стану і характер спектра елементарних збуджень системи. Врахування ефектів міжчастинкової взаємодії – одна з основних задач статистичної фізики. У цьому розділі ми покажемо, як ця задача може бути розв’язана методом температурних функцій Гріна, розробленим Т. Мацубарою, О. О. Абрикосовим, Л. П. Горьковим і І. Є. Дзялошинським у 1955 році.

З квантової механіки відомо, що частинки необхідно розглядати як кванти якогось поля. Наприклад, частинки і дірки, розглянуті в підрозділі 5.3, з’являються в результаті квантування електронного поля $\psi_\alpha(\vec{r}, t)$. Оператори знищення і породження електронів у точці \vec{r} в момент часу t з проекцією спіну α будемо позначати $\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, t)$, $\hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}, t)$ відповідно. Ці оператори називаються польовими. У фіксований момент t вони підкоряються комутаційним співвідношенням

$$\{\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}), \hat{\psi}_{\alpha'}(\vec{r}')\} = 0, \quad \{\hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}), \hat{\psi}_{\alpha'}^+(\vec{r}')\} = 0, \quad (11.2)$$

$$\{\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}), \hat{\psi}_{\alpha'}^+(\vec{r}')\} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta(\vec{r} - \vec{r}'),$$

де $\{\hat{a}, \hat{b}\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$ – антикомутатор операторів \hat{a} і \hat{b} . У випадку бозонів антикомутатори в (11.2) необхідно замінити комутаторами.

Нехай \hat{H} – гамільтоніан взаємодіючих одна з одною частинок. Він має вигляд

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (11.3)$$

де \hat{H}_0 – гамільтоніан вільних частинок (11.1), а \hat{V} – гамільтоніан міжчастинкової взаємодії. Введемо мацубарівські польові оператори:

$$\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, \tau) = e^{\tau\hat{H}'} \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) e^{-\tau\hat{H}'}, \quad (11.4)$$

$$\hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}, \tau) = e^{\tau\hat{H}'} \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) e^{-\tau\hat{H}'}$$

Тут τ – допоміжна дійсна змінна, яка знаходиться у проміжку

$$0 \leq \tau \leq \beta \quad (11.5)$$

(β – зворотна температура);

$$\hat{H}' = \hat{H} - \mu\hat{N} = \hat{H}'_0 + \hat{V}, \quad \hat{H}'_0 = \hat{H}_0 - \mu\hat{N}, \quad (11.6)$$

\hat{N} – оператор числа частинок у системі, μ – її хімічний потенціал; $\hat{\psi}_\alpha(\vec{r})$ і $\hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r})$ – польові оператори в представленні Шредингера. Гамільтоніан \hat{H}' через ці оператори виражається так:

$$\hat{H}' = \sum_{\alpha} \int d^3 r \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \mu \right] \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \int d^3 r \int d^3 r' \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha'}^{+}(\vec{r}') \nu(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}_{\alpha'}(\vec{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}), \quad (11.7)$$

де m – маса частинки, ν – енергія взаємодії двох частинок, Δ – лапласіан, $\int d^3 r$ – інтегрування за об'ємом системи.

Використовуючи оператори (11.4), визначимо одночастинкову температурну функцію Гріна формальним співвідношенням:

$$G_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \tau, \vec{r}', \tau') = -\left\langle T_{\tau} \left[\hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}, \tau) \hat{\psi}_{\alpha'}^{+}(\vec{r}', \tau') \right] \right\rangle, \quad (11.8)$$

де кутовими дужками позначене середнє (1.35) за великим канонічним ансамблем Гіббса. Відповідний статистичний оператор дорівнює (3.27). Символ T_{τ} означає, що оператори в квадратних дужках повинні бути розставлені в хронологічному порядку. Це такий порядок, при якому аргумент τ операторних співмножників зростає справа наліво. У випадку фермі-частинок результат необхідно помножити на $(-1)^P$, де P – число перестановок фермієвських операторів при переході від вихідного порядку під знаком T_{τ} до хронологічного порядку. Наприклад,

$$T_{\tau} \left[\hat{\psi}(\tau) \hat{\psi}^{+}(\tau') \right] = \begin{cases} \hat{\psi}(\tau) \hat{\psi}^{+}(\tau'), & \tau > \tau', \\ -\hat{\psi}^{+}(\tau') \hat{\psi}(\tau), & \tau \leq \tau'. \end{cases} \quad (11.9)$$

Нерівності (11.5) забезпечують збіжність сліду операторів у формулі (11.8). Нижче ми розглянемо зв'язок функції Гріна (11.8) з термодинамічними величинами системи і методи її обчислення. Тут же обмежимося вивченням її

загальних властивостей.

Температурна (мацубарівська) функція Гріна (11.8) пов'язана з часовою функцією Гріна. Остання визначається співвідношенням

$$G_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = -\frac{i}{\hbar} \left\langle T_t \left[\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, t) \hat{\psi}_{\alpha'}^+(\vec{r}', t') \right] \right\rangle, \quad (11.10)$$

де t і t' – часові аргументи,

$$\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right), \quad (11.11)$$

$$\hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right)$$

– польові оператори в представленні Гейзенберга, T_t – символ хронологічного упорядкування за змінною t . Перехід від представлення Гейзенберга (11.11) до (11.4) здійснюється заміною $it/\hbar \rightarrow \tau$, причому часові аргументи вважаються чисто уявними. Вони знаходяться у проміжку $[0, -i\hbar\beta]$. Функція (11.10) описує розповсюдження збурення, при якому одна частинка додається до рівноважної системи або видаляється з неї. Коли $t > t'$, оператор породження, діючи першим, обумовлює збурення, додаючи до системи частинку в «точці» (α', \vec{r}', t') . Це збурення розповсюджується до моменту t , коли частинка видаляється із системи в «точці» (α, \vec{r}, t) . У момент t збурення знімається, система повертається у рівноважний стан. Якщо ж $t < t'$, першим діє оператор знищення. Збурення розповсюджується тепер до моменту t' . У цей момент частинка додається в «точку» (α', \vec{r}', t') , а система повертається

у рівноважний стан.

Підставляючи оператори (11.4) у формулу (11.8), з огляду на вираз (3.27) для статоператора і використовуючи циклічну інваріантність сліду, легко переконатися в тому, що функція Гріна (11.8) залежить від різниці $\tau = \tau_1 - \tau_2$. Ця різниця знаходиться у проміжку

$$-\beta \leq \tau \leq \beta. \quad (11.12)$$

У просторово-однорідній системі функція Гріна (11.8) залежить від $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

Переконаємося в тому, що фермієвська функція Гріна $G(\tau)$, задана у проміжку (11.12), задовольняє умову

$$G(\tau < 0) = -G(\tau + \beta > 0). \quad (11.13)$$

З визначення (11.8) випливає, що

$$G(\tau + \beta > 0) = -\text{Sp} \left\{ e^{\beta(\Omega - \hat{H}')} e^{(\tau + \beta)\hat{H}'} \hat{\psi} e^{-(\tau + \beta)\hat{H}'} \hat{\psi} \right\},$$

де Ω – великий потенціал системи. Циклічно переставляючи оператори під знаком сліду, перепишемо цей вираз так:

$$G(\tau + \beta > 0) = -\text{Sp} \left\{ e^{\beta(\Omega - \hat{H}')} \hat{\psi} e^{\tau\hat{H}'} \hat{\psi} e^{-\tau\hat{H}'} \right\} = -G(\tau < 0).$$

У випадку бозонів

$$G(\tau < 0) = G(\tau + \beta). \quad (11.14)$$

Співвідношення (11.13), (11.14) називаються умовами Кубо – Мартіна – Швінгера.

За змінними \vec{r} , τ можна виконати фур'є-перетворення функції Гріна (11.8). Перетворення Фур'є за змінною \vec{r} запишемо у вигляді (7.31), (7.32). Що стосується змінної τ ,

то функція $G(\tau)$, задана в інтервалі (11.12), може бути представлена у вигляді ряду Фур'є:

$$G(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{s=-\infty}^{+\infty} G(\zeta_s) e^{-i\zeta_s \tau}, \quad (11.15)$$

$$G(\zeta_s) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau G(\tau) e^{i\zeta_s \tau},$$

де $\zeta_s = \pi s / \beta$, s – номер «часової» компоненти Фур'є. З'ясуємо, як умова (11.13) впливає на компоненту Фур'є $G(\zeta_s)$. Для цього інтеграл, який входить у (11.15), представимо у вигляді

$$\int_{-\beta}^{\beta} d\tau = \int_{-\beta}^0 d\tau + \int_0^{\beta} d\tau.$$

У першому доданку врахуємо умову (11.13) і перейдемо до інтегрування за змінною $\tau' = \tau + \beta$. Тоді

$$G(\zeta_s) = \frac{1}{2} \int_0^{\beta} d\tau G(\tau) e^{i\zeta_s \tau} (1 - e^{-i\zeta_s \beta}).$$

Якщо

$$\zeta_s = \frac{\pi}{\beta} (2s + 1), \quad (11.16)$$

де $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, то вираз у дужках під знаком інтеграла дорівнює двійці. У протилежному випадку він дорівнює нулю. Отже, для ферміонів

$$G(\zeta_s) = \int_0^{\beta} d\tau G(\tau) e^{i\zeta_s \tau}, \quad (11.17)$$

де ζ_s дорівнює (11.16). У випадку бозонів компонента Фур'є, як і раніше, дорівнює (11.17), однак

$$\zeta_s = \frac{2\pi s}{\beta}. \quad (11.18)$$

Вирази (11.16) і (11.18) називаються непарними і парними мацубарівськими «частотами». Таким чином, функція (11.8) може бути представлена у вигляді

$$G(\vec{r}, \tau) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s=-\infty}^{\infty} G(\vec{p}, \zeta_s) e^{i\left(\frac{\vec{p}\vec{r}}{\hbar} - \zeta_s \tau\right)}, \quad (11.19)$$

де вектор \vec{p} і ζ_s (11.16) або (11.18) позначають компоненти Фур'є. Обернене перетворення має вигляд

$$G(\vec{p}, \zeta_s) = \int d^3 r \int_0^{\beta} d\tau G(\vec{r}, \tau) e^{-i\left(\frac{\vec{p}\vec{r}}{\hbar} - \zeta_s \tau\right)}. \quad (11.20)$$

Звідси видно, що для обчислення $G(\zeta_s)$ необхідно знати $G(\tau)$ лише при $\tau \geq 0$.

Далі ми побачимо, що для обчислення одночастинкової функції Гріна системи взаємодіючих частинок необхідно знати двочастинкову функцію Гріна K . Вона визначається співвідношенням

$$K(34, 12) = -\left\langle T_{\tau} \left(\hat{\psi}_3 \hat{\psi}_4 \hat{\bar{\psi}}_1 \hat{\bar{\psi}}_2 \right) \right\rangle, \quad (11.21)$$

де $1 = (\alpha_1, \vec{r}_1, \tau_1), \dots$ Ця функція описує збурення, обумовлені додаванням до системи двох частинок або видаленням двох частинок із системи. Наприклад, якщо τ_2 і τ_3 перевищують τ_1 і τ_4 , то функція K описує збурення при дода-

ванні до системи однієї частинки і видаленні з неї однієї частинки і наступне повернення системи до рівноваги в результаті видалення однієї частинки і додавання однієї частинки.

11.2. Функції Гріна вільних частинок

Функція Гріна (11.8) вільних електронів при $\tau > 0$ дорівнює

$$G_{\alpha\alpha'}^{(0)}(\vec{r}, \tau > 0) = -\langle \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, \tau) \hat{\psi}_{\alpha'} \rangle_0, \quad (11.22)$$

де $\langle \dots \rangle_0$ – усереднення за великим канонічним ансамблем з гамільтоніаном (11.1). Вибираючи $k = (\vec{p}, \alpha)$, запишемо цей гамільтоніан у вигляді

$$\hat{H}'_0 = \sum_{\vec{p}\alpha} \xi_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{p}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{p}\alpha}, \quad (11.23)$$

де $\xi_{\vec{p}} = \varepsilon_{\vec{p}} - \mu$ – енергія електрона, відрахована від хімпотенціалу, $\hat{a}_{\vec{p}\alpha}$ і $\hat{a}_{\vec{p}\alpha}^+$ – оператори знищення і породження електронів у стані з імпульсом \vec{p} і проекцією спіну α . Польові оператори, які входять у (11.22), виражаються через ці оператори співвідношеннями

$$\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p}\vec{r}\right), \quad (11.24)$$

$$\hat{\psi}_{\alpha'}(\vec{r}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{p}\alpha'}(\tau) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p}\vec{r}\right),$$

де V – об'єм системи. Підставляючи вираз (11.24) у формулу (11.22), одержуємо

$$G_{\alpha\alpha'}^{(0)}(\vec{r}, \tau > 0) = -\frac{1}{V} \sum_{\vec{p}\vec{p}'} \langle \hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau) \hat{a}_{\vec{p}'\alpha'}^+ \rangle_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p}\vec{r}\right). \quad (11.25)$$

З'ясуємо, як оператор знищення електронів, який входить сюди, залежить від τ .

Довільний оператор \hat{F} у представленні Мацубари має вигляд (11.4)

$$\hat{F}(\tau) = e^{\tau\hat{H}'} \hat{F} e^{-\tau\hat{H}'}. \quad (11.26)$$

Він задовольняє рівняння руху

$$-\frac{\partial}{\partial\tau} \hat{F}(\tau) = [\hat{F}(\tau), \hat{H}'] \quad (11.27)$$

з початковою умовою

$$\hat{F}(0) = \hat{F}.$$

Тут $[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ – комутатор операторів \hat{a} і \hat{b} . Отже,

$$-\frac{\partial}{\partial\tau} \hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau) = [\hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau), \hat{H}'_0]. \quad (11.28)$$

Комутатор у правій частині цього рівняння легко обчислюється за допомогою комутаційних співвідношень (6.83)

$$\{\hat{a}_1, \hat{a}_{1'}\} = 0, \quad \{\hat{a}_1^+, \hat{a}_{1'}^+\} = 0, \quad \{\hat{a}_1, \hat{a}_{1'}^+\} = \delta_{11'}, \quad (11.29)$$

де $1 = (\vec{p}, \alpha)$, $1' = (\vec{p}', \alpha')$. У результаті рівняння (11.28) набуває вигляду

$$-\frac{\partial}{\partial\tau} \hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau) = \xi_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau).$$

Його розв'язком є функція

$$\hat{a}_{\vec{p}\alpha}(\tau) = \hat{a}_{\vec{p}\alpha} e^{-\xi_{\vec{p}}\tau}. \quad (11.30)$$

Аналогічно можна показати, що

$$\hat{a}_{\vec{p}\alpha}^+(\tau) = \hat{a}_{\vec{p}\alpha}^+ e^{\xi_{\vec{p}}\tau}. \quad (11.31)$$

Підставляючи розв'язок (11.30) у (11.25), знаходимо

$$G_{\alpha\alpha'}^{(0)}(\vec{r}, \tau > 0) = -\frac{1}{V} \sum_{\vec{p}\vec{p}'} \langle \hat{a}_{\vec{p}\alpha}^+ \hat{a}_{\vec{p}'\alpha'}^+ \rangle_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p}\vec{r} - \xi_{\vec{p}}\tau\right). \quad (11.32)$$

Для обчислення середнього $\langle \hat{a}_1 \hat{a}_1^+ \rangle_0$, яке входить у (11.32), знову скористаємося комутаційними співвідношеннями (11.29)

$$\langle \hat{a}_1 \hat{a}_1^+ \rangle_0 = \delta_{11'} - \langle \hat{a}_{1'}^+ \hat{a}_1 \rangle_0 \quad (11.33)$$

і циклічною інваріантністю сліду

$$\langle \hat{a}_1 \hat{a}_1^+ \rangle_0 = \frac{1}{\Xi} \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{H}'_0} \hat{a}_1 \hat{a}_1^+ \right\} = \frac{1}{\Xi} \text{Sp} \left\{ \hat{a}_1^+ e^{-\beta \hat{H}'_0} \hat{a}_1 \right\}, \quad (11.34)$$

де Ξ – велика статистична сума (3.28) ідеального електронного газу. Вхідний сюди добуток

$$\hat{a}_1^+ e^{-\beta \hat{H}'_0}$$

може бути перетворений за допомогою формули (див. (11.26) і (11.31))

$$\hat{a}_1^+ e^{\xi_{1'}\tau} = e^{\tau \hat{H}'_0} \hat{a}_{1'}^+ e^{-\tau \hat{H}'_0}.$$

При $\tau = \beta$ з цієї формули випливає

$$\hat{a}_1^+ e^{-\beta \hat{H}'_0} = e^{\beta \xi_{1'}} e^{-\beta \hat{H}'_0} \hat{a}_{1'}^+. \quad (11.35)$$

Підставляючи цей вираз у (11.34), одержуємо

$$\langle \hat{a}_1 \hat{a}_1^+ \rangle_0 = e^{\beta \xi_{1'}} \langle \hat{a}_{1'}^+ \hat{a}_1 \rangle_0.$$

У результаті співвідношення (11.33) набуває вигляду

$$\left\langle \hat{a}_1^+ \hat{a}_1 \right\rangle_0 = \delta_{1'1} \bar{n}_1, \quad (11.36)$$

де

$$\bar{n}_1 = \left(e^{\beta \xi_1} + 1 \right)^{-1} \quad (11.37)$$

– фермієвська функція (5.2). Підстановка (11.33) і (11.36) у (11.32) дає

$$G_{\alpha\alpha'}^{(0)} = G_0 \delta_{\alpha\alpha'},$$

де

$$G_0(\vec{r}, \tau > 0) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} (\bar{n}_{\vec{p}} - 1) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p}\vec{r} - \xi_{\vec{p}}\tau \right). \quad (11.38)$$

Порівнюючи цей вираз з формулою (11.19), одержуємо просторову компоненту Фур'є функції Гріна (11.38):

$$G_0(\vec{p}, \tau > 0) = (\bar{n}_{\vec{p}} - 1) e^{-\xi_{\vec{p}}\tau}. \quad (11.39)$$

Якщо $\tau < 0$, знаходимо

$$G_0(\vec{p}, \tau \leq 0) = \bar{n}_{\vec{p}} e^{-\xi_{\vec{p}}\tau}. \quad (11.40)$$

Часова компонента Фур'є функції Гріна дорівнює

$$G_0(\vec{p}, \zeta_s) = \int_0^{\beta} d\tau G_0(\vec{p}, \tau) e^{i\zeta_s\tau} = \frac{1}{i\zeta_s - \xi_{\vec{p}}}. \quad (11.41)$$

Як і точна функція (11.20), вона визначена в точках

$$z_s = i\zeta_s = i\frac{\pi}{\beta}(2s+1), \quad (11.42)$$

розташованих на уявній осі площини комплексної енергії.

Корисно використати вираз (11.41) для одержання формул (11.39) і (11.40). Для цього підставимо (11.41) у суму

(11.15):

$$G_0(\bar{p}, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_s \frac{e^{-i\zeta_s \tau}}{i\zeta_s - \xi_{\bar{p}}}$$

Щоб обчислити вхідну сюди суму за непарними мацубарівськими частотами, розглянемо контурний інтеграл

$$J = \oint_C \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{-z\tau}}{(e^{-\beta z} + 1)(z - \xi_{\bar{p}})},$$

де контур C складається з двох вертикальних прямих на рис. 11.1, які охоплюють полюси функції $(e^{-\beta z} + 1)^{-1}$ в точках $z_s = i\zeta_s$, а $\tau > 0$.

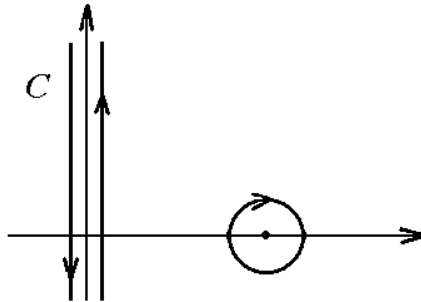


Рис. 11.1. Контур інтегрування в інтегралі J

Оскільки усередині контуру C знаходяться лише полюси z_s , а лишок функції $(e^{-\beta z} + 1)^{-1}$ в полюсі дорівнює β^{-1} , то згідно з теоремою Коші інтеграл J збігається з G_0 . З іншого боку, підінтегральна функція при $\tau > 0$ дозволяє деформувати контур C , перетворивши його в коло навколо полюса $\xi_{\bar{p}}$ (рис. 11.1). Обчислюючи лишок у цьому полюсі, одержуємо формулу (11.39). Якщо $\tau \leq 0$, необхідно розгля-

нути інтеграл

$$-\oint_C \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{-z\tau}}{(e^{\beta z} + 1)(z - \xi_{\vec{p}})}, \quad (11.43)$$

який збігається з G_0 . Знову деформуючи контур, як показано на рис. 11.1, одержуємо (11.40).

Двочастинкова функція Гріна вільних електронів, зібрана на операторах вторинного квантування, визначається виразом

$$K_0(34,12) = -\langle T_\tau (\hat{a}_3 \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2) \rangle_0, \quad (11.44)$$

де $1 = (\alpha_1, \vec{p}_1, \tau_1), \dots$. Якщо $\tau_3 > \tau_4 > \tau_1 > \tau_2$, з урахуванням (11.31) і (11.32) одержуємо

$$K_0(34,12) = -e^{-(\xi_3 \tau_3 + \xi_4 \tau_4 - \xi_1 \tau_1 - \xi_2 \tau_2)} \langle \hat{a}_3 \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \rangle_0, \quad (11.45)$$

де тепер індекси при операторах дорівнюють $1 = (\alpha_1, \vec{p}_1), \dots$. Використовуючи комутаційні співвідношення (11.29), перемістимо оператор \hat{a}_3 у середньому праворуч:

$$\langle \hat{a}_3 \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \rangle_0 = -\delta_{13} \langle \hat{a}_4 \hat{a}_2 \rangle_0 + \delta_{23} \langle \hat{a}_4 \hat{a}_1 \rangle_0 - \langle \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3 \rangle_0.$$

У виразі для середнього

$$\langle \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3 \rangle_0 = \frac{1}{\Xi} \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}'_0} \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3 \right)$$

переставимо оператор \hat{a}_3 ліворуч і скористаємося формулою

$$\hat{a}_3 e^{-\beta \hat{H}'_0} = e^{-\beta \xi_3} e^{-\beta \hat{H}'_0} \hat{a}_3,$$

аналогічною (11.35). Тоді середнє значення добутку чотирьох операторів буде дорівнювати

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_3 \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \rangle_0 &= -\delta_{13} \left(1 + e^{-\beta \xi_3}\right)^{-1} \langle \hat{a}_4 \hat{a}_2 \rangle_0 + \\ &+ \delta_{23} \left(1 + e^{-\beta \xi_3}\right)^{-1} \langle \hat{a}_4 \hat{a}_1 \rangle_0. \end{aligned}$$

Оскільки

$$\left(1 + e^{-\beta \xi_3}\right)^{-1} = 1 - \bar{n}_3,$$

це середнє можна переписати у вигляді

$$\langle \hat{a}_3 \hat{a}_4 \hat{a}_1 \hat{a}_2 \rangle_0 = -\delta_{13} (1 - \bar{n}_3) \langle \hat{a}_4 \hat{a}_2 \rangle_0 + \delta_{23} (1 - \bar{n}_3) \langle \hat{a}_4 \hat{a}_1 \rangle_0. \quad (11.46)$$

Підставляючи (11.46) у (11.45), одержуємо для двочастинкової функції Гріна (11.44) при $\tau_3 > \tau_4 > \tau_1 > \tau_2$ вираз

$$\begin{aligned} K_0(34,12) &= e^{-(\xi_3 \tau_3 + \xi_4 \tau_4 - \xi_1 \tau_1 - \xi_2 \tau_2)} \times \\ &\times \left[\delta_{13} (1 - \bar{n}_3) \langle \hat{a}_4 \hat{a}_2 \rangle_0 - \delta_{23} (1 - \bar{n}_3) \langle \hat{a}_4 \hat{a}_1 \rangle_0 \right]. \end{aligned}$$

Якщо врахувати (11.39) і (11.40), цій формулі можна надати вигляду

$$K_0(34,12) = G_0(3,1)G_0(4,2) - G_0(3,2)G_0(4,1), \quad (11.47)$$

де

$$G_0(1,2) = -\left\langle T_\tau \left(\hat{a}_1 \hat{a}_2 \right) \right\rangle_0 \quad (11.48)$$

– одночастинкова функція Гріна вільних електронів, зібрана на операторах вторинного квантування. Формула (11.47) справедлива при будь-якому співвідношенні часів τ .

Рівність (11.47) безпосередньо узагальнюється на випадок середнього значення будь-якого числа операторів під знаком хронологічного добутку. З (11.47) видно процедуру обчислення таких середніх. Необхідно всіма можливими способами об'єднувати (спарювати) оператори знищення з операторами породження. Спарюються всі оператори,

а способи спарювання підсумовуються. Спарені оператори необхідно поставити поруч і винести за знак середнього (така операція називається «виплутуванням»). При цьому необхідно стежити за числом перестановок фермієвських операторів, необхідних для цього. При непарному числі перестановок доданок необхідно помножити на -1 . Якщо число перестановок парне, знак доданка залишається колишнім. Потім два спарені оператори $\hat{a}_i, \hat{a}_{i'}$ необхідно замінити множителем

$$\left\langle T_{\tau}(\hat{a}_i \hat{a}_{i'}) \right\rangle_0 = - \left\langle T_{\tau}(\hat{a}_{i'} \hat{a}_i) \right\rangle_0 = -G_0(i, i'). \quad (11.49)$$

У результаті середнє значення хронологічного добутку будь-якого числа операторів (число операторів породження повинне дорівнювати числу операторів знищення) дорівнює сумі добутків попарних середніх. Це твердження називається теоремою Віка. Вона справедлива і для середнього $\langle \dots \rangle_0$ від хронологічного добутку польових операторів. Ми довели цю теорему на прикладі чотирьох операторів. Використовуючи описану вище процедуру, читач переконається в її справедливості при будь-якому числі операторів.

11.3. Зв'язок термодинамічного потенціалу з функцією Гріна

Повернемося до системи взаємодіючих електронів. Оператор густини електронів у точці \vec{r} дорівнює

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}).$$

Його середнє за великим канонічним ансамблем Гіббса дає густину електронів, яка спостерігається:

$$n = \sum_{\alpha} \langle \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) \rangle.$$

В однорідній системі ця величина не залежить від \vec{r} . Отже, повне число частинок в об'ємі V системи дорівнює

$$N = V \sum_{\alpha} \langle \hat{\psi}_{\alpha}^{+} \hat{\psi}_{\alpha} \rangle.$$

Цей вираз можна записати у вигляді

$$N = V \sum_{\alpha} \text{Sp} \left\{ e^{\beta(\Omega - \hat{H}')} \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}) e^{-\tau \hat{H}'} e^{\tau \hat{H}'} \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) e^{-\tau \hat{H}'} e^{\tau \hat{H}'} \right\}.$$

Циклічно переставляючи оператори під знаком сліду, одержуємо

$$N = V \sum_{\alpha} \langle \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}, \tau) \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}, \tau) \rangle.$$

Як і слід було чекати, густина електронів у рівноважній системі не залежить від часу. Вхідне сюди середнє пов'язане з функцією Гріна (11.8) співвідношенням

$$\langle \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}, \tau) \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}, \tau) \rangle = G_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \tau; \vec{r}, \tau + \delta) \Big|_{\delta \rightarrow 0^+},$$

де $\delta \rightarrow 0^+$ означає, що величина δ прямує до нуля з боку позитивних значень. У результаті число електронів у системі пов'язане з температурною функцією Гріна співвідношенням

$$N = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} V \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \tau; \vec{r}, \tau + \delta).$$

Підставляючи сюди фур'є-розклад (11.19), знаходимо

$$N = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} V \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s=-\infty}^{\infty} G_{\alpha\alpha}(\vec{p}, \zeta_s) e^{i\zeta_s \delta}. \quad (11.50)$$

З іншого боку, густина електронів може бути виражена через їх функцію розподілу $f(\vec{p})$ за імпульсами (див. (4.7)):

$$\frac{N}{V} = 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f(\vec{p}). \quad (11.51)$$

Множник $\sum_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha} = 2$ перед інтегралом враховує дві орієнтації спіну електрона. Порівнюючи формули (11.50) і (11.51), одержуємо зв'язок функції розподілу з грінівською функцією:

$$f(\vec{p}) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\beta} \sum_s G(\vec{p}, \zeta_s) e^{i\zeta_s \delta}. \quad (11.52)$$

Рівняння (11.50) дає число електронів у відкритій системі як функцію змінних V, T, μ , які задають її макростан. Це число пов'язане з похідною від великого потенціалу співвідношенням (2.93):

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

Інтегруючи це співвідношення за μ , одержуємо зв'язок термодинамічного потенціалу S з температурною функцією Гріна взаємодіючих електронів:

$$\Omega(V, T, \mu) = -2V \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_s G(\vec{p}, \zeta_s) e^{i\zeta_s \delta}. \quad (11.53)$$

Інші термодинамічні величини можуть бути обчислені за схемою, описаною в розділі 2.

Як приклад використання формули (11.52) розглянемо ідеальний електронний газ. Підставляючи в (11.52) функцію Гріна (11.41), одержуємо для функції розподілу віль-

них електронів вираз

$$f_0(\vec{p}) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\beta} \sum_{s=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\zeta_s \delta}}{i\zeta_s - \xi_{\vec{p}}}, \quad (11.54)$$

де ζ_s – непарні мацубарівські частоти (11.16). Ця сума збігається з інтегралом (11.43) при $\tau \rightarrow 0^-$. Отже, функція розподілу (11.54) може бути отримана з (11.40) при $\tau = 0$. Як і очікувалось, вона дорівнює функції Фермі (11.37):

$$f_0(\vec{p}) = \bar{n}_{\vec{p}}. \quad (11.55)$$

З формули (11.53) видно, що для обчислення термодинамічних величин системи взаємодіючих частинок необхідно знати одночастинкову температурну функцію Гріна (11.8). Її обчислення – одна з актуальних задач статистичної фізики. Далі на прикладі нормальної електронної рідини ми побачимо, як розв'язується ця задача.

11.4. Температурний оператор розсіювання

Оператори $\exp(\pm\tau\hat{H}')$, які входять у формули (11.4) і (11.8), не можна представити у вигляді добутку операторів $\exp(\pm\tau\hat{H}'_0)$ і $\exp(\pm\tau\hat{V})$, оскільки оператори \hat{H}'_0 і \hat{V} не комутують. Тому введемо новий оператор $\hat{\sigma}$, визначивши його співвідношенням

$$e^{-(\tau-\tau_0)\hat{H}'} = e^{-(\tau-\tau_0)\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\tau, \tau_0), \quad (11.56)$$

де τ і τ_0 належать інтервалу (11.5). Далі ми часто будемо вибирати $\tau_0 = 0$ і позначати $\hat{\sigma}(\tau, 0) = \hat{\sigma}(\tau)$. З цієї формули видно, що

$$\hat{\sigma}(\tau_0, \tau_0) = 1. \quad (11.57)$$

Одержимо диференціальне рівняння для $\hat{\sigma}(\tau)$. Для цього продиференціюємо співвідношення (11.56) за τ і врахуємо (11.6). У результаті одержимо

$$-\frac{\partial \hat{\sigma}(\tau)}{\partial \tau} = \hat{V}_D(\tau) \hat{\sigma}(\tau). \quad (11.58)$$

Тут

$$\hat{V}_D(\tau) = e^{\tau \hat{H}'_0} \hat{V} e^{-\tau \hat{H}'_0} \quad (11.59)$$

– оператор міжчастинкової взаємодії (див. останній доданок у гамільтоніані (11.7)) у представленні Дірака.

Рівняння (11.58) з початковою умовою (11.57) еквівалентне інтегральному рівнянню

$$\hat{\sigma}(\tau) = 1 - \int_0^{\tau} d\tau_1 \hat{V}_D(\tau_1) \hat{\sigma}(\tau_1). \quad (11.60)$$

Формальний розв'язок цього рівняння представимо у вигляді ітераційного ряду за степенями \hat{V} :

$$\hat{\sigma} = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{\sigma}_n, \quad (11.61)$$

де $\hat{\sigma}_0 = 1$,

$$\hat{\sigma}_n(\tau) = (-1)^n \int_0^{\tau} d\tau_1 \hat{V}_D(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \hat{V}_D(\tau_2) \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \hat{V}_D(\tau_n).$$

Зокрема,

$$\hat{\sigma}_2(\tau) = (-1)^2 \int_0^{\tau} d\tau_1 \hat{V}_D(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \hat{V}_D(\tau_2).$$

Тут інтегрування виконується за площиною нижнього трикутника на рис. 11.2. Зручно перейти до інтегрування за квадратом зі стороною τ .

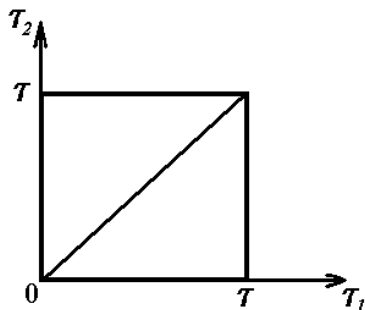


Рис. 11.2. Область інтегрування в $\hat{\sigma}_2$

Для цього запишемо

$$\hat{\sigma}_2 = \frac{(-1)^2}{2} \int_0^\tau d\tau_1 \hat{V}_D(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \hat{V}_D(\tau_2) + \\ + \frac{(-1)^2}{2} \int_0^\tau d\tau_2 \hat{V}_D(\tau_2) \int_0^{\tau_2} d\tau_1 \hat{V}_D(\tau_1).$$

Другий доданок отриманий з першого заміною змінних інтегрування $\tau_1 \leftrightarrow \tau_2$. У другому доданку інтегрування виконується за верхнім трикутником на рис. 11.2. Отже, $\hat{\sigma}_2$ дорівнює інтегралу за квадратом

$$\hat{\sigma}_2(\tau) = \frac{(-1)^2}{2} \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^\tau d\tau_2 T_\tau \left[\hat{V}_D(\tau_1) \hat{V}_D(\tau_2) \right],$$

де

$$T_\tau \left[\hat{V}_D(\tau_1) \hat{V}_D(\tau_2) \right] = \begin{cases} \hat{V}_D(\tau_1) \hat{V}_D(\tau_2), & \tau_1 > \tau_2, \\ \hat{V}_D(\tau_2) \hat{V}_D(\tau_1), & \tau_1 < \tau_2. \end{cases} \quad (11.62)$$

На відміну від визначення (11.9), знаки у верхньому і нижньому рядках (11.62) однакові, оскільки оператор \hat{V} має парне число фермієвських операторів. Аналогічно можна

показати, що

$$\hat{\sigma}_n(\tau) = \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\tau d\tau_1 \dots \int_0^\tau d\tau_n T_\tau [\hat{V}_D(\tau_1) \dots \hat{V}_D(\tau_n)].$$

Таким чином, оператор $\hat{\sigma}$ (11.61) представлений рядом

$$\hat{\sigma}(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\tau d\tau_1 \dots \int_0^\tau d\tau_n T_\tau [\hat{V}_D(\tau_1) \dots \hat{V}_D(\tau_n)]. \quad (11.63)$$

Його записують у вигляді

$$\hat{\sigma}(\tau) = T_\tau \exp \left[- \int_0^\tau d\tau' \hat{V}_D(\tau') \right]. \quad (11.64)$$

При $\tau_0 \neq 0$ цей вираз стає таким:

$$\hat{\sigma}(\tau, \tau_0) = T_\tau \exp \left[- \int_{\tau_0}^\tau d\tau' \hat{V}_D(\tau') \right]. \quad (11.65)$$

Цей оператор має очевидну властивість

$$\hat{\sigma}(\tau, \tau_1) \hat{\sigma}(\tau_1, \tau_0) = \hat{\sigma}(\tau, \tau_0), \quad (11.66)$$

де $\tau > \tau_1 > \tau_0$.

Якщо вибрати $\tau_0 = 0$, $\tau = \beta$, вираз (11.65) буде таким:

$$\hat{\sigma}(\beta) = T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \hat{V}_D(\tau) \right]. \quad (11.67)$$

Цей оператор називається температурним оператором розсіювання. Представлення цього оператора у вигляді ітераційного ряду виходить з (11.63) при $\tau = \beta$:

$$\hat{\sigma}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n T_\tau [\hat{V}_D(\tau_1) \dots \hat{V}_D(\tau_n)]. \quad (11.68)$$

Виразимо великий потенціал системи електронів через температурний оператор розсіювання. Для цього оператор

$$e^{-\beta\hat{H}'} = e^{-\beta\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\beta) \quad (11.69)$$

підставимо у формули (3.27), (3.28) і (3.35). Тоді

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\beta), \quad \Xi = \text{Sp} \left[e^{-\beta\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\beta) \right],$$

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}'} = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} \left[e^{-\beta\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\beta) \right].$$

Помноживши і розділивши аргумент логарифма на $e^{\beta\Omega_0}$, де Ω_0 – великий потенціал ідеального електронного газу, одержимо

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{1}{\beta} \ln \langle \hat{\sigma}(\beta) \rangle_0. \quad (11.70)$$

Тут $\langle \dots \rangle_0$ – введене раніше гіббсівське усереднення за станами системи невзаємодіючих електронів. Це співвідношення може бути записане в еквівалентній формі

$$e^{\beta\Omega} = \frac{e^{\beta\Omega_0}}{\langle \hat{\sigma}(\beta) \rangle_0}. \quad (11.71)$$

Воно дозволяє представити великий потенціал у вигляді ряду теорії збурень за міжчастинковою взаємодією.

11.5. Функції Гріна в представленні взаємодії

Співвідношення (11.56) дозволяє пов'язати мацубарівські польові оператори (11.4) з операторами в представленні Дірака. Останнє представлення зручне в тому випадку, коли в гамільтоніані системи (11.6) виділений гамільтоніан взаємодії. Тому це представлення називають також пред-

ставленням взаємодії. Використовуючи оператор (11.56)

$$e^{-\tau\hat{H}'} = e^{-\tau\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\tau)$$

і йому обернений

$$e^{\tau\hat{H}'} = \hat{\sigma}^{-1}(\tau) e^{\tau\hat{H}'_0},$$

запишемо мацубарівські оператори (11.4) у вигляді

$$\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}, \tau) = \hat{\sigma}^{-1}(\tau) \hat{\psi}_\alpha^D(\vec{r}, \tau) \hat{\sigma}(\tau), \quad (11.72)$$

$$\hat{\hat{\psi}}_\alpha(\vec{r}, \tau) = \hat{\sigma}^{-1}(\tau) \hat{\hat{\psi}}_\alpha^D(\vec{r}, \tau) \hat{\sigma}(\tau),$$

де $\hat{\psi}_\alpha^D(\vec{r}, \tau)$ і $\hat{\hat{\psi}}_\alpha^D(\vec{r}, \tau)$ – польові оператори в представленні Дірака. Кожен оператор у цьому представленні пов'язаний з оператором у представленні Шредингера співвідношенням

$$\hat{F}_D(\tau) = e^{\tau\hat{H}'_0} \hat{F} e^{-\tau\hat{H}'_0}. \quad (11.73)$$

У рівняння руху для цього оператора

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{F}_D(\tau) = [\hat{F}_D(\tau), \hat{H}'_0] \quad (11.74)$$

гамільтоніан взаємодії \hat{V} не входить.

Підставляючи оператори (11.69) і (11.72) у функцію Гріна (11.8), одержуємо при $\tau > \tau'$:

$$G_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}'; \tau - \tau' > 0) = -e^{\beta\Omega} \text{Sp} [e^{-\beta\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\beta) \times \hat{\sigma}^{-1}(\tau) \hat{\psi}_\alpha^D(\vec{r}, \tau) \hat{\sigma}(\tau) \hat{\sigma}^{-1}(\tau') \hat{\hat{\psi}}_{\alpha'}^D(\vec{r}', \tau') \hat{\sigma}(\tau')]. \quad (11.75)$$

Оскільки $\tau > \tau' > 0$, формула (11.66) має вигляд

$$\hat{\sigma}(\tau, \tau') \hat{\sigma}(\tau', 0) = \hat{\sigma}(\tau, 0)$$

або

$$\hat{\sigma}(\tau, \tau') \hat{\sigma}(\tau') = \hat{\sigma}(\tau).$$

Домножаючи цю рівність праворуч на $\hat{\sigma}^{-1}(\tau')$, знаходимо

$$\hat{\sigma}(\tau) \hat{\sigma}^{-1}(\tau') = \hat{\sigma}(\tau, \tau'). \quad (11.76)$$

Аналогічно одержуємо

$$\hat{\sigma}(\beta) \hat{\sigma}^{-1}(\tau) = \hat{\sigma}(\beta, \tau), \quad (11.77)$$

оскільки $\beta > \tau > 0$. Формули (11.76) і (11.77) дозволяють переписати вираз (11.75) так:

$$G_{\alpha\alpha'}(\bar{r}, \bar{r}'; \tau - \tau' > 0) = -e^{\beta\Omega} \text{Sp} \left[e^{-\beta\hat{H}'_0} \hat{\sigma}(\beta, \tau) \times \right. \\ \left. \times \hat{\psi}_\alpha^D(\bar{r}, \tau) \hat{\sigma}(\tau, \tau') \hat{\psi}_{\alpha'}^D(\bar{r}', \tau') \hat{\sigma}(\tau', 0) \right].$$

Множники при $e^{-\beta\hat{H}'_0}$ під знаком сліду розташовані в хронологічному порядку, отже,

$$G_{\alpha\alpha'}(\bar{r}, \bar{r}'; \tau - \tau' > 0) = -e^{\beta\Omega} \times \\ \times \text{Sp} \left\{ e^{-\beta\hat{H}'_0} T_\tau \left[\hat{\psi}_\alpha^D(\bar{r}, \tau) \hat{\psi}_{\alpha'}^D(\bar{r}', \tau') \hat{\sigma}(\beta) \right] \right\}.$$

Ця рівність справедлива і при $\tau < \tau'$. Якщо замість $e^{\beta\Omega}$ підставити сюди (11.71), одержимо

$$G_{\alpha\alpha'}(\bar{r}, \tau; \bar{r}', \tau') = - \frac{\left\langle T_\tau \left[\hat{\psi}_\alpha^D(\bar{r}, \tau) \hat{\psi}_{\alpha'}^D(\bar{r}', \tau') \hat{\sigma}(\beta) \right] \right\rangle_0}{\left\langle \hat{\sigma}(\beta) \right\rangle_0}. \quad (11.78)$$

Одночастинкова функція Гріна записана в представленні взаємодії. Польові оператори, які входять у (11.78), підкоряються рівнянням руху (11.74) для вільних частинок. Гамільтоніан міжчастинкової взаємодії входить тільки в температурний оператор розсіювання. Вираз, аналогічний (11.78), можна одержати і для двочастинкової функції Гріна (11.21).

11.6. Діаграми Фейнмана

Якщо підставити розклад (11.68) у формулу (11.78) і розділити ряд у чисельнику на ряд у знаменнику, ми одержимо представлення функції Гріна взаємодіючих електронів у вигляді ряду теорії збурень за степенями міжчастинкової взаємодії:

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} G^{(n)}.$$

У нульовому наближенні ця функція збігається з функцією Гріна (11.22) вільних частинок. Поправка першого порядку може бути отримана з виразу

$$-\frac{\left\langle T_{\tau} \left\{ \psi_{\alpha}(\vec{r}, \tau) \bar{\psi}_{\alpha'}(\vec{r}', \tau') \left[1 - \int_0^{\beta} d\tau_1 V(\tau_1) \right] \right\} \right\rangle}{\left\langle 1 - \int_0^{\beta} d\tau_1 V(\tau_1) \right\rangle}, \quad (11.79)$$

якщо в розкладі цієї величини обмежитися лінійними за V членами. Тут і надалі ми опускаємо індекс D у операторів і капелюшки над ними, а також індекс 0 у символа середнього. З огляду на (11.7), поправка першого порядку до чисельника в (11.79) буде такою:

$$\tilde{G}_{00'}^{(1)} = \frac{1}{2} \int d1 \int d2 V_{12} \langle T_{\tau} (\psi_0 \bar{\psi}_{0'} \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \psi_2 \psi_1) \rangle, \quad (11.80)$$

де $0 = (\alpha, x)$, $0' = (\alpha', x')$, $x = (\vec{r}, \tau)$, $x' = (\vec{r}', \tau')$,
 $1 = (\alpha_1, x_1), \dots$,

$$\int d1 = \sum_{\alpha_1} \int d^3 r_1 \int_0^{\beta} d\tau_1, \dots,$$

$$V_{12} = v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \delta(\tau_1 - \tau_2) = V_{21}. \quad (11.81)$$

Середнє від хронологічного добутку шести польових операторів у (11.80) обчислюється за допомогою теореми Віка. Існує шість способів спарювання трьох операторів знищення з трьома операторами породження:

$$\begin{aligned}
 & \psi_0^a \bar{\psi}_0^a \bar{\psi}_1^b \bar{\psi}_2^c \psi_2^b \psi_1^c, & \psi_0^a \bar{\psi}_0^a \bar{\psi}_1^b \bar{\psi}_2^c \psi_2^c \psi_1^b, \\
 & \psi_0^a \bar{\psi}_0^b \bar{\psi}_1^a \bar{\psi}_2^c \psi_2^b \psi_1^c, & \psi_0^a \bar{\psi}_0^b \bar{\psi}_1^a \bar{\psi}_2^c \psi_2^c \psi_1^b, \\
 & \psi_0^a \bar{\psi}_0^b \bar{\psi}_1^c \bar{\psi}_2^a \psi_2^b \psi_1^c, & \psi_0^a \bar{\psi}_0^b \bar{\psi}_1^c \bar{\psi}_2^a \psi_2^c \psi_1^b.
 \end{aligned} \tag{11.82}$$

Тут спарені оператори мають однакові індекси a, b, c . Вирази (11.82) необхідно підсумувати. Потім спарені оператори у кожному доданку необхідно поставити поруч, помноживши доданок на $(-1)^P$, де P – число перестановок фермієвських операторів, які необхідно при цьому виконати. Заміняючи пари спарених операторів функцією Гріна вільних частинок (11.48) і з огляду на вираз $n_1^0 = \langle \bar{\psi}_1 \psi_1 \rangle$ для густини частинок в ідеальному фермі-газі, одержуємо

$$\begin{aligned}
 \langle T_\tau (\psi_0 \bar{\psi}_0 \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \psi_2 \psi_1) \rangle &= G_{00'}^0 G_{12}^0 G_{21}^0 - G_{00'}^0 n_1^0 n_2^0 - \\
 &- G_{01}^0 G_{20'}^0 G_{12}^0 + G_{01}^0 G_{10'}^0 n_2^0 + G_{02}^0 G_{20'}^0 n_1^0 - G_{02}^0 G_{10'}^0 G_{21}^0.
 \end{aligned}$$

У результаті поправка (11.80) набуває вигляду

$$\begin{aligned}
 -\tilde{G}_{00'}^{(1)} &= \frac{1}{2} \int d1 \int d2 (-V_{12}) \left[-(-G_{00'}^0) (-G_{12}^0) (-G_{21}^0) + \right. \\
 &+ (-G_{00'}^0) n_1^0 n_2^0 + (-G_{01}^0) (-G_{20'}^0) (-G_{12}^0) + \\
 &+ (-G_{01}^0) (-G_{10'}^0) n_2^0 + (-G_{02}^0) (-G_{20'}^0) n_1^0 + \\
 &\left. + (-G_{02}^0) (-G_{10'}^0) (-G_{21}^0) \right].
 \end{aligned} \tag{11.83}$$

Третій і шостий доданки в квадратних дужках (11.83)

відрізняються тільки змінними інтегрування. Оскільки $V_{12} = V_{21}$, їх внесок у поправку (11.83) однаковий. Це відноситься також до четвертого і п'ятого доданків. У результаті маємо

$$\begin{aligned}
 -\tilde{G}_{00'}^{(1)} = & \int d1 \int d2 (-V_{12}) \left[-\frac{1}{2} (-G_{00'}^0) (-G_{12}^0) (-G_{21}^0) + \right. \\
 & + \frac{1}{2} (-G_{00'}^0) n_1^0 n_2^0 + (-G_{01}^0) (-G_{20'}^0) (-G_{12}^0) + \\
 & \left. + (-G_{01}^0) (-G_{10'}^0) n_2^0 \right]. \quad (11.84)
 \end{aligned}$$

Кожний доданок у формулі (11.84) можна зіставити з діаграмою на площині. Діаграма складається з точок (вузлів, вершин), суцільних і штрихових ліній, петель. Ці елементи зіставляються з окремими множниками у (11.84) за правилами, наведеними на рис. 11.3.

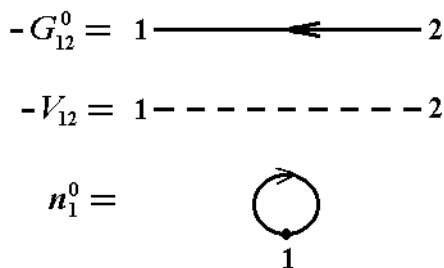


Рис. 11.3. Правила відповідності між діаграмами Фейнмана і аналітичними виразами

Суцільна лінія між точками 1 і 2 зображує розповсюдження вільної частинки від точки 2 до точки 1, штрихова лінія означає міжчастинкову взаємодію. Петля з одним вузлом 1 зіставляється з густиною частинок n_1^0 . Використовуючи ці правила, зіставимо з поправкою (11.84) чотири діаграми на

рис. 11.4.

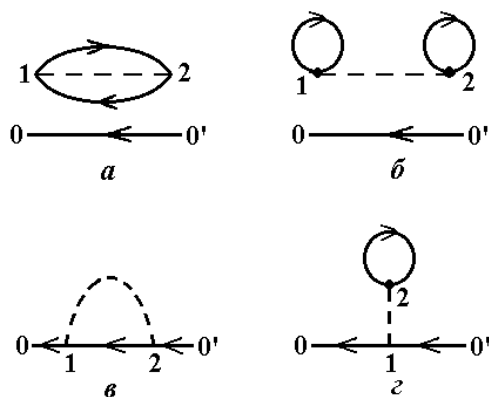


Рис. 11.4. Діаграми Фейнмана для одночастинкової функції Гріна в першому порядку теорії збурень

Такі діаграми були введені вперше в квантовій електродинаміці Р. Фейнманом (1949). Тому вони називаються фейнманівськими діаграмами. Кожна діаграма може бути наглядно витлумачена як деякий процес розповсюдження частинки в системі таких же частинок. Наприклад, діаграма на рис. 11.4 (в) зображує процес розповсюдження вільної частинки від точки $0'$ до точки 2. У точці 2 вона зазнає акту взаємодії і знову рухається вільно до точки 1. Зазнавши повторно акту взаємодії в точці 1, частинка рухається потім до точки 0.

Діаграми a і $б$ на рис. 11.4 відповідають таким способам спарювання операторів (11.82), при яких спарюються оператори знищення і породження з індексами 0 і $0'$, а оператори, які входять у σ , спарюються між собою. Такі діаграми називаються «незв'язними». Діаграми $в$ і $г$, навпаки, «зв'язні». З формули (11.79) випливає, що внесок незв'язних діаграм у поправку $G^{(1)}$ компенсується, якщо врахувати розклад знаменника

$$\left[1 - \int_0^\beta d\tau_1 V(\tau_1) \right]^{-1} \approx 1 + \int_0^\beta d\tau_1 V(\tau_1).$$

Після розкладу видно, що знаки перед інтегралами $\int_0^\beta d\tau_1$ в чисельнику і знаменнику (11.79) протилежні. Компенсація незв'язних діаграм відбувається у всіх порядках теорії збурень. Отже, необхідно в розкладі функції Гріна враховувати тільки зв'язні діаграми і не звертати уваги на знаменник у (11.78). Це означає, що поправка першого порядку до вільної функції Гріна дорівнює

$$\begin{aligned} -G_{00'}^{(1)} = \int d1 \int d2 (-V_{12}) & \left[(-G_{01}^0) (-G_{20'}^0) (-G_{12}^0) + \right. \\ & \left. + (-G_{01}^0) (-G_{10'}^0) n_2^0 \right]. \end{aligned} \quad (11.85)$$

Правила відповідності між аналітичними виразами і діаграмами, наведені на рис. 11.3, необхідно доповнити. А саме, у виразі для поправки до функції Гріна необхідно виконати інтегрування $\int d1, \dots$ за координатами внутрішніх вершин 1, 2, ... Крім того, існує додаткове правило знаків, з якими доданки входять у поправку (11.85). З формули (11.84) видно, що знак першого доданка в квадратних дужках протилежний знаку інших доданків. Це пов'язано з наявністю замкнутої електронної петлі з двома вершинами 1 і 2 на рис. 11.4 (а). Можна показати, що внесок діаграми будь-якого порядку у $(-G)$ входить зі знаком $(-1)^L$, де L – число замкнутих ферміонних петель на діаграмі з більш ніж однією вершиною. Сформульовані тут правила відповідності залишаються справедливими і у вищих наближеннях теорії збурень. Вони дозволяють

написати аналітичний вираз для будь-якої діаграми Фейнмана. Отже, необхідно спочатку зобразити всі діаграми n -го порядку, а потім зіставити їх з аналітичними виразами. При цьому достатньо обмежитися тільки топологічно нееквівалентними діаграмами, тобто такими, які не можна одержати одну з іншої перестановкою операторів V . Прикладами топологічно еквівалентних діаграм є діаграми, які відповідають третьому і шостому, а також четвертому і п'ятому доданкам у формулі (11.83). Заміна двох топологічно еквівалентних діаграм однією (див. рис. 11.4 (в, г)) компенсує множник $\frac{1}{2}$ у (11.83). Зв'язні топологічно нееквівалентні діаграми другого порядку зображені на рис. 11.5.

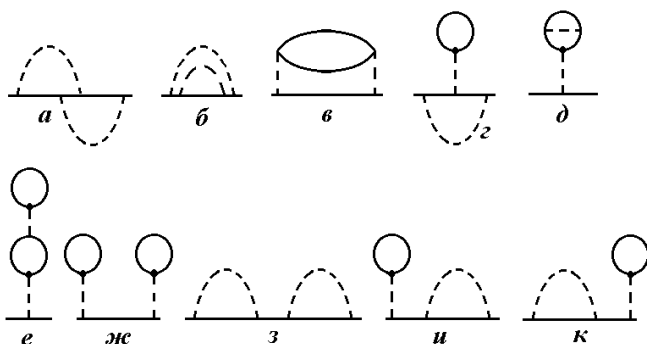


Рис. 11.5. Діаграми Фейнмана для функції Гріна в другому порядку теорії збурень

До цього моменту ми розглядали правила відповідності між діаграмами і формулами в координатному представленні. Тим часом, в однорідних системах більш зручним виявляється імпульсне представлення функції Гріна. Розглянемо перехід до цього представлення на прикладі першого доданка у формулі (11.85). Вхідні в цю формулу функції Гріна вільних частинок залежать від різниць $x - x'$. За

цими різницями виконаємо фур'є-розклад (11.19). Розклад Фур'є функції V_{12} (11.81) має звичайний вигляд

$$V(x) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V(\vec{q}, \omega_n) e^{iqx}, \quad (11.86)$$

де

$$qx = \vec{q}\vec{r} - \hbar\omega_n\tau,$$

ω_n – парні мацубарівські частоти (11.18). Компонента Фур'є функції (11.86) дорівнює

$$V(\vec{q}, \omega_n) = \nu(\vec{q}), \quad (11.87)$$

де $\nu(\vec{q})$ – просторова фур'є-компонента енергії взаємодії двох частинок. Функція (11.87) не залежить від ω_n , тому що запізнювання міжчастинкової взаємодії не враховується.

Підставляючи розклади (11.19) і (11.86) у перший доданок (11.85), одержуємо

$$\begin{aligned} -G_{\alpha\alpha'}^{1e}(x, x') &= -\delta_{\alpha\alpha'} G_{1e}(x, x'), \\ -G_{1e}(x, x') &= \int dx_1 \int dx_2 \left[-\int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s_1} G_0(\vec{p}_1, \zeta_{s_1}) \times \right. \\ &\times e^{\frac{i}{\hbar} p_1(x-x_1)} \left. \right] \left[-\int \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s_2} G_0(\vec{p}_2, \zeta_{s_2}) e^{\frac{i}{\hbar} p_2(x_1-x_2)} \right] \times \\ &\times \left[-\int \frac{d^3 p_3}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s_3} G_0(\vec{p}_3, \zeta_{s_3}) e^{\frac{i}{\hbar} p_3(x_2-x')} \right] \times \\ &\times \left[-\int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_n \nu(\vec{q}) e^{iq(x_1-x_2)} \right]. \end{aligned} \quad (11.88)$$

Тут $px = \vec{p}\vec{r} - \hbar\zeta_s\tau$, $\int dx = \int d^3r \int_0^\beta d\tau$. Вхідні в (11.88) інтеграли $\int dx_1 \int dx_2$ обчислюються згідно з формулою

$$\int d^3r \int_0^\beta d\tau e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r} - i\zeta_s\tau} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}) \beta \delta_{s,0}. \quad (11.89)$$

Ця формула дозволяє переписати (11.88) у вигляді

$$\begin{aligned} -G_{1e}(x-x') &= \int \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s_1} \int \frac{d^3p_2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \times \\ &\times \sum_{s_2} \left[-G_0(\vec{p}_1, \zeta_{s_1}) \right]^2 \left[-G_0(\vec{p}_2, \zeta_{s_2}) \right] \times \\ &\times \left[-v \left(\frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{\hbar} \right) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} p_1 (x - x') \right]. \end{aligned} \quad (11.90)$$

Як і очікувалось, поправка (11.90) в однорідній рівноважній системі залежить від різниць $\vec{r} - \vec{r}'$, $\tau - \tau'$. Виконуючи фур'є-перетворення (11.20) за цими різницями, знаходимо

$$\begin{aligned} -G_{1e}(\vec{p}, \zeta_s) &= \int \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s_1} \left[-G_0(\vec{p}, \zeta_s) \right]^2 \times \\ &\times \left[-G_0(\vec{p}_1, \zeta_{s_1}) \right] \left[-v \left(\frac{\vec{p} - \vec{p}_1}{\hbar} \right) \right]. \end{aligned} \quad (11.91)$$

Аналогічно можна показати, що компонента Фур'є другого доданка у формулі (11.85) дорівнює

$$-G_{1z}(\vec{p}, \zeta_s) = \left[-G_0(\vec{p}, \zeta_s) \right]^2 \left[-v(0) \right] \sum_{\alpha_1} n_{\alpha_1}^0. \quad (11.92)$$

Поправки (11.91) і (11.92) зіставимо з діаграмами на рис. 11.6.

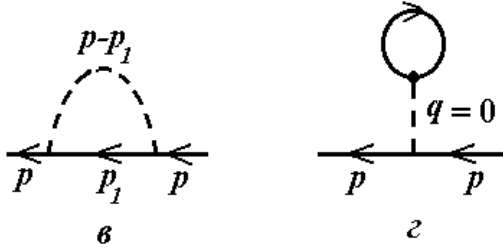


Рис. 11.6. Зв'язні діаграми першого порядку

У p -представленні діаграми для $-G(\vec{p}, \zeta_s)$ залишаються такими ж, як і в x -представленні. Тільки тепер вхідні і вихідні електронні лінії відзначені 4-імпульсом $p = (\vec{p}, \zeta_s)$. Тонкій суцільній лінії відповідає функція $-G_0(\vec{p}, \zeta_s)$, штриховій — $[-v(\vec{q})]$, а петлі з однією вершиною — густина електронів n_0 . У кожній вершині виконується «закон збереження» 4-імпульсу:

$$\sum_i \vec{p}_i = 0, \quad \sum_i s_i = 0. \quad (11.93)$$

Індекс i нумерує лінії, які входять у вершину і виходять з неї. За «німими» індексами \vec{p}_1 і s_1 виконуємо інтегрування і підсумовування за правилом:

$$\int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s_1=-\infty}^{\infty} \cdot$$

У кожній вершині виконується підсумовування за парою німих спінових індексів — за одним від кожної із сусідніх функцій G_0 . Правило знаків залишається таким же, як і в координатному представленні.

11.7. Власно-енергетична функція

Представивши функцію Гріна системи взаємодіючих електронів у вигляді ряду за степенями електрон-електронної взаємодії, ми приходимо до необхідності підсумувати нескінченне число членів цього ряду. Ця процедура еквівалентна підсумовуванню діаграм Фейнмана. Вона спрощується введенням власно-енергетичної функції.

Діаграми для функції Гріна можна віднести до одного з двох типів. До першого типу відносяться діаграми, які не можна розділити на дві частини шляхом розриву лише однієї внутрішньої суцільної лінії. До цього типу належать діаграми на рис. 11.5 (а-е) і на рис. 11.6. Діаграми на рис. 11.5 (ж-к) належать до другого типу. Їх можна перетворити в більш прості діаграми шляхом розриву однієї внутрішньої електронної лінії. Підсумовуючи доданки у функції Гріна, які відповідають діаграмам першого типу, ми можемо множник $[-G_0(p)]^2$, який відповідає вхідній і вихідній електронним лініям, винести за дужки. Тоді в дужках залишиться деякий множник, який називається власно-енергетичною функцією, або масовим оператором. Графічно він зображується сумою всіх діаграм першого типу без вхідної і вихідної електронних ліній. Такі діаграми називаються неприводимими. Діаграми другого типу приводимі. На рис. 11.7 показано декілька діаграм для власно-енергетичної функції. Вона позначена буквою $\Sigma(p)$ і зображена колом.

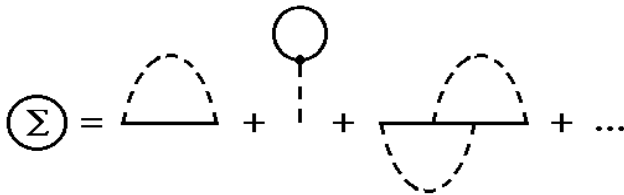


Рис. 11.7. Діаграми для власно-енергетичної функції

Якщо точну функцію Гріна G зіставити з подвійною лінією, ряд теорії збурень для неї графічно буде представлений діаграмами на рис. 11.8.

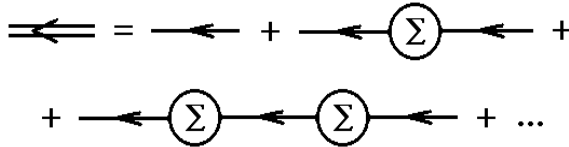


Рис. 11.8. Блочне підсумовування діаграм для функції Гріна

Перший доданок у правій частині зображує G_0 . Другий доданок є сумою всіх неприводимих діаграм. У третьому доданку підсумовані всі приводимі діаграми, які можна розділити на дві неприводимі розривом однієї внутрішньої електронної лінії і т. д. Використовуючи правила відповідності, розглянуті в підрозділі 11.6, одержимо для суми на рис. 11.8 формулу

$$\begin{aligned}
 -G &= -G_0 + (-G_0)(-\Sigma)(-G_0) + \\
 &+ (-G_0)(-\Sigma)(-G_0)(-\Sigma)(-G_0) + \dots = \\
 &= -G_0 + (-G_0)(-\Sigma) \left[-G_0 + (-G_0)(-\Sigma)(-G_0) + \dots \right] = \\
 &= -G_0 + (-G_0)(-\Sigma)(-G).
 \end{aligned}$$

Ми одержали рівняння Дайсона

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G, \quad (11.94)$$

яке пов'язує функцію G з G_0 і Σ . З цього рівняння випливає

$$G(\vec{p}, \zeta_s) = \frac{1}{G_0^{-1}(\vec{p}, \zeta_s) - \Sigma(\vec{p}, \zeta_s)} = \frac{1}{i\zeta_s - \xi_{\vec{p}} - \Sigma(\vec{p}, \zeta_s)}. \quad (11.95)$$

Таким чином, для обчислення функції Гріна G необхідно одержати Σ .

Серед діаграм для Σ виділимо ті, у яких одна штрихова

лінія приєднується до вхідної і вихідної ліній. Позначимо суму таких діаграм Σ_a (рис. 11.9). Суму інших діаграм позначимо Σ_b .

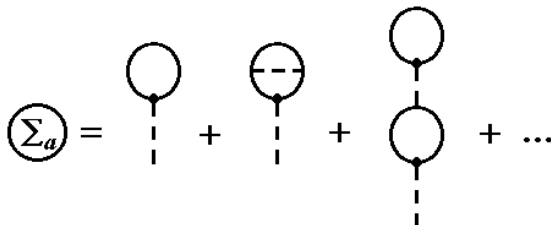


Рис. 11.9. Діаграми для функції Σ_a

З рис. 11.9 видно, що підсумовування частин діаграм без зовнішньої штрихової лінії еквівалентно подвоєнню петлі, показаному на рис. 11.10.

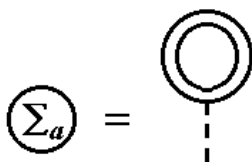


Рис. 11.10. Графічне зображення доданка Σ_a

Подвійній петлі відповідає точний вираз для густини електронів $n(\mu, T)$. У результаті маємо

$$\Sigma(p) = v(0)n + \Sigma_b(p). \quad (11.96)$$

Процедура обчислення Σ зветься до підсумовування нескінченної сукупності діаграм для Σ_b .

11.8. Наближення Хартрі – Фока

На жаль, підсумувати всі діаграми, які входять у Σ_b , для реальної системи взаємодіючих частинок неможливо. Помітний прогрес у теорії систем багатьох частинок був дося-

гнутий лише шляхом вибіркового підсумовування певної сукупності діаграм, важливих у даній задачі. Тут ми розглянемо найпростіший приклад такого підсумовування.

У розкладі Σ обмежимося діаграмами на рис. 11.11. Така апроксимація називається наближенням Хартрі–Фока.

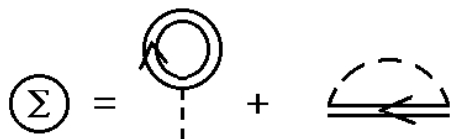


Рис. 11.11. Діаграми для Σ у наближенні Хартрі – Фока

Перший доданок на рис. 11.11 обумовлений прямою між-частинковою взаємодією, а другий – обмінною. Подвійна лінія в другому доданку означає, що між актами взаємодії частинка рухається в полі інших частинок.

Використовуючи правила відповідності, запишемо суму на рис. 11.11 в аналітичному вигляді

$$\Sigma(\vec{p}) = \nu(0)n - \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{s'=-\infty}^{\infty} G(\vec{p}', \zeta_{s'}) \nu\left(\frac{\vec{p} - \vec{p}'}{\hbar}\right), \quad (11.97)$$

де \vec{p}' і $\zeta_{s'}$ – імпульсна та енергетична змінні, які зіставляються з подвійною лінією в другому доданку на рис. 11.11. Функція (11.97) у розглянутому наближенні не залежить від $\zeta_{s'}$. Вхідна в (11.97) сума пов'язана з функцією розподілу частинок f співвідношенням (11.52). Отже,

$$\Sigma(\vec{p}) = \nu(0)n - \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} f(\vec{p}') \nu\left(\frac{\vec{p} - \vec{p}'}{\hbar}\right). \quad (11.98)$$

З рівняння Дайсона (11.95) випливає, що функція Гріна в наближенні Хартрі – Фока збігається з вільною функцією

Гріна (11.41)

$$G(\vec{p}, \zeta_s) = (i\zeta_s - E_{\vec{p}})^{-1}, \quad (11.99)$$

але тепер залежність енергії «частинки» від імпульсу $E_{\vec{p}}$ стає більш складною:

$$E_{\vec{p}} = \xi_{\vec{p}} + \nu(0)n - \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} f(\vec{p}') \nu\left(\frac{\vec{p} - \vec{p}'}{\hbar}\right). \quad (11.100)$$

Ми прийшли до картини незалежних «частинок» із законом дисперсії (11.100), ідеальний газ яких імітує систему взаємодіючих частинок. Такі «частинки» називаються квазічастинками. Їх спектр збігся з полюсом аналітичного продовження функції (11.99) з дискретних точок $z_s = i\zeta_s$ на площину комплексної енергії. Цей результат справедливий і в більш складних випадках. Полюс, як правило, виявляється комплексним: $E_{\vec{p}} - i\gamma_{\vec{p}}$. Величина $\gamma_{\vec{p}}$ обумовлює згасання квазічастинок у системі взаємодіючих частинок. З формули (11.100) видно, що в наближенні Хартрі – Фока згасання відсутнє.

Поняття квазічастинки – одне з найважливіших у статистичній фізиці. Її можна уявляти собі як частинку, оточену хмарою інших частинок. Наприклад, у системі електронів на фоні позитивного заряду електрон відштовхує від себе інші електрони. У результаті навколо електрона утворюється хмара позитивного заряду, яка рухається за ним. Позитивний заряд екранує заряд електрона, зменшуючи його взаємодію з іншими електронами.

Використовуючи результати підрозділу 11.3 і формулу (11.99), переконуємося в тому, що функція розподілу f дорівнює

$$f(\vec{p}) = (e^{\beta E_{\vec{p}}} + 1)^{-1}. \quad (11.101)$$

Величини $E_{\vec{p}}$ і $f(\vec{p})$ можуть бути визначені з рівнянь (11.100) і (11.101), які необхідно розв'язувати сумісно. Застосуємо ці рівняння до виродженого електронного газу.

Компонента Фур'є енергії кулонівської взаємодії електронів (6.90) при $q=0$ стає нескінченною. Однак доданок $\nu(0)n$ у (11.100) можна не враховувати, тому що він компенсується рівномірно «розмазаним» позитивним зарядом, який забезпечує електричну нейтральність системи. Щоб переконатися в цьому, запишемо гамільтоніан електрон-електронної взаємодії (6.80) у вигляді

$$\hat{V} = \frac{1}{2V} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{q}} \nu(\vec{q}) \hat{a}_{(\vec{k}_1 + \vec{q})\sigma_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{(\vec{k}_2 + \vec{q})\sigma_2} \hat{a}_{\vec{k}_1 \sigma_1}. \quad (11.102)$$

Якщо скористатися комутаційними співвідношеннями (6.83), доданок з $q=0$ у формулі (11.102) стане рівним

$$\frac{1}{2V} \nu(0) (\hat{N}^2 - \hat{N}), \quad (11.103)$$

де

$$\hat{N} = \sum_{\vec{k} \sigma} \hat{a}_{\vec{k} \sigma}^+ \hat{a}_{\vec{k} \sigma}$$

– оператор числа електронів. Власне значення оператора (11.103) дорівнює

$$\frac{N^2}{2V^2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (11.104)$$

де враховано $N \gg 1$, а нульова компонента Фур'є функції

$\nu(r) = e^2 / r$ записана так:

$$\nu(0) = \frac{1}{V} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Вираз (11.104) збігається з енергією статичного однорідно розподіленого в об'ємі V негативного заряду. Точно таку ж енергію має і позитивний заряд. До неї необхідно додати енергію взаємодії електронів з фоном позитивного заряду. Вона в два рази більша величини (11.104) і відрізняється від неї знаком. Отже, ці три доданки у виразі для енергії компенсуються.

При нульовій температурі розподіл (11.101) перетворюється в сходику Фермі, а обмінний внесок в енергію квазі-частинки (11.100) виявляється рівним

$$\begin{aligned}
 E_{обм}(p) &= -\int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{(\vec{p} - \vec{p}')^2} \Theta(p_F - p) = \\
 &= -\frac{e^2 p_F}{\pi\hbar} \left(1 + \frac{p_F^2 - p^2}{2p_F p} \ln \left| \frac{p + p_F}{p - p_F} \right| \right),
 \end{aligned}
 \tag{11.105}$$

де p_F – імпульс Фермі (5.10), а Θ – функція Хевісайда (1.7). Можна показати, що обмінна енергія виродженого електронного газу в наближенні Хартрі – Фока дорівнює

$$E_{обм} = -\frac{3e^2 p_F}{4\pi\hbar} N,
 \tag{11.106}$$

де N – повне число електронів у системі. Цей вираз збігається з формулою (6.66), отриманою іншим методом.

Розглянемо внесок хартрієвського доданка $v(0)n$ у тиск газу нейтральних частинок, які підкоряються законам класичної механіки. У цьому наближенні обмінний внесок в енергію (11.100) відсутній. Використовуючи термодинамічну тотожність (2.92), представимо похідну тиску P за хімічним потенціалом у вигляді

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{V,T} = n(T, \mu),$$

де n – густина газу. При фіксованій температурі звідси одержуємо

$$dP = nd\mu. \quad (11.107)$$

Для обчислення густини скористаємося розподілом Максвелла – Больцмана (4.26):

$$n = e^{\beta[\mu - \nu(0)n]} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}.$$

Диференціюючи це співвідношення при постійній температурі і з огляду на (11.107), одержуємо

$$dP = kTdn + \frac{1}{2}\nu(0)d(n^2).$$

Після інтегрування цього рівняння знаходимо

$$\left[P - \frac{1}{2}\nu(0)n^2 \right] = nkT,$$

де враховано $P = 0$ при $n = 0$. Ми одержали рівняння Ван-дер-Ваальса (6.33), у якому власні розміри частинок не враховані. Постійна a , яка враховує взаємодію частинок, дорівнює

$$a = -\frac{1}{2}\nu(0) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 |\nu(r)|,$$

якщо частинки слабо притягуються одна до іншої на будь-якій відстані r .

11.9. Ефективна взаємодія. Поляризаційний оператор

Діаграми для власно-енергетичної функції можна спростити, якщо ввести поняття ефективної взаємодії частинок. Для цього розглянемо штрихові лінії на рис. 11.5, 11.6. Видно, що можна виділити частини діаграм, які містять

одну вхідну і одну вихідну штрихові лінії. Їх можна обчислювати самостійно, використовуючи отримані в підрозділі 11.6 правила відповідності, а потім вставляти в діаграми для функції Гріна або власно-енергетичної функції. Діаграми, які мають одну вхідну та одну вихідну штрихові лінії взаємодії, називаються поляризаційними діаграмами. Їх сума називається ефективним потенціалом взаємодії. Зображуючи його подвійною штриховою лінією, одержуємо для цієї суми діаграми на рис. 11.12.

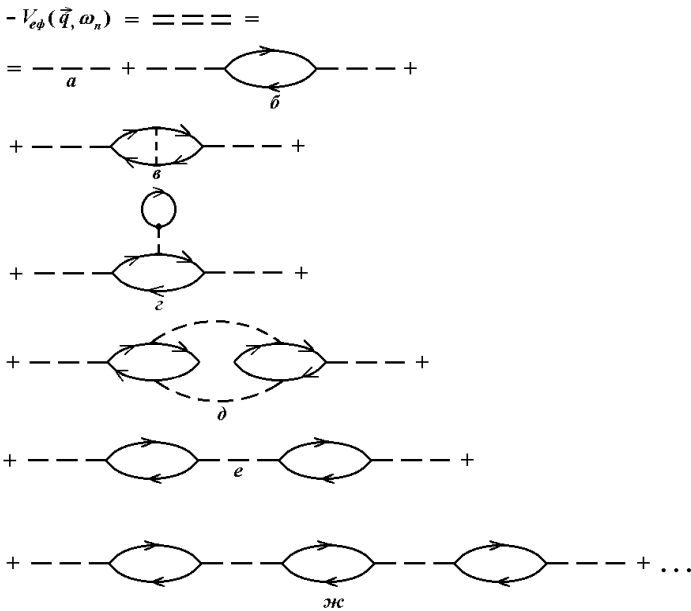


Рис. 11.12. Діаграми для ефективної взаємодії

Зіставляючи ці діаграми з аналітичними виразами, ми можемо винести за дужки множник $[-v(\vec{q})]^2$, який відповідає вхідній і вихідній ліній взаємодії. Тоді в дужках залишиться сума діаграм без штрихових кінців. Такі частини діаграм називаються поляризаційними частинами. Серед

поляризаційних частин є неприводимі і приводимі. Неприводимою називається поляризаційна частина, яку не можна розбити на дві незв'язані поляризаційні частини шляхом видалення однієї лінії взаємодії. На рис. 11.12 діаграми $b-d$ мають неприводимі поляризаційні частини. Поляризаційні частини діаграм $e, ж$ приводимі. Сума всіх неприводимих поляризаційних частин називається поляризаційним оператором. Позначимо його буквою Π і зобразимо фігурою Π на рис. 11.13. Тут показано декілька діаграм для поляризаційного оператора.

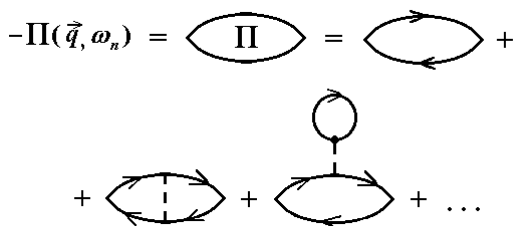


Рис. 11.13. Діаграми для поляризаційного оператора

Як і в підрозділі 11.7, поляризаційний оператор дозволяє представити ряд на рис. 11.12 у вигляді

$$\begin{aligned}
 &= \text{---} + \text{---} \text{---} \Pi \text{---} + \\
 &+ \text{---} \text{---} \Pi \text{---} \Pi \text{---} + \dots = \\
 &= \text{---} + \text{---} \Pi \times \\
 &\times (\text{---} + \text{---} \Pi \text{---} + \dots) = \\
 &= \text{---} + \text{---} \Pi \text{---} .
 \end{aligned}$$

Зіставляючи окремі члени цього ряду з аналітичними виразами, одержуємо

$$-V_{ef} = -\nu + (-\nu)(-\Pi)(-V_{ef}). \quad (11.108)$$

Звідси випливає

$$V_{ef}(\vec{q}, \omega_n) = \frac{\nu(\vec{q})}{\varepsilon(\vec{q}, \omega_n)}, \quad (11.109)$$

де

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega_n) = 1 - \nu(\vec{q})\Pi(\vec{q}, \omega_n). \quad (11.110)$$

Формули (11.108) і (11.109) пов'язують ефективну взаємодію із взаємодією ізольованих частинок ν і з поляризаційним оператором. Функція (11.110), задана для парних мацубарівських частот, називається мацубарівською діелектричною функцією. Її аналітичне продовження з дискретної сукупності точок на верхню напівплощину комплексної частоти дає запізнюючу функцію

$$\varepsilon^+(\vec{q}, \omega) = 1 - \nu(\vec{q})\Pi^+(\vec{q}, \omega), \quad (11.111)$$

регулярну у верхній напівплощині. Вона є окремим випадком узагальненої сприйнятливості, розглянутої в підрозділі 7.9. Формула (11.109) описує зменшення кулонівської взаємодії електронів у середовищі, обумовлене її поляризацією кулонівським полем. З цієї причини ефективний потенціал (11.109) називається екранованим потенціалом.

Використовуючи ефективний потенціал, можна спростити ряд для власно-енергетичної частини. Щоб переконатися в цьому, розглянемо першу діаграму на рис. 11.7 для власно-енергетичної частини. У розкладі Σ поряд з цією діаграмою є і такі, які відрізняються від неї заміною штрихової лінії на щось більш складне. Штрихова лінія може бути ускладнена так, як показано на рис. 11.12. Підсумовуючи всі такі діаграми, одержимо діаграму на рис. 11.14, яка відрізняється від вихідної заміною одинарної штрихової лінії подвійною.



Рис. 11.14. Діаграма для Σ

У відповідному аналітичному виразі «голу» взаємодію $\nu(\vec{q})$ необхідно замінити екранованою. Це стосується всіх ліній взаємодії. Тоді ми одержимо більш простий ряд для Σ , у якому лінії взаємодії (подвійні) явно не мають поляризаційних частин. Це можна зробити і з суцільними лініями частинок на діаграмах. При цьому замість тонких ліній з'являються подвійні. Вони не будуть явно мати власно-енергетичних вставок. Найпростіші такі діаграми для Σ показані на рис. 11.15.

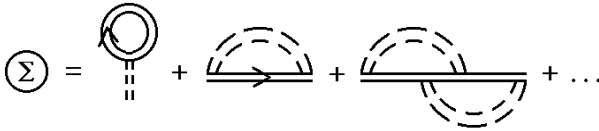


Рис. 11.15. Сума діаграм для Σ

11.10. Наближення хаотичних фаз

Замінімо поляризаційний оператор простою петлею на рис. 11.16.

$$-\Pi(\vec{q}, \omega_n) = \begin{array}{c} \vec{p}, \zeta_s \\ \curvearrowright \\ \vec{p} - \hbar \vec{q}, \zeta_s - \hbar \omega_n \end{array}$$

Рис. 11.16. Поляризаційний оператор у наближенні хаотичних фаз

Така апроксимація називається наближенням хаотичних фаз. Воно добре «працює» при високій густині n електронів, коли $na_0^3 \gg 1$. Тут a_0 – борівський радіус. У цьому наближенні середня кінетична енергія електрона $\sim \hbar^2 n^{2/3} / m$ велика у порівнянні із середньою енергією кулонівської взаємодії двох електронів $\sim e^2 n^{1/3}$, які знаходяться на відстані $\sim n^{-1/3}$ один від одного. У цьому наближенні ефективна взаємодія зображується нескінченною сукупністю кільцевих діаграм $b, e, ж, \dots$ на рис. 11.12.

Використовуючи правила відповідності, одержуємо для діаграми на рис. 11.16 формулу

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{ПХФ}}(\vec{q}, \omega_n) &= 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \times \\ &\times \sum_{s=-\infty}^{\infty} G_0(\vec{p}, \zeta_s) G_0(\vec{p} - \hbar\vec{q}, \zeta_s - \hbar\omega_n), \end{aligned} \quad (11.112)$$

де G_0 – функція Гріна вільних електронів (11.41). Для обчислення вхідної сюди суми за непарними мацубарівськими частотами розглянемо інтеграл

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{dz}{(e^{\beta z} + 1)(z - \xi_{\vec{p}})(z - i\hbar\omega_n - \xi_{\vec{p} - \hbar\vec{q}})}$$

за колом C великого радіуса, який проходить між полюсами функції Фермі в точках $i\zeta_s$. При нескінченному радіусі кола цей інтеграл дорівнює нулю. З іншого боку, він дорівнює сумі лишків підінтегральної функції в простих полюсах $i\zeta_s, \xi_{\vec{p}}, i\hbar\omega_n + \xi_{\vec{p} - \hbar\vec{q}}$. Отже,

$$\frac{1}{\beta} \sum_s G_0(\vec{p}, \zeta_s) G_0(\vec{p} - \hbar\vec{q}, \zeta_s - \hbar\omega_n) = \frac{f(\xi_{\vec{p}}) - f(\xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}})}{\xi_{\vec{p}} - \xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}} - i\hbar\omega_n},$$

де f – функція Фермі. Тут враховано $\exp(i\beta\hbar\omega_n) = 1$. Поляризаційний оператор у наближенні хаотичних фаз дорівнює

$$\Pi_{IHX\Phi}(\vec{q}, \omega_n) = 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f(\xi_{\vec{p}}) - f(\xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}})}{\xi_{\vec{p}} - \xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}} - i\hbar\omega_n}. \quad (11.113)$$

Процедура аналітичного продовження цієї функції на верхню напівплощину комплексної частоти з наступним переходом на дійсну вісь зводиться до тривіальної заміни $i\hbar\omega_n \rightarrow \hbar\omega + i0$. У результаті ми одержуємо запізнюючі функції Π^+ і ε^+ (11.111) у наближенні хаотичних фаз.

11.11. Плазмони

З формули (11.109) видно, що ефективний потенціал V_{ef} за відсутності «голового» потенціалу ν відмінний від нуля лише в тому випадку, коли діелектрична функція ε стає рівною нулю. Це означає, що рівняння

$$\varepsilon^+(\vec{q}, \omega) = 1 - \nu(\vec{q})\Pi^+(\vec{q}, \omega) = 0 \quad (11.114)$$

визначає частоту ω власних коливань густини та інших величин електронного газу як функцію хвильового вектора \vec{q} . Ці коливання розповсюджуються і після видалення джерела, яке їх збудило. Відповідні хвилі називаються плазмовими, а кванти цих хвиль – плазмонами. Рівняння (11.114) для спектра плазмонів називається дисперсійним рівнянням.

Із символічної тотожності

$$\frac{1}{x \pm i0} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$$

(P – символ головного значення), справедливої під знаком інтеграла, видно, що функції Π^+ і ε^+ комплексні. Тому розв'язок дисперсійного рівняння (11.114) також комплексний:

$$\omega = \Omega_q - i\gamma_q. \quad (11.115)$$

Підставляючи цей вираз в $\exp(-i\omega t)$, одержуємо

$$\exp(-i\Omega_q t) \exp(-\gamma_q t).$$

Отже, Ω_q є законом дисперсії плазмової хвилі, а γ_q – її згасання. Плазмові хвилі згасають слабо, якщо $\gamma_q \ll \Omega_q$.

Підставимо (11.115) у дисперсійне рівняння (11.114) і виконаємо розклад Π^+ у ряд за степенями γ/Ω . Тоді, прирівнюючи нулю дійсну і уявну частини, знаходимо

$$1 - \nu_q \operatorname{Re} \Pi^+(q, \Omega_q) = 0 \quad (11.116)$$

– рівняння для спектра плазмових хвиль,

$$\gamma_q = \frac{\operatorname{Im} \Pi^+(q, \Omega_q)}{\frac{\partial}{\partial \Omega_q} \operatorname{Re} \Pi^+(q, \Omega_q)} \quad (11.117)$$

– їх згасання. Формули (11.116) і (11.117) справедливі і за межами наближення хаотичних фаз.

Одержимо спектр плазмонів у виродженому електронному газі в наближенні хаотичних фаз. Зсуваючи змінну інтегрування в (11.113) і з огляду на $\xi_{-\vec{p}} = \xi_{\vec{p}}$, представимо дійсну частину функції Π^+ у вигляді

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\Pi_{\text{ПХФ}}^+(\vec{q}, \omega) &= 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f(\xi_{\vec{p}}) \times \\ &\times \mathcal{P} \frac{2(\xi_{\vec{p}} - \xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}})}{(\xi_{\vec{p}} - \xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}})^2 - (\hbar\omega)^2}. \end{aligned} \quad (11.118)$$

Відзначимо, що граничне значення цієї функції $\operatorname{Re}\Pi^+(0,0)$ залежить від порядку граничного переходу $q \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$. Якщо $\left(\frac{qp}{m}\right) \ll \omega$ ($\frac{p}{m}$ – швидкість електрона), то підінтегральну функцію в (11.118) можна розкласти в ряд за степенями q . Залишаючи головний член, одержуємо

$$\operatorname{Re}\Pi_{\text{ПХФ}}^+(q, \omega) \approx \frac{nq^2}{m\omega^2}, \quad (11.119)$$

де

$$n = 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f(\xi_{\vec{p}})$$

– густина електронів. Підставляючи вираз (11.119) у рівняння (11.116), одержуємо плазмову частоту

$$\Omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}}. \quad (11.120)$$

Можна показати, що з урахуванням наступного члена розкладу (11.118) за степенями q спектр плазмонів у виродженому електронному газі в довгохвильовому наближенні $qv_F \ll \Omega_0$ (v_F – фермієвська швидкість електрона) визначається формулою

$$\Omega_q^2 = \Omega_0^2 + \frac{3}{5} q^2 v_F^2.$$

Графік цієї залежності показаний на рис. 11.17.

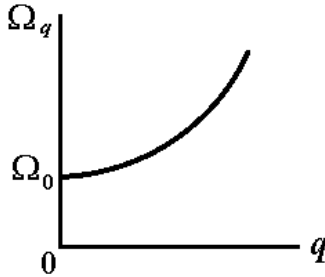


Рис. 11.17. Закон дисперсії плазмонів

Згасання плазмонів при $T = 0$ відмінне від нуля лише в заштрихованій на рис. 5.6 області значень хвильових чисел і частот $\omega = E_{z\delta}/\hbar$ хвиль.

Розглянемо плазмони в больцманівському електронному газі. Підставимо у формулу (11.113) функцію розподілу (4.26). Інтеграл за імпульсним простором, який виникає при цьому, зручно обчислювати в циліндричних координатах з віссю p_z уздовж вектора \vec{q} . Вектор \vec{p} представимо так:

$$\vec{p} = \vec{p}_\perp + p_\parallel \frac{\vec{q}}{q},$$

де вектор \vec{p}_\perp лежить у площині, перпендикулярній \vec{q} , а p_\parallel – проекція вектора \vec{p} на напрямок \vec{q} . Тоді

$$p^2 = p_\perp^2 + p_\parallel^2, \quad (\vec{p} - \hbar\vec{q})^2 = p_\perp^2 + (p_\parallel - \hbar q)^2.$$

Після нескладних обчислень одержуємо

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \Pi_{\text{ЛХФ}}^+(q, \omega) = & -\frac{n}{\hbar q} \sqrt{\frac{m\beta}{2}} \left\{ \Phi \left[\sqrt{\frac{m\beta}{2}} \left(\frac{\omega}{q} + \frac{\hbar q}{2m} \right) \right] - \right. \\ & \left. - \Phi \left[\sqrt{\frac{m\beta}{2}} \left(\frac{\omega}{q} - \frac{\hbar q}{2m} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (11.121)$$

$$\begin{aligned} \text{Im } \Pi_{\text{HX}\Phi}^+(q, \omega) = & -\frac{n\beta\omega}{q} \sqrt{\frac{\pi m\beta}{2}} \frac{\text{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2}}{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \times \\ & \times \exp \left[-\left(\frac{\beta m\omega^2}{2q^2} + \frac{\beta\hbar^2 q^2}{8m} \right) \right], \end{aligned} \quad (11.122)$$

де

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{e^{-y^2}}{x-y}. \quad (11.123)$$

Функція (11.123) має асимптотики

$$\Phi(x) \approx \begin{cases} 2x \left(1 - \frac{2}{3}x^2 \right), & x \ll 1, \\ \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{2x^2} \right), & x \gg 1. \end{cases} \quad (11.124)$$

Підстановка виразів (11.121) і (11.122) у рівняння (11.116) і (11.117) з урахуванням (11.124) приводить до спектра

$$\Omega_q = \Omega_0 \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{q}{q_D} \right)^2 \right]$$

і згасання

$$\gamma_q = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \Omega_0 \left(\frac{q_D}{q} \right)^3 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{q_D}{q} \right)^2 \right]$$

плазмонів у больцманівському електронному газі. У цих формулах вважається, що $q \ll q_D$, де

$$q_D = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{kT}}$$

– дебаївське хвильове число, введене в підрозділі 6.4. Дебаївський радіус $r_D = q_D^{-1}$, отриманий тут, збігається з формулою (6.71), якщо в останній обмежитися тільки системою електронів. Згасання γ_q плазмових хвиль у класичній плазмі отримано вперше Л. Д. Ландау в 1946 році. Воно відбувається в плазмі без урахування зіткнень. Це явище одержало назву згасання Ландау.

11.12. Екранування у виродженому електронному газі

У підрозділі 6.4 ми розглянули екранування статичного поля пробного заряду в класичній плазмі. Розв'яжемо цю задачу для виродженого електронного газу на фоні позитивного заряду, який компенсує.

Оскільки йдеться про статичне екранування, змінну ω у формулі (11.118) необхідно покласти рівною нулю. Тоді ми одержимо граничне значення Π^+ при $\omega \ll \frac{q\rho}{m}$, яке відрізняється від (11.119). Оскільки $\text{Im}\Pi_{\Pi X\Phi}^+(q, 0) = 0$ при скінченному q (див. рис. 5.6), маємо

$$\Pi_{\Pi X\Phi}^+(q) = 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f(\xi_{\vec{p}}) - f(\xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}})}{\xi_{\vec{p}} - \xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}}}.$$

Якщо $q \ll k_F$, різницю функцій Фермі в цій формулі можна розкласти в ряд за степенями q :

$$f(\xi_{\vec{p}}) - f(\xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}}) \approx (\xi_{\vec{p}} - \xi_{\vec{p}-\hbar\vec{q}}) \frac{\partial f}{\partial \xi_{\vec{p}}}.$$

Вхідна сюди похідна функції Фермі при нульовій температурі дорівнює δ -функції (5.60). Отже,

$$\Pi_{\Pi X\Phi}^+(q) = -2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\varepsilon_{\vec{p}} - \varepsilon_F),$$

де ε_F – енергія Фермі. З огляду на правило (5.6) і формулу для густини станів (1.17), перепишемо цей вираз у вигляді

$$\Pi_{\text{ПХФ}}^+(q) = -\frac{2}{V} v(\varepsilon_F), \quad (11.125)$$

де $v(\varepsilon_F)$ – густина одноелектронних станів (1.20) на границі Фермі.

Підстановка виразу (11.125) в аналітичне продовження екранованого потенціалу (11.109) на дійсну вісь частоти дає

$$V_{\text{еф}}(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{\text{FT}}^2}. \quad (11.126)$$

Тут ми врахували компоненту Фур'є (6.90) кулонівського потенціалу і ввели позначення

$$q_{\text{FT}}^2 = \frac{6\pi e^2 n}{\varepsilon_F}.$$

Компоненті Фур'є (11.126) відповідає енергія екранованої взаємодії електронів на відстані r один від одного:

$$V_{\text{еф}}(r) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{\text{FT}}^2} e^{i\vec{q}\vec{r}}.$$

Цей інтеграл був обчислений у підрозділі 8.6. Він дорівнює

$$V_{\text{еф}}(r) = \frac{e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{FT}}}\right), \quad (11.127)$$

де

$$r_{\text{FT}} = \frac{1}{q_{\text{FT}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_F}{4\pi e^2 n}}$$

– радіус екранування Фермі – Томаса. З формули (11.127)

видно, що при $q_{FT} = 0$ екранований потенціал зводиться до кулонівського. Якщо ж $r \gg r_{FT}$, взаємодія двох електронів у середовищі експоненційно мала.

11.13. Рівняння для функцій Гріна

Польові оператори, які входять у вираз (11.8) для одночастинкової функції Гріна, задовольняють рівняння (11.27). Комутатор польового оператора з гамільтоніаном (11.7) обчислюється за допомогою комутаційних співвідношень (11.2). Це дає рівняння руху для польового оператора:

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \psi_{\alpha}(\vec{r}, \tau) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \mu \right) \psi_{\alpha}(\vec{r}, \tau) + \sum_{\alpha_1} \int d^3 \vec{r}_1 v(|\vec{r} - \vec{r}_1|) \bar{\psi}_{\alpha_1}(\vec{r}_1, \tau) \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1, \tau) \psi_{\alpha}(\vec{r}, \tau). \quad (11.128)$$

Щоб одержати рівняння для функції (11.8), необхідно продиференціювати її за τ . Для цього представимо хронологічний добуток операторів (11.9) у вигляді

$$T_{\tau} [\psi(\tau) \bar{\psi}(\tau')] = \Theta(\tau - \tau') \psi(\tau) \bar{\psi}(\tau') - \Theta(\tau' - \tau) \bar{\psi}(\tau') \psi(\tau),$$

де Θ – функція Хевісайда (1.7). Її похідна дорівнює

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Theta(\pm \tau \mp \tau') = \pm \delta(\tau - \tau').$$

У результаті диференціювання функції (11.8) одержуємо

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} G_{\alpha\alpha'}(\vec{r}, \tau; \vec{r}', \tau') = \delta_{\alpha\alpha'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\tau - \tau') + \left\langle T_{\tau} \left[\frac{\partial \psi_{\alpha}(\vec{r}, \tau)}{\partial \tau} \bar{\psi}_{\alpha'}(\vec{r}', \tau') \right] \right\rangle.$$

У першому доданку в правій частині цього рівняння врахо-

вані комутаційні співвідношення (11.2). Підставляючи сюди похідну (11.128), знаходимо

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \mu \right) G_{\alpha\alpha'}(x, x') = \delta_{\alpha\alpha'} \delta(x - x') - \sum_{\alpha_1} \int dx_1 V(|x - x_1|) \left\langle T_{\tau} \left[\bar{\psi}_{\alpha_1}(x_1) \psi_{\alpha_1}(x_1) \psi_{\alpha}(x) \bar{\psi}_{\alpha'}(x') \right] \right\rangle.$$

Тут використані скорочені позначення, введені в підрозділі 11.6. Останній доданок у правій частині цього рівняння обумовлений парною взаємодією частинок. Він містить двочастинкову функцію Гріна (11.21). Отже, в рівняння для одночастинкової функції Гріна (11.8) входить двочастинкова функція Гріна:

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \mu \right) G_{\alpha\alpha'}(x, x') = \delta_{\alpha\alpha'} \delta(x - x') + \sum_{\alpha_1} \int dx_1 V(|x - x_1|) K_{\alpha_1\alpha, \alpha_1\alpha'}(x_1, x, x_1^+, x'). \quad (11.129)$$

Індекс $+$ у третього аргумента функції K означає, що в хронологічному добутку польовий оператор $\bar{\psi}_{\alpha_1}(x_1)$ повинен стояти перед оператором $\psi_{\alpha_1}(x_1)$. Таким же чином можна одержати рівняння для функції K . У нього буде входити ще більш складна функція Гріна. Продовжуючи цей процес, одержимо нескінченний ланцюжок рівнянь, які зачіпляються, для багаточастинкових функцій Гріна. Для обриву цього ланцюжка необхідна певна апроксимація.

Двочастинкова функція Гріна (11.21) може бути записана в представленні взаємодії так, як це було зроблено для одночастинкової функції Гріна (11.78). Тоді і функція K може бути представлена у вигляді ряду за степенями енергії міжчастинкової взаємодії. Окремі доданки цього ряду

можуть бути обчислені за допомогою теореми Віка, розглянутої в підрозділі 11.2. Кожний доданок у розкладі K можна зіставити з діаграмою Фейнмана. Зокрема, у нульовому наближенні ми одержуємо вираз (11.47), у якому $1 = (\alpha_1, \vec{r}_1, \tau_1), \dots$. Йому відповідають діаграми на рис. 11.18.

$$K_0(34,12) = \begin{array}{c} 3 \longleftarrow 1 \\ 4 \longleftarrow 2 \end{array} + \begin{array}{c} 4 \longleftarrow 1 \\ 3 \longleftarrow 2 \end{array}$$

Рис. 11.18. Двочастинкова функція Гріна вільних ферміонів

Другий доданок на цьому малюнку отриманий з першого шляхом перестановки індексів 3 і 4. Тому відповідний аналітичний вираз входить у K_0 зі знаком мінус. Це правило залишається справедливим і у вищих порядках теорії збурень.

Запишемо рівняння (11.129) у p -представленні. Одночастинкова функція Гріна в цьому представленні була розглянута в підрозділі 11.6. Пряме і обернене перетворення Фур'є для функції K запишемо у вигляді

$$K(34,12) = \int dp_3 \int dp_4 \int dp_1 \int dp_2 \bar{K}(p_3 p_4, p_1 p_2) \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_3 x_3 + p_4 x_4 - p_1 x_1 - p_2 x_2) \right], \quad (11.130)$$

$$\bar{K}(p_3 p_4, p_1 p_2) = \int dx_3 \int dx_4 \int dx_1 \int dx_2 K(34,12) \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (p_3 x_3 + p_4 x_4 - p_1 x_1 - p_2 x_2) \right].$$

Тут $1 = (\vec{r}_1, \tau_1), \dots$,

$$\int dp = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \sum_s ,$$

а спінові індекси опущені. Як і в попередніх підрозділах, ми обмежуємося розглядом однорідної рівноважної фермірідини. У такій системі чотириточкова функція K залежить від трьох різниць: $x_3 - x_2$, $x_4 - x_2$, $x_1 - x_2$. З урахуванням тотожності

$$p_3 x_3 + p_4 x_4 - p_1 x_1 - p_2 x_2 = p_3 (x_3 - x_2) + p_4 (x_4 - x_2) - p_1 (x_1 - x_2) + (p_3 + p_4 - p_1 - p_2) x_2,$$

переходячи в (11.130) до інтегрування за $x_3 - x_2$, $x_4 - x_2$, $x_1 - x_2$, x_2 і використовуючи формулу (11.89), представимо компоненту Фур'є \bar{K} у вигляді

$$\begin{aligned} \bar{K}(p_3 p_4, p_1 p_2) &= \delta(p_3 + p_4 - p_1 - p_2) \times \\ &\times K(p_3 p_4, p_1 (p_3 + p_4 - p_1)), \end{aligned} \quad (11.131)$$

де

$$\delta(p) = (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p}) \beta \delta_{s,0}.$$

Зокрема, компонента Фур'є функції K_0 дорівнює

$$\begin{aligned} K_{\alpha_3 \alpha_4, \alpha_1 \alpha_2}^0(p_3 p_4, p_1 p_2) &= \delta(p_1 - p_3) G_{\alpha_3 \alpha_1}^0(p_1) \times \\ &\times G_{\alpha_4 \alpha_2}^0(p_2) - \delta(p_1 - p_4) G_{\alpha_4 \alpha_1}^0(p_1) G_{\alpha_3 \alpha_2}^0(p_2), \end{aligned} \quad (11.132)$$

де $p_2 = p_3 + p_4 - p_1$. Цей вираз зображується діаграмами на рис. 11.18, кожна лінія яких зіставлена з чотириімпульсом p . Наприклад, на лінії 31 $p_1 = p_3$. Тоді на лінії 42 $p_2 = p_4$.

Формули (11.15), (11.86) і (11.130) дозволяють перейти в рівнянні (11.129) до p -представлення

$$\begin{aligned}
 (i\zeta_s - \xi_{\vec{p}}) G_{\alpha\alpha'}(\vec{p}, \zeta_s) = & \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha_1} \int dp_3 \int dp_4 v \left(\frac{\vec{p} - \vec{p}_4}{\hbar} \right) \times \\
 & \times K_{\alpha_1\alpha, \alpha_1\alpha'}(p_3 p_4, (p_3 + p_4 - p) p).
 \end{aligned}
 \tag{11.133}$$

Вхідну сюди двочастинкову функцію Гріна K виразимо через вершинну функцію.

11.14. Вершинна функція

Правила відповідності між діаграмами та аналітичними виразами, отримані в підрозділі 11.6, придатні і для функції K . Тільки тепер необхідно розглядати діаграми з чотирма зовнішніми лініями, а не з двома, як у підрозділі 11.6. Не слід розглядати діаграми, які містять блоки, не пов'язані з лініями на рис. 11.18. Такі діаграми виникають у результаті спарювання польових операторів, які входять у температурний оператор розсіювання. Вони компенсуються доданками, отриманими при розкладі $\langle \sigma \rangle_0$ в знаменнику функції K .

У першому порядку теорії збурень за міжчастинковою взаємодією з'являються діаграми, зображені на рис. 11.19.

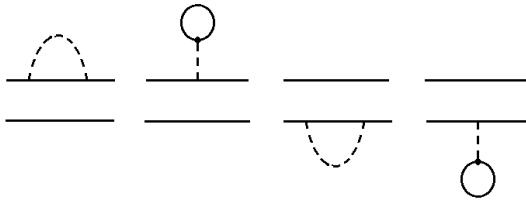


Рис. 11.19. Діаграми для двочастинкової функції Гріна

Ясно, що подальші поправки до ліній на цьому рисунку приведуть до діаграм більш високих порядків. Підсумовування таких діаграм разом з діаграмами на рис. 11.18 зво-

диться до подвоєння ліній на цьому рисунку. У результаті замість функцій G_0 у формулі (11.47) з'являються точні одночастинкові функції Гріна G . Отримані в такий спосіб діаграми описують розповсюдження двох пробних частинок, взаємодіючих із середовищем таких же частинок, але не між собою.

Взаємодія двох пробних частинок між собою в першому порядку теорії збурень описується діаграмами на рис. 11.20.

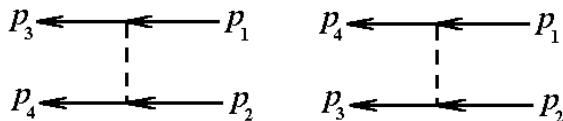


Рис. 11.20. Дві діаграми для двочастинкової функції Гріна в першому порядку теорії збурень

Використовуючи правила відповідності (див. підрозділ 11.6), знаходимо внесок цих діаграм у функцію $K_{34,12}$ у p -представленні:

$$\sum_{\beta_1 \dots \beta_4} \left[-G_{\alpha_3 \beta_3}(p_3) \right] \left[-G_{\beta_1 \alpha_1}(p_1) \right] \left[-G_{\alpha_4 \beta_4}(p_4) \right] \times \\ \times \left[-G_{\beta_2 \alpha_2}(p_2) \right] \Gamma_{\beta_3 \beta_4, \beta_1 \beta_2}^{(1)}(p_3 p_4, p_1 p_2),$$

де

$$\Gamma_{\beta_3 \beta_4, \beta_1 \beta_2}^{(1)}(p_3 p_4, p_1 p_2) = \left[-V \left(\frac{p_1 - p_3}{\hbar} \right) \right] \delta_{\beta_3 \beta_1} \delta_{\beta_4 \beta_2} - \\ - \left[V \left(\frac{p_1 - p_4}{\hbar} \right) \right] \delta_{\beta_4 \beta_1} \delta_{\beta_3 \beta_2},$$

$p_2 = p_3 + p_4 - p_1$. Величина $\Gamma^{(1)}$ є першим порядком теорії

збурень для вершинної функції. Їй відповідають штрихові лінії на рис. 11.20. У вищих порядках з'являються поправки, що утворюють фігуру, яка замінює штрихові лінії на рис. 11.20. У другому наближенні вони зображуються діаграмами на рис. 11.21.

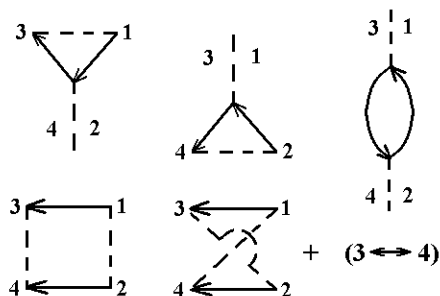


Рис. 11.21. Діаграми для вершинної функції у другому порядку теорії збурень

Тут $(3 \leftrightarrow 4)$ – сума діаграм, які отримуються з попередніх заміною індексів $3 \leftrightarrow 4$. Сума діаграм на рис. 11.21 дає вершинну функцію $\Gamma^{(2)}$ у другому порядку теорії збурень. Підсумовуючи нескінченну послідовність діаграм, які заміняють штрихові лінії на рис. 11.20, одержуємо точну вершинну функцію $\Gamma(34,12)$. Зіставимо її з квадратом на діаграмах.

Крім діаграм на рис. 11.19 і 11.20, у розкладі K присутні діаграми з власно-енергетичними вставками в кінцеві лінії на рис. 11.20. Урахування таких вставок приводить до заміни тонких зовнішніх ліній подвійними. Таким чином, нескінченний ряд теорії збурень для функції K зводиться всього до трьох діаграм на рис. 11.22.

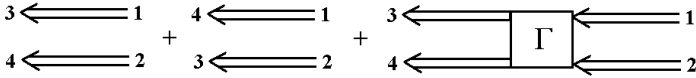


Рис. 11.22. Графічне зображення двочастинкової функції Гріна

Відповідний аналітичний вираз має вигляд

$$\begin{aligned}
 K_{\alpha_3\alpha_4,\alpha_1\alpha_2}(p_3p_4,p_1p_2) &= G_{\alpha_3\alpha_1}(p_1)G_{\alpha_4\alpha_2}(p_2) \times \\
 &\times \delta(p_3 - p_1) - G_{\alpha_4\alpha_1}(p_1)G_{\alpha_3\alpha_2}(p_2) \delta(p_4 - p_1) + \\
 &+ \sum_{\beta_1 \dots \beta_4} G_{\alpha_3\beta_3}(p_3)G_{\alpha_4\beta_4}(p_4) \Gamma_{\beta_3\beta_4,\beta_1\beta_2}(p_3p_4,p_1p_2) \times \\
 &\times G_{\beta_1\alpha_1}(p_1)G_{\beta_2\alpha_2}(p_2),
 \end{aligned} \quad (11.134)$$

де $p_2 = p_3 + p_4 - p_1$. Це рівняння пов'язує функції K , G і Γ .

Дwochастинкову функцію Гріна (11.134) підставимо в рівняння (11.133) і врахуємо співвідношення (11.50), (11.94) і (11.96). Тоді ми одержимо рівняння

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{\alpha\alpha'}(p) \delta_{\alpha\alpha'} &= -\delta_{\alpha\alpha'} \int dp_1 V \left(\frac{p - p_1}{\hbar} \right) G(p_1) + \\
 &+ \sum_{\alpha_1} \int dp_3 \int dp_4 G(p_3)G(p_4)G(p_3 + p_4 - p) \times \\
 &\times \Gamma_{\alpha_1\alpha,\alpha_1\alpha'}(p_3p_4,(p_3 + p_4 - p)p) V \left(\frac{p - p_4}{\hbar} \right),
 \end{aligned}$$

яке пов'язує функції G , Σ і Γ . Воно називається рівнянням Дайсона. Це рівняння дозволяє розглянути властивості нормальної фермі-рідини методом функцій Гріна.

РОЗДІЛ 12. КОГЕРЕНТНІ СТАНИ І КОНТИНУАЛЬНІ ІНТЕГРАЛИ

12.1. Когерентні стани осцилятора

У квантовій механіці когерентні стани одновимірного гармонічного осцилятора визначаються як стани, які мінімізують співвідношення невизначеностей

$$\delta x \delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Тут

$$\delta x = \left[\overline{(x - \bar{x})^2} \right]^{1/2}, \quad \delta p_x = \left[\overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} \right]^{1/2}$$

– невизначеності координати x і компоненти імпульсу p_x осцилятора, ризикою відзначене квантовомеханічне середнє. У когерентному стані

$$\delta x \delta p_x = \frac{\hbar}{2}.$$

Існує й інше визначення когерентних станів. Вони є власними станами оператора знищення \hat{a} , який природно виникає в теорії осцилятора:

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, \quad (12.1)$$

де $|z\rangle$ – кет-вектор когерентного стану, який відповідає власному значенню z оператора \hat{a} . Величина z є довільним комплексним числом $z = x + iy$. Не зупиняючись на доведенні еквівалентності цих визначень, розглянемо деякі властивості когерентних станів.

Отримаємо амплітуду імовірності $\langle n|z\rangle$ знайти стаціонарний стан $|n\rangle$ осцилятора в когерентному стані $|z\rangle$. Для

цього помножимо рівняння (12.1) на бра-вектор $\langle n|$:

$$\langle n|\hat{a}|z\rangle = z\langle n|z\rangle. \quad (12.2)$$

Врахуємо правило дії оператора породження \hat{a}^+ на стаціонарний стан осцилятора:

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle,$$

де $n = 0, 1, \dots$. Спряжене співвідношення має вигляд

$$\langle n|\hat{a} = \sqrt{n+1}\langle n+1|.$$

Підставляючи $\langle n|\hat{a}$ у рівняння (12.2), одержуємо рекурентні співвідношення для амплітуд $\langle n|z\rangle$:

$$\sqrt{n+1}\langle n+1|z\rangle = z\langle n|z\rangle, \quad n = 0, 1, \dots$$

Розв'язок цієї системи рівнянь має вигляд

$$\langle n|z\rangle = \frac{z^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|z\rangle. \quad (12.3)$$

Система стаціонарних станів осцилятора є повною, тобто

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1. \quad (12.4)$$

Ця умова дозволяє розкласти когерентний стан за стаціонарними станами. Домножаючи вираз (12.3) зліва на $|n\rangle$ і виконуючи підсумовування за n , одержуємо розклад:

$$|z\rangle = \langle 0|z\rangle \sum_n \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \quad (12.5)$$

Відповідний бра-вектор дорівнює

$$\langle z| = \langle 0|z \rangle^* \sum_n \frac{z^{*n}}{\sqrt{n!}} \langle n|. \quad (12.6)$$

Розклади (12.5) і (12.6) дозволяють одержати норму когерентного стану:

$$\langle z|z \rangle = |\langle 0|z \rangle|^2 \sum_n \frac{|z|^{2n}}{n!} = |\langle 0|z \rangle|^2 \exp(|z|^2).$$

Тут врахована умова ортонормування стаціонарних станів осцилятора:

$$\langle n|n' \rangle = \delta_{nn'}. \quad (12.7)$$

Вимагаючи $\langle z|z \rangle = 1$, знаходимо

$$\langle 0|z \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}|z|^2\right).$$

У результаті розклади (12.5) і (12.6) набувають вигляду

$$|z \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}|z|^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n \rangle, \quad (12.8)$$

$$\langle z| = \exp\left(-\frac{1}{2}|z|^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \langle n| \frac{(z^*)^n}{\sqrt{n!}}.$$

Якщо врахувати відоме з квантової теорії осцилятора співвідношення

$$|n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n |0 \rangle,$$

де $|0 \rangle$ – його вакуумний стан ($\hat{a}|0 \rangle = 0$), то розклади (12.8) можна записати так:

$$|z\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}|z|^2 + z\hat{a}^+\right)|0\rangle, \quad (12.9)$$

$$\langle z| = \langle 0|\exp\left(-\frac{1}{2}|z|^2 + z^*\hat{a}\right).$$

Звідси видно, що основний стан осцилятора є когерентним станом із власним значенням $z = 0$: $|n = 0\rangle = |z = 0\rangle$.

Амплітуда імовірності (12.3) дається формулою

$$\langle n|z\rangle = \frac{z^n}{\sqrt{n!}} \exp\left(-\frac{1}{2}|z|^2\right). \quad (12.10)$$

Отже, імовірність знайти стаціонарний стан $|n\rangle$ у когерентному стані $|z\rangle$ дорівнює квадрату модуля амплітуди (12.10)

$$|\langle n|z\rangle|^2 = \frac{|z|^{2n}}{n!} \exp\left(-|z|^2\right). \quad (12.11)$$

Вираз (12.11) дозволяє одержати середнє значення \bar{n} у когерентному стані. Воно дорівнює

$$\bar{n} = \langle z|\hat{a}^+\hat{a}|z\rangle = |z|^2. \quad (12.12)$$

Тут ми скористалися рівнянням (12.1) і спряженим рівнянням

$$\langle z|\hat{a}^+ = z^*\langle z|.$$

Враховуючи (12.12), перепишемо імовірність (12.11) у вигляді

$$|\langle n|z\rangle|^2 = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!}.$$

Ми одержали відомий розподіл Пуассона (7.25).

Використовуючи розклади (12.8), легко показати, що перекриття когерентних станів дорівнює

$$\begin{aligned} \langle z' | z \rangle &= \exp \left[-\frac{1}{2}|z|^2 - \frac{1}{2}|z'|^2 + z'^* z \right] = \\ &= \exp \left[-\frac{1}{2}|z - z'|^2 + i \operatorname{Im}(zz'^*) \right]. \end{aligned} \quad (12.13)$$

Якщо когерентний стан $|z\rangle$ нормований умовою

$$\langle n=0 | z \rangle = 1, \quad (12.14)$$

то цей вираз набуває більш простого вигляду:

$$\langle z' | z \rangle = e^{z'^* z}. \quad (12.15)$$

Він означає, що когерентні стани не ортогональні.

Для розкладу довільних станів осцилятора за когерентними станами необхідно знати значення інтеграла

$$\int d^2 z |z\rangle \langle z|,$$

де $d^2 z = dx dy$. У полярних координатах (ρ, φ) на площині (x, y) маємо $d^2 z = \rho d\rho d\varphi$. Використовуючи значення інтеграла

$$\int_0^{\infty} d\rho \exp(-\rho^2) \rho^{2n+1} = \frac{n!}{2},$$

легко показати, що

$$\int d^2 z |z\rangle \langle z| = \pi. \quad (12.16)$$

Відмінність правої частини цього виразу від одиниці свідчить про переповненість системи когерентних станів осцилятора.

Співвідношення (12.16) записують у вигляді

$$\int d\mu(z)|z\rangle\langle z|=1, \quad (12.17)$$

де $d\mu(z)$ – міра інтегрування. Вона дорівнює

$$d\mu(z) = \frac{dx dy}{\pi} \exp(-z^* z) = \frac{dz^* dz}{2\pi i} \exp(-z^* z). \quad (12.18)$$

Тут враховане значення якобіана переходу від змінних (x, y) до змінних (z^*, z) :

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(z^*, z)} = -\frac{i}{2}.$$

Інтегрування в (12.17) виконується за всією площиною z . Когерентні стани нормовані умовою (12.14).

Співвідношення, отримані в цьому підрозділі, стосуються будь-якої бозонної системи з одним ступенем свободи, оскільки її простір станів ізоморфний простору станів одновимірного осцилятора. При переході до системи з багатьма ступенями свободи оператори знищення і породження отримують індекс одночастинкового стану k . Вираз $z'^* z$ у (12.15) стає сумою

$$z'^* z = \sum_k z_k'^* z_k,$$

а міра (12.18) містить добуток:

$$\prod_k \left(\frac{dz_k^* dz_k}{2\pi i} \right).$$

12.2. Функція Гріна осцилятора

Формалізм когерентних станів, викладений у попередньому підрозділі, дозволяє легко одержати запізнюючу функцію Гріна осцилятора у вакуумі. Вона визначається співвідношенням

$$G(z', t; z, 0) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle z' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) | z \rangle, \quad (12.19)$$

де

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

– гамільтоніан осцилятора з частотою ω , $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right)$ – оператор еволюції, Θ – функція Хевісайда (1.7). Квадрат модуля функції Гріна (12.19) дає імовірність переходу осцилятора зі стану $|z\rangle$, у якому він знаходився в початковий момент часу, у стан $|z'\rangle$ у момент t . Використовуючи умови (12.4) і (12.7), а також рівняння

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) |n\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t\right) |n\rangle,$$

де ε_n – енергія осцилятора (4.36), перепишемо функцію (12.19) у вигляді

$$G(z', t; z, 0) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_n t\right) \langle z' | n \rangle \langle n | z \rangle.$$

Підставляючи сюди амплітуду імовірності (12.10), знаходимо

$$G(z', t; z, 0) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \exp\left[-i \frac{\omega}{2} t - \frac{1}{2} \left(|z|^2 + |z'|^2 \right) + \right. \\ \left. + z z'^* e^{-i\omega t} \right]. \quad (12.20)$$

У випадку $\omega = 0$ звідси випливає вираз для функції Гріна вільної частинки в представленні когерентних станів:

$$G_0(z', t; z, 0) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \exp \left[-\frac{1}{2} (|z|^2 + |z'|^2) + zz'^* \right]. \quad (12.21)$$

Часова компонента Фур'є функції (12.20) дорівнює

$$G(z', z; \varepsilon) = \int_0^{\infty} dt \exp \left(\frac{i}{\hbar} \varepsilon t \right) G(z', t; z, 0), \quad (12.22)$$

де ε – комплексна енергія. Ця функція регулярна у верхній напівплощині ε . Вона може бути отримана аналітичним продовженням температурної функції Гріна $G(z', z; \varepsilon_s)$ з дискретних мацубарівських частот ε_s (11.19) на верхню напівплощину з наступним переходом на дійсну вісь. Тому ε в (12.22) необхідно замінити на $\varepsilon + i0$.

Підставимо в інтеграл (12.22) функцію (12.20) і перейдемо до нової змінної інтегрування $u = \exp(-i\omega t)$. Тоді, використовуючи інтегральне представлення виродженої гіпергеометричної функції

$$F(\nu, 1+\nu, x) = \nu \int_0^1 du u^{\nu-1} e^{xu}, \quad (12.23)$$

отримаємо

$$G(z', z; \varepsilon) = \left(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2} \right)^{-1} \exp \left[-\frac{1}{2} (|z|^2 + |z'|^2) \right] \times \\ \times F \left(\frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}, \frac{3}{2} - \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}, zz'^* \right). \quad (12.24)$$

Для переходу до випадку $\omega = 0$ необхідно скористатися асимптотикою виродженої гіпергеометричної функції (12.23) при $\nu \rightarrow \infty$ і скінченному x :

$$F(\nu, 1 + \nu, x) = e^x \left[1 + O(|\nu|^{-1}) \right].$$

Тоді фур'є-компонента функції Гріна вільної частинки буде дорівнювати

$$G_0(z', z; \varepsilon + i0) = (\varepsilon + i0)^{-1} \exp \left[-\frac{1}{2} (|z|^2 + |z'|^2) + zz'^* \right].$$

Функцію (11.24) можна отримати інакше. Вона дорівнює матричному елементу оператора резольвенти $(\varepsilon - \hat{H})^{-1}$ осцилятора в представленні когерентних станів:

$$G(z', z; \varepsilon) = \langle z' | (\varepsilon - \hat{H})^{-1} | z \rangle. \quad (12.25)$$

Використовуючи знову умови повноти (12.4) і ортонормування (12.7) стаціонарних станів осцилятора, представимо функцію (12.25) у вигляді

$$G(z', z; \varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle z' | n \rangle \langle n | z \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_n}. \quad (12.26)$$

Видно, що ця функція має прості полюси в точках $\varepsilon = \varepsilon_n$, які збігаються з рівнями енергії осцилятора. Після підстановки (12.10) у (12.26) приходимо до відомого ряду

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!(n+\nu)} = \nu^{-1} F(\nu, 1 + \nu, x).$$

У результаті знову отримуємо вираз (12.24).

Щоб обчислити запізнюючу функцію Гріна осцилятора в координатному представленні $G(x', t; x, 0)$, необхідно скористатися умовою (12.16). Тоді

$$\begin{aligned}
 G(x', t; x, 0) &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle x' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) | x \rangle = \\
 &= -\frac{i}{\pi^2 \hbar} \Theta(t) \int d^2 z \int d^2 z' \langle x' | z' \rangle \langle z' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) | z \rangle \langle z | x \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{12.27}$$

Функція Гріна осцилятора в представленні когерентних станів, яка сюди входить, дорівнює (12.20), а функція перетворення, що пов'язує когерентний стан з координатним, має вигляд

$$\langle x | z \rangle = \sum_n \langle x | n \rangle \langle n | z \rangle.$$

Тут $\langle x | n \rangle$ – хвильова функція стаціонарного стану осцилятора в координатному представленні. Ми надаємо читачеві можливість самостійно перекоонатися в тому, що функція Гріна (12.27) дорівнює

$$\begin{aligned}
 G(x', t; x, 0) &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \left[\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega t} \right]^{1/2} \times \\
 &\times \exp \left\{ \frac{i m \omega}{2 \hbar \sin \omega t} \left[(x^2 + x'^2) \cos \omega t - 2 x x' \right] \right\},
 \end{aligned}
 \tag{12.28}$$

де m – маса осцилятора. При $\omega = 0$ одержуємо звідси запізнюючу функцію Гріна вільної частинки:

$$G_0(x', t; x, 0) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{i m}{2 \hbar t} (x - x')^2 \right]. \tag{12.29}$$

Вона використовується у квантовій теорії розсіювання. Квадрат модуля функцій (12.28) і (12.29) дає імовірність переходу частинки із стану $|x, 0\rangle$ у стан $|x', t\rangle$. Нижче формула (12.29) буде отримана методом континуального інтегрування.

Із запізнюючої функції Гріна (12.20) шляхом заміни $it/\hbar \rightarrow \tau$ можна одержати температурну функцію Гріна осцилятора у представленні когерентних станів (див. розділ 11):

$$\langle z' | \exp(-\tau \hat{H}) | z \rangle = \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{2} \tau - \frac{1}{2} (|z|^2 + |z'|^2) + zz'^* e^{-\hbar\omega\tau} \right].$$

При $\tau = \beta = 1/kT$ і $z' = z$ звідси випливає вираз для гіббсівської статистичної суми осцилятора в термостаті:

$$\begin{aligned} Z &= \text{Sp} \exp(-\beta \hat{H}) = \int \frac{d^2z}{\pi} \langle z | e^{-\beta \hat{H}} | z \rangle = \\ &= \int \frac{d^2z}{\pi} \exp \left[-\beta \frac{\hbar\omega}{2} - |z|^2 (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right]. \end{aligned}$$

Виконуючи інтегрування в полярних координатах, знаходимо

$$Z = \frac{1}{2\text{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2}}. \quad (12.30)$$

Це відомий вираз для статсуми осцилятора (4.38), отриманий раніше іншим методом.

12.3. Когерентні стани ферміонів. Алгебра Грассмана

Розглянемо фермі-систему з одним ступенем свободи. Простір її станів (простір Фока) утворено двома станами: $|0\rangle$ і $|1\rangle$. У стані $|0\rangle$ збудження системи відсутнє, а в стані $|1\rangle = \hat{a}^+ |0\rangle$ присутнє лише одне збудження. Така система називається осцилятором Фермі. Він може знаходитися й у суперпозиції станів $|0\rangle$, $|1\rangle$.

Рівняння для власних значень і векторів оператора знищення \hat{a} і спряжене рівняння мають вигляд

$$\hat{a}|\psi\rangle = \psi|\psi\rangle, \quad \langle\psi|\hat{a}^+ = \langle\psi|\psi^*. \quad (12.31)$$

Тут $|\psi\rangle$ – власний вектор оператора \hat{a} , ψ – відповідне йому власне значення. Діючи на рівняння (12.31) операторами \hat{a} і \hat{a}^+ , з урахуванням $\hat{a}^2 = 0$, $\hat{a}^{+2} = 0$, одержуємо

$$\psi^2 = 0, \quad \psi^{*2} = 0. \quad (12.32)$$

Нетривіальні розв'язки цих рівнянь серед комплексних чисел відсутні. Відомо, що вони є елементами алгебри Грасмана. З огляду на широке використання цієї алгебри в квантовій теорії поля і статистичній фізиці, наведемо тут короткий вступ до цього розділу математики. Нагадаємо, що алгеброю називається лінійний простір, в якому крім звичайних операцій додавання і множення елементів на дійсні чи комплексні числа визначена також операція множення елементів із звичайними властивостями дистрибутивності: $a(\alpha b + \beta c) = \alpha ab + \beta ac$, $(\alpha b + \beta c)a = \alpha ba + \beta ca$, де α і β – числа, a , b , c – елементи алгебри. Алгебра називається комутативною, якщо $ab = ba$ для будь-яких її елементів a і b . Алгебра називається кінцевомірною або нескінченномірною, якщо як лінійний простір вона кінцевомірна або нескінченномірна. Алгебра називається асоціативною, якщо $a(bc) = (ab)c$ для будь-яких трьох її елементів. Якщо K – множина чисел, на які допускається множення елементів алгебри, вона називається алгеброю над полем K .

Розглянемо n об'єктів (a_1, \dots, a_n) , які задовольняють співвідношення антикомутації

$$\{a_i, a_k\} = a_i a_k + a_k a_i = 0 \quad (12.33)$$

для всіх $i, k = 1, \dots, n$. З цих співвідношень випливає, що $a_i^2 = 0$, тому $a_i^n = 0$ ($n = 3, \dots$). Отже, задаючи одне число a_i , ми можемо одержати лише дві лінійно незалежні функції від нього: $a_i^0 = 1$ і a_i . Якщо задані n незалежних чисел a_1, \dots, a_n , з них можна утворити 2^n лінійно незалежних функцій: $1, a_1, \dots, a_n, a_1 a_2, a_1 a_3, \dots, a_{n-1} a_n, a_1 a_2 a_3, a_1 a_2 a_4, \dots, a_{n-2} a_{n-1} a_n, \dots, a_1 a_2 \dots a_n$. Вони називаються мономами. Сукупність цих функцій утворює 2^n -мірний лінійний простір, який є алгеброю Грассмана G_n . Алгеброю Грассмана над полем комплексних чисел називається алгебра, елементи якої a_1, \dots, a_n задовольняють співвідношення (12.33). Ці елементи називаються генераторами алгебри. Алгебра Грассмана некомутативна. Будь-який її елемент може бути представлений у вигляді полінома

$$\begin{aligned}
 p(a_1, \dots, a_n) = & p^{(0)} + \sum_i p_i^{(1)} a_i + \sum_{i_1 < i_2} p_{i_1 i_2}^{(2)} a_{i_1} a_{i_2} + \dots + \\
 & + \sum_{i_1 < \dots < i_n} p_{i_1 \dots i_n}^{(n)} a_{i_1} \dots a_{i_n},
 \end{aligned}
 \tag{12.34}$$

де $p^{(k)}$ ($k = 0, \dots, n$) – комплексні числа. Вони комутують з числами Грассмана a_i . Якщо n набуває нескінченно багато значень, ми маємо справу з нескінченномірною алгеброю Грассмана.

Як приклад розглянемо алгебру G_2 з двома незалежними генераторами ψ і ψ^* . Вони задовольняють співвідношення (12.33):

$$\psi^2 = 0, \quad \psi^{*2} = 0, \quad \psi \psi^* + \psi^* \psi = 0.$$

Будь-який елемент алгебри G_2 може бути представлений у вигляді полінома

$$p(\psi, \psi^*) = p_0 + p_1\psi + p_2\psi^* + p_{12}\psi\psi^*, \quad (12.35)$$

де p_0, p_1, p_2, p_{12} – комплексні числа. Операція спряження (інволюція) на алгебрі G_2 визначається так, що спряженим поліномом до p є поліном

$$\left[p(\psi, \psi^*) \right]^* = p_0^* + p_1^*\psi^* + p_2^*\psi + p_{12}^*\psi\psi^*,$$

тобто

$$(\psi^*)^* = \psi, \quad (\psi_1\psi_2)^* = \psi_2^*\psi_1^*, \quad (p_1\psi_1 + p_2\psi_2)^* = p_1^*\psi_1^* + p_2^*\psi_2^*.$$

Для грассманових чисел розвинуте диференціальне та інтегральне числення. За визначенням диференціювання є лінійною операцією, тому досить задати її на добутках генераторів. Відзначимо, що генератори алгебри Грассмана – дискретні об'єкти. Отже, визначати похідну від них як границю відношення нескінченно малих величин не можна. На алгебрі Грассмана визначені ліва ∂^L і права ∂^R похідні. Наприклад, ліва похідна за a_k від добутку $a_1\dots a_n$, яка позначається символом

$$\partial_{a_k}^L(a_1\dots a_n), \quad (12.36)$$

дорівнює нулю, якщо серед чисел $a_1\dots a_n$ немає a_k . Якщо ж число a_k в добутку $a_1\dots a_n$ присутнє, то за визначенням його необхідно «проантикомутувати» ліворуч (поставити перед a_1) і опустити. Тоді вираз (12.36) буде дорівнювати $a_1\dots a_{k-1}a_{k+1}\dots a_n$ зі знаком плюс або мінус залежно від парності перестановки чисел Грассмана. У випадку правої

похідної

$$\partial_{a_k}^R (a_1 \dots a_n)$$

число a_k необхідно поставити після a_n і опустити. Наприклад,

$$\partial_{\psi}^L p(\psi, \psi^*) = p_1 + p_{12} \psi^*, \quad \partial_{\psi^*}^L p(\psi, \psi^*) = p_2 - p_{12} \psi,$$

$$\partial_{\psi}^R p(\psi, \psi^*) = p_1 - p_{12} \psi^*, \quad \partial_{\psi^*}^R p(\psi, \psi^*) = p_2 + p_{12} \psi.$$

Легко показати, що ліві і праві похідні комутують між собою, а однойменні похідні антикомутують.

Визначимо тепер інтеграл на алгебрі Грассмана

$$\int da p(a), \quad (12.37)$$

де $p(a) = p_0 + p_1 a$ – елемент алгебри G_1 . Оскільки генератор a не можна розглядати як неперервну змінну, інтеграл (12.37) не є площею під «кривою» $p(a)$, і нема рації вказувати границі інтегрування. Вимагаємо, щоб інтеграл (12.37) задовольняв вимоги лінійності і трансляційної інваріантності:

$$\int da [\alpha p(a) + \beta q(a)] = \alpha \int da p(a) + \beta \int da q(a), \quad (12.38)$$

$$\int da p(a) = \int da p(a+b),$$

де a, b, p, q – елементи алгебри G_1 , α і β – комплексні числа. Число b не залежить від a . Умови (12.38) будуть виконані, якщо

$$\int da = 0, \quad \int daa = 1. \quad (12.39)$$

Звідси і з (12.35) випливають рівності

$$\int d\psi p(\psi, \psi^*) = p_1 + p_{12}\psi^* = \partial_{\psi}^L p,$$

$$\int d\psi^* p(\psi, \psi^*) = p_2 - p_{12}\psi = \partial_{\psi^*}^L p.$$

Розглянемо алгебру G_2 , утворену генераторами a_1 і a_2 .
Визначимо подвійний інтеграл як повторний

$$\int da_1 \int da_2 p(a_1, a_2),$$

де p – елемент алгебри G_2 . Зажадаємо, щоб «нескінченно малі» грассманові числа da_1 , da_2 антикомутували один з одним і з усіма «скінченними» числами Грассмана:

$$\{da_i, da_k\} = 0, \quad \{da_i, a_k\} = 0.$$

Тоді для чотирьох незалежних функцій $1, a_1, a_2, a_1 a_2$ з урахуванням правил (12.39) одержимо

$$\int da_1 \int da_2 = 0,$$

$$\int da_1 \int da_2 a_1 = -\int da_1 a_1 \int da_2 = -\int da_2 = 0,$$

$$\int da_1 \int da_2 a_2 = \int da_1 = 0,$$

$$\int da_1 \int da_2 a_1 a_2 = -\int da_1 \int da_2 a_2 a_1 = -\int da_1 a_1 = -1.$$

Ясно, що в інтеграл

$$\int da_1 \int da_2 \dots \int da_n p(a_1, \dots, a_n)$$

відмінний від нуля внесок дає лише член $a_1 a_2 \dots a_n$ у розкладі (12.34). Зокрема,

$$\int da_1 \dots \int da_n a_{i_1} \dots a_{i_n} = (-1)^P, \quad (12.40)$$

де P – парність перестановки

$$\begin{pmatrix} i_1 & \dots & i_n \\ n & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

Вибір генераторів алгебри Грассмана неоднозначний. Перейдемо в інтегралі (12.40) до інших змінних інтегрування. Нехай старі генератори a_i пов'язані з новими b_i лінійними співвідношеннями

$$b_i = \sum_{k=1}^n B_{ik} a_k, \quad (12.41)$$

де B – несингулярна c -числова матриця. Обернене перетворення має вигляд

$$a_i = \sum_k B_{ik}^{-1} b_k.$$

Єдиним незалежним n -кратним інтегралом у G_n є

$$\int da_1 \dots \int da_n a_n \dots a_1 = 1. \quad (12.42)$$

Аналогічно для нових генераторів b_i також повинна виконуватися рівність

$$\int db_1 \dots \int db_n b_n \dots b_1 = 1. \quad (12.43)$$

З огляду на (12.41), одержуємо

$$b_n \dots b_1 = (\det B) a_n \dots a_1. \quad (12.44)$$

Таким чином, інтеграли (12.42) і (12.43) збігаються, якщо виконується рівність

$$db_1 \dots db_n = \frac{1}{\det B} da_1 \dots da_n. \quad (12.45)$$

Часто доводиться мати справу з інтегралом від експоненти:

$$\begin{aligned} \int da_1 \int da_2 e^{-\alpha a_1 a_2} &= \int da_1 \int da_2 (1 - \alpha a_1 a_2) = \\ &= -\alpha \int da_1 \int da_2 a_1 a_2 = \alpha. \end{aligned} \quad (12.46)$$

Тут α – комплексне число. Розглянемо $2n$ -кратний гаусівський інтеграл

$$I = \int da_1^* da_1 \dots da_n^* da_n \exp \left(- \sum_{ik} a_i^* A_{ik} a_k \right), \quad (12.47)$$

де $a_1^*, a_1, \dots, a_n^*, a_n$ – незалежні генератори алгебри G_{2n} , A – c -числова матриця $n \times n$. Припустимо, що вона діагоналізується за допомогою перетворення

$$\sum_{kl} B_{ik} A_{kl} B_{lm}^{-1} = \lambda_i \delta_{im}, \quad (12.48)$$

де λ_i – її власні числа. Введемо нові грассманові генератори b_i^*, b_i , пов'язані зі старими співвідношеннями

$$b_i = \sum_{k=1}^n B_{ik} a_k, \quad b_i^* = \sum_{k=1}^n \left(\tilde{B}^{-1} \right)_{ik} a_k^*. \quad (12.49)$$

Тут знаком \sim позначена транспонована матриця. Тоді з (12.45) випливає

$$\begin{aligned} db_1^* db_1 \dots db_n^* db_n &= \frac{1}{\det B \det \tilde{B}^{-1}} da_1^* da_1 \dots da_n^* da_n = \\ &= da_1^* da_1 \dots da_n^* da_n. \end{aligned}$$

З огляду на (12.48) і (12.49), одержуємо

$$\sum_{ik} a_i^* A_{ik} a_k = \sum_i \lambda_i b_i^* b_i.$$

Отже, інтеграл (12.47) дорівнює

$$I = \prod_i \int db_i^* db_i \exp\left(-\lambda_i b_i^* b_i\right) = \prod_i \lambda_i = \det A, \quad (12.50)$$

де враховане значення інтеграла (12.46). Відзначимо, що інтеграл (12.47) за дійсними змінними був обчислений у підрозділі 7.2. Однак там детермінант матриці A виявився не в чисельнику, а в знаменнику.

Обчислимо $2n$ -кратний інтеграл

$$\int \prod_{l=1}^n \left[\frac{dz_l^* dz_l}{(2\pi i)^{(1-\eta)/2}} \right] \exp\left(-z^* Az - u^* z - z^* v\right). \quad (12.51)$$

Тут $z^* Az = \sum_{l'l''} z_l^* A_{l'l''} z_{l''}$, $u^* z = \sum_l u_l^* z_l$, $z^* v = \sum_l z_l^* v_l$, A – не-сингулярна c -числова матриця, $\eta = -1$ для бозонів і $\eta = +1$ для ферміонів. У випадку бозонів z, z^*, u^*, v – комплексні числа. Якщо ж розглядається система ферміонів, ці величини є елементами алгебри Грассмана. Форма

$$B(z^*, z) = z^* Az + u^* z + z^* v$$

у показнику експоненти (12.51) має мінімум при

$$z_m = -A^{-1}v, \quad z_m^* = -u^* A^{-1}.$$

У мінімумі

$$B_m = -u^* A^{-1}v.$$

Отже,

$$B(z^*, z) = B_m + (z^* - z_m^*) A (z - z_m).$$

Підставимо цей вираз у (12.51) і зсунемо змінні інтегрування. При цьому міра інтегрування не змінюється. З огляду на (12.50) і значення аналогічного інтеграла в підрозділі 7.2, одержуємо

$$\int \prod_{l=1}^n \left[\frac{dz_l^* dz_l}{(2\pi i)^{(1-\eta)/2}} \right] \exp(-z^* Az - u^* z - z^* v) = \quad (12.52)$$

$$= (\det A)^\eta \exp(u^* A^{-1} v).$$

Повернемося до когерентних станів фермі-системи з одним ступенем свободи. За аналогією з (12.9) вони визначаються співвідношеннями

$$|z\rangle = \exp(\hat{a}^+ z) |0\rangle = |0\rangle + \hat{a}^+ z |0\rangle, \quad (12.53)$$

$$\langle z| = \langle 0| \exp(z^* \hat{a}) = \langle 0| + \langle 0| z^* \hat{a}.$$

Вважається, що оператори вторинного квантування \hat{a}, \hat{a}^+ антикомутують з числами Грассмана. Вектори (12.53) задовольняють рівняння (12.31).

Перекриття двох когерентних станів фермі-системи легко одержати з (12.53):

$$\langle z|z'\rangle = 1 + z^* z' = \exp(z^* z'). \quad (12.54)$$

Умова повноти когерентних станів має вигляд

$$\int d\mu(z) |z\rangle \langle z| = 1, \quad (12.55)$$

де

$$d\mu(z) = dz^* dz \exp(-z^* z). \quad (12.56)$$

Це співвідношення легко перевірити, якщо врахувати (12.53), правила інтегрування (12.39) і умову повноти у просторі Фока $|0\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1| = 1$. Поєднуючи формули (12.18) і (12.56), одержуємо для міри інтегрування вираз

$$d\mu(z) = (2\pi i)^{\frac{1}{2}(\eta-1)} \langle z|z \rangle^{-1} dz^* dz, \quad (12.57)$$

справедливий як для бозонів ($\eta = -1$), так і для ферміонів ($\eta = 1$).

Амплітуда імовірності знайти в будь-якому стані $|\varphi\rangle$ когерентний стан $|z\rangle$ дорівнює

$$\langle z|\varphi\rangle = \langle 0|\varphi\rangle + \langle 0|z^* \hat{a}|\varphi\rangle = \langle 0|\varphi\rangle - z^* \langle 0|\hat{a}|\varphi\rangle.$$

Вважається, що числа Грассмана антикомутують із бра-і кет-векторами.

Переконаємося в тому, що слід деякого оператора \hat{A} , який містить парне число фермієвських операторів, дорівнює

$$\text{Sp}\hat{A} = \int d\mu(z) \langle z|\hat{A}|-z\rangle. \quad (12.58)$$

Для цього підставимо (12.53) і (12.56) у цей інтеграл. Матричний елемент під знаком інтеграла буде дорівнювати

$$\langle z|\hat{A}|-z\rangle = \langle 0|\hat{A}|0\rangle + \langle 0|\hat{A}|1\rangle z - z^* \langle 1|\hat{A}|0\rangle - z^* z \langle 1|\hat{A}|1\rangle.$$

З огляду на (12.54) і правила інтегрування (12.39), одержуємо

$$\int d\mu(z) \langle z|\hat{A}|-z\rangle = \langle 0|\hat{A}|0\rangle + \langle 1|\hat{A}|1\rangle,$$

тобто формула (12.58) дійсно справедлива.

Ми пропонуємо читачеві переконатися в тому, що будь-яка функція $A(u^*, \nu)$ комплексних або грассманових змінних u^* і ν може бути представлена у вигляді

$$A(u^*, \nu) = \frac{\langle u|N[A(\hat{a}^+, \hat{a})]| \nu \rangle}{\langle u|\nu \rangle}, \quad (12.59)$$

де $A(\hat{a}^+, \hat{a})$ – будь-який оператор, записаний через оператори породження і знищення. Символ N означає, що множники \hat{a} й \hat{a}^+ у \hat{A} нормально упорядковані. Іншими словами, у $N[\hat{A}]$ всі оператори породження розташовані ліворуч операторів знищення. При цьому необхідно врахувати множник $(-1)^P$, де P – парність перестановки фермієвських операторів при переході від початкового добутку операторів до нормального.

12.4. Континуальні інтеграли

У 1948 році Р. Фейнман запропонував нове формулювання квантової механіки, засноване на представленні амплітуди переходу системи з початкового стану в кінцевий у вигляді континуального інтеграла. Цей інтеграл називається також функціональним або інтегралом за траєкторіями. Метод континуального інтегрування викладений у підручниках з квантової механіки (див., наприклад, відомі курси квантової механіки Р. Фейнмана й А. Хібса, І. О. Вакарчука, І. Р. Юхновського, курс теоретичної фізики А. В. Свідзинського). Він широко використовується в квантовій теорії поля й у статистичній фізиці. Тут ми коротко на прикладі частинки, яка виконує одновимірний рух у потенціальному полі $V(x)$, нагадаємо, як амплітуда переходу виражається через континуальний інтеграл.

З квантової механіки відомо, що вектор стану $|\psi(t)\rangle$ частинки в момент $t > 0$ може бути отриманий зі стану $|\psi(0)\rangle$ в результаті дії унітарного оператора $\hat{U}(t)$, який називається оператором еволюції:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle. \quad (12.60)$$

Якщо гамільтоніан \hat{H} частинки не залежить від часу, оператор еволюції дорівнює

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right). \quad (12.61)$$

Якщо домножити рівність (12.60) зліва на бра-вектор $\langle x|$ стану частинки з певною координатою x і врахувати умову повноти цих станів

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x| = 1, \quad (12.62)$$

то отримаємо

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \langle x|\hat{U}(t)|x_0\rangle \langle x_0|\psi(0)\rangle.$$

Тут $\langle x|\psi(t)\rangle = \psi(x, t)$ – хвильова функція частинки в координатному представленні, а $\langle x|\hat{U}(t)|x_0\rangle$ – її амплітуда переходу з точки x_0 в точку x за час t .

Для представлення амплітуди переходу у вигляді континуального інтеграла розділяємо проміжок t на n малих частин $\Delta t = t/n$. Тоді оператор еволюції дорівнює

$$\hat{U}(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} [\hat{U}(\Delta t)]^n. \quad (12.63)$$

Тут $n \rightarrow \infty$, $\Delta t \rightarrow 0$ так, що t залишається скінченним. Обмежуючись членами порядку Δt , маємо приблизно

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t\right) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Delta t - \frac{i}{\hbar} V(x) \Delta t\right] \approx \\ &\approx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} V \Delta t\right), \end{aligned}$$

оскільки помилка, пов'язана з некомутативністю операторів кінетичної і потенціальної енергії частинки, порядку $(\Delta t)^2$. Тут m – маса частинки, \hat{p} – оператор імпульсу. Вставимо між n множниками в (12.63) $n-1$ разів одиничний оператор (12.62). Тоді амплітуда переходу частинки із точки x_0 у точку x буде дорівнювати

$$\begin{aligned}
 U(x, x_0, t) &= \langle x | \hat{U}(t) | x_0 \rangle = \\
 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n-1} \langle x | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} V \Delta t\right) | x_{n-1} \rangle \dots \times \\
 &\times \langle x_1 | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} V \Delta t\right) | x_0 \rangle.
 \end{aligned}$$

Оскільки

$$\hat{V} | x \rangle = V(x) | x \rangle,$$

цей вираз можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned}
 U(x, x_0, t) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n-1} \times \\
 &\times \langle x | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Delta t\right) | x_{n-1} \rangle \dots \times \\
 &\times \langle x_1 | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} \Delta t\right) | x_0 \rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^n V(x_{l-1}) \Delta t\right].
 \end{aligned} \tag{12.64}$$

Амплітуда переходу вільної частинки

$$U_0(x, x_0, t) = \langle x | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} t\right) | x_0 \rangle, \tag{12.65}$$

яка входить у співвідношення (12.64), легко обчислюється.

Дійсно, використовуючи умову повноти станів частинки $|p\rangle$ з певним імпульсом,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle \langle p| = 1,$$

запишемо амплітуду (12.65) у вигляді

$$U_0(x, x_0, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' \langle x|p'\rangle \times \langle p'|\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} t\right)|p\rangle \langle p|x_0\rangle. \quad (12.66)$$

Тут

$$\langle x|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right)$$

– плоска хвиля де Бройля. Вона нормована умовою

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p' - p).$$

Тому

$$\langle p'|\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\hat{p}^2}{2m} t\right)|p\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t\right) \delta(p' - p).$$

У результаті амплітуда переходу (12.66) дорівнює

$$U_0(x, x_0, t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{im}{2\hbar t}(x - x_0)^2\right]. \quad (12.67)$$

Вона лише множником $i\hbar$ відрізняється від функції Гріна (12.29). У тривимірному випадку

$$U_0(\vec{r}, \vec{r}_0, t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{im}{2\hbar t}(\vec{r} - \vec{r}_0)^2\right]. \quad (12.68)$$

Підставляючи вираз (12.67) в амплітуду (12.64), знаходимо

$$U(x, x_0, t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{n/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \times \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n-1} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^n \left[\frac{m}{2\Delta t} (x_l - x_{l-1})^2 - V(x_{l-1}) \Delta t \right] \right\}, \quad (12.69)$$

де ми поклали $x_n = x$. Оскільки

$$\left(\frac{2\pi i \hbar \Delta t}{m} \right)^{1/2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left(\frac{imx^2}{2\hbar \Delta t} \right),$$

вираз (12.69) можна записати так:

$$U(x, x_0, t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n-1} \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^n \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_l - x_{l-1}}{\Delta t} \right)^2 - V(x_{l-1}) \right] \Delta t \right\} \times \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^n \frac{m}{2} \left(\frac{x_l - x_{l-1}}{\Delta t} \right)^2 \Delta t \right] \right\}^{-1}. \quad (12.70)$$

У показниках експонент містяться інтегральні суми, які при $n \rightarrow \infty$ перетворюються в інтеграли від класичних функцій Лагранжа:

$$S[x(t)] = \int_0^t dt' \left\{ \frac{m}{2} [\dot{x}(t')]^2 - V[x(t')] \right\} \quad (12.71)$$

у чисельнику,

$$S_0[x(t)] = \int_0^t dt' \frac{m}{2} [\dot{x}(t')]^2 \quad (12.72)$$

у знаменнику. Крапкою відзначені похідні за часом. Інтеграл (12.71) є дією, яка обчислена для руху частинки у полі V за класичною траєкторією $x(t)$, що поєднує точки x_0 і x , а (12.72) – дія вільної частинки. Коли $n \rightarrow \infty$, амплітуда (12.70) містить нескінченнократні інтеграли за всіма траєкторіями, які поєднують точки x_0 і x . Ці інтеграли називаються континуальними. Амплітуду (12.70) прийнято записувати у вигляді

$$U(x, x_0, t) = \int Dx \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right) \left[\int D'x \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_0\right) \right]^{-1}. \quad (12.73)$$

Варто пам'ятати про те, що в знаменнику (12.73) виконуються інтегрування і за x_n . Це відзначено штрихом у символі D .

Якщо врахувати рівність

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{im\dot{x}^2}{2\hbar} \Delta t\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(\dot{x}p - \frac{p^2}{2m}\right) \Delta t\right] \times \\ &\times \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} \Delta t\right) \right]^{-1}, \end{aligned}$$

вираз (12.73) можна переписати так:

$$\begin{aligned} U(x, x_0, t) &= \int Dx \int Dp \times \\ &\times \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[p(t') \dot{x}(t') - \frac{p^2(t')}{2m} - V(x(t')) \right]\right\} \times \\ &\times \left\{ \int D'x \int Dp \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left(p(t') \dot{x}(t') - \frac{p^2(t')}{2m} \right) \right] \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Тут $\int Dp = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{l=1}^n \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_l \right)$. Амплітуда переходу виражена через континуальні інтеграли у фазовому просторі, а показники експонент містять гамільтонову функцію частинки.

Як вправу ми пропонуємо читачеві обчислити амплітуду переходу (12.70) для одновимірного гармонічного осцилятора з частотою ω . Вона дорівнює

$$U(x, x_0, t) = \left[\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega t} \right]^{1/2} \times \exp \left\{ \frac{im\omega}{2\hbar \sin \omega t} \left[(x_0^2 + x^2) \cos \omega t - 2x_0 x \right] \right\}. \quad (12.74)$$

У підрозділі 12.2 (див. (12.28)) ця амплітуда обчислена іншим методом. У випадку $\omega \rightarrow 0$ звідси одержуємо амплітуду переходу вільної частинки (12.67).

12.5. Представлення матриці густини у вигляді континуального інтеграла

Як і в попередньому підрозділі, обмежимося розглядом частинки з масою m , яка виконує одновимірний рух у потенціальному полі $V(x)$. Будемо вважати, що вона знаходиться в термостаті. Тоді рівноважний статистичний оператор такої системи дорівнює (3.10). Одночастинкова матриця густини в координатному представленні пропорційна

$$\langle x' | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle, \quad (12.75)$$

де \hat{H} – гамільтоніан частинки, $\beta = 1/kT$. Порівнюючи формули (12.61) і (3.10), бачимо, що для представлення матриці густини (12.75) у вигляді континуального інтеграла досить зробити заміну

$$\frac{it}{\hbar} \rightarrow \tau \quad (12.76)$$

у формулах попереднього підрозділу. Величина τ змінюється від 0 до β . У результаті такої заміни одержуємо

$$\begin{aligned} \langle x' | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle &= \int Dx \exp \left\{ - \int_0^\beta d\tau \left[\frac{m}{2\hbar^2} (\dot{x}(\tau))^2 + V(x(\tau)) \right] \right\} \times \\ &\times \left\{ \int D'x \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \frac{m}{2\hbar^2} (\dot{x}(\tau))^2 \right] \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Тепер траєкторії, за якими виконується інтегрування, є кривими $x = x(\tau)$ на площині (τ, x) . Вони поєднують точки $(0, x)$ і (β, x') . Кривкою відзначена похідна за τ .

Виконуючи заміну (12.76) у формулі (12.67), одержуємо матрицю густини вільної частинки в термостаті:

$$\langle x' | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{m}{2\hbar^2\beta} (x' - x)^2 \right].$$

У тривимірному випадку вона дорівнює

$$\langle \vec{r}' | \exp(-\beta \hat{H}) | \vec{r} \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m}{2\hbar^2\beta} (\vec{r}' - \vec{r})^2 \right].$$

Слід цієї матриці

$$\int d^3r \langle \vec{r} | \exp(-\beta \hat{H}) | \vec{r} \rangle$$

збігається з одночастинковим статистичним інтегралом (4.12).

Таким же способом одержуємо матрицю густини осцилятора в термостаті:

$$\begin{aligned} \langle x' | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle &= \left(\frac{m\omega}{2\pi \hbar \operatorname{sh} \beta \hbar \omega} \right)^{1/2} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{m\omega}{2\hbar \operatorname{sh} \beta \hbar \omega} \left[(x'^2 + x^2) \operatorname{ch} \beta \hbar \omega - 2x'x \right] \right\}. \end{aligned} \quad (12.77)$$

Звідси знаходимо статистичну суму осцилятора:

$$\begin{aligned} z &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \\ &= \left(2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (12.78)$$

Вона збігається з формулою (4.38), отриманою іншим методом. Слід матриці (12.77) в енергетичному представленні дорівнює

$$\sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n),$$

де ε_n – власне значення гамільтоніана. Порівнюючи цей вираз з (12.78), знаходимо рівні енергії осцилятора (4.36).

Густина імовірності координати x осцилятора дається діагональним матричним елементом матриці густини (12.77):

$$\begin{aligned} w(x) &= \frac{1}{z} \langle x | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle = \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m\omega}{\hbar} x^2 \operatorname{th} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right). \end{aligned} \quad (12.79)$$

Коли $\beta \rightarrow \infty$, одержуємо звідси відому з квантової механіки формулу для квадрата модуля хвильової функції осцилятора в основному стані:

$$w_0(x) = |\psi_0(x)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right).$$

Якщо ж $\beta\hbar\omega \ll 1$, то з формули (12.79) випливає

$$w(x) = \left(\frac{m\omega^2\beta}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\beta\frac{m\omega^2 x^2}{2}\right).$$

Це відомий розподіл Больцмана (4.6), нормований на одиницю.

12.6. Континуальні інтеграли для когерентних станів

У цьому підрозділі ми представимо матричний елемент оператора еволюції (12.61) між двома когерентними станами $|z_i\rangle$ й $|z_f\rangle$ у вигляді континуального інтеграла. Для цього, як і в підрозділі 12.4, розділяємо оператор $\hat{U}(t)$ на n множників:

$$\hat{U}(t) = \hat{U}(\varepsilon)\hat{U}(\varepsilon)\dots\hat{U}(\varepsilon), \quad (12.80)$$

де

$$\hat{U}(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varepsilon\hat{H}\right), \quad \varepsilon = \frac{t}{n}.$$

Поставимо перед кожним множником у (12.80) одиничний оператор (12.55). Тоді матричний елемент оператора еволюції можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle &= \int d\mu(z_1)\dots d\mu(z_n) \langle z_f | z_n \rangle \times \\ &\times \langle z_n | \hat{U}(\varepsilon) | z_{n-1} \rangle \dots \langle z_1 | \hat{U}(\varepsilon) | z_i \rangle. \end{aligned} \quad (12.81)$$

Нехай (див. (12.59))

$$H(z_1^*, z_2) = \frac{\langle z_1 | \hat{H} | z_2 \rangle}{\langle z_1 | z_2 \rangle}$$

– матричний елемент гамільтоніана на двох когерентних станах. Оскільки проміжок ε малий, можна приблизно записати

$$\langle z_l | \hat{U}(\varepsilon) | z_{l-1} \rangle = \langle z_l | z_{l-1} \rangle \exp \left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar} H(z_l^*, z_{l-1}) \right], \quad (12.82)$$

де члени $\sim \varepsilon^2$ опущені. Відзначимо, що це співвідношення є точним, якщо оператор \hat{H} записаний у нормальній формі. Функція $H(z_l^*, z_{l-1})$ отримана з нормально упорядкованої форми гамільтоніана \hat{H} заміною \hat{a} і \hat{a}^+ на z і z^* відповідно. У випадку бозонів z і z^* – комплексні числа, а у випадку ферміонів – змінні Грассмана. Міра інтегрування в (12.81) визначається співвідношенням (12.57).

Після підстановки (12.82) у (12.81) амплітуда переходу набуває вигляду

$$\begin{aligned} \langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle &= \int \prod_{l=1}^n [d\mu(z_l) \langle z_l | z_{l-1} \rangle] \times \\ &\times \langle z_f | z_n \rangle \exp \left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{l=1}^n H(z_l^*, z_{l-1}) \right], \end{aligned} \quad (12.83)$$

де ми поклали $|z_0\rangle = |z_i\rangle$.

Введемо малу величину

$$|\delta z_l\rangle = |z_l\rangle - |z_{l-1}\rangle,$$

яка порядку ε . Тоді

$$\frac{\langle z_l | z_{l-1} \rangle}{\langle z_l | z_l \rangle} = \frac{\exp(z_l^* z_{l-1})}{\exp(z_l^* z_l)} = \exp(-z_l^* \delta z_l).$$

Тут враховане перекриття когерентних станів (12.54),

а $\delta z_l = z_l - z_{l-1}$. Підставляючи цей вираз у (12.83), одержуємо точний інтеграл за траєкторіями для амплітуди переходу:

$$\begin{aligned} \langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int \prod_{l=1}^n \left[(2\pi i)^{(\eta-1)/2} dz_l^* dz_l \right] \langle z_f | z_n \rangle \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{l=1}^n \left[H(z_l^*, z_{l-1}) - \frac{i\hbar}{\varepsilon} z_l^* \delta z_l \right] \right\}. \end{aligned} \quad (12.84)$$

Тут $n \rightarrow \infty$, $\varepsilon \rightarrow 0$ так, що інтервал $t = \varepsilon n$ залишається скінченним. У формулі (12.84) використані позначення

$$\begin{aligned} dz_l^* dz_l &= \prod_k dz_l^*(k) dz_l(k), \\ z_l^* \delta z_l &= \sum_k z_l^*(k) z_l(k), \end{aligned}$$

де $\{|k\rangle\}$ – одночастинковий базис.

При малому ε можемо використати наближення

$$\varepsilon H(z_l^*, z_{l-1}) \approx \varepsilon H(z_l^*, z_l),$$

а відношення $\delta z_l / \varepsilon$ замінити похідною \dot{z}_l . Тоді інтегральна сума в показнику експоненти (12.84) при $n \rightarrow \infty$ переходить в інтеграл

$$-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left\{ H[z^*(t'), z(t')] - i\hbar z^*(t') \frac{\partial}{\partial t'} z(t') \right\}.$$

В результаті амплітуда (12.84) набуває форми

$$\langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle = \int D(z^*, z) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(z^*, z) \right], \quad (12.85)$$

де

$$S(z^*, z) = \int_0^t dt' \left\{ z^*(t') i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} z(t') - H[z^*(t'), z(t')] \right\} - \quad (12.86)$$

$$-i\hbar z^*(t) z(t)$$

– ефективна дія, а

$$D(z^*, z) = \prod_t \left[(2\pi i)^{(\eta-1)/2} dz^*(t) dz(t) \right] \quad (12.87)$$

– міра інтегрування. У формулі (12.86) ми поклали $z_f^* = z^*(t)$. Таким чином, траєкторії у формулі (12.85) підкоряються граничним умовам

$$|z(0)\rangle = |z_i\rangle, \quad \langle z(t)| = \langle z_f|. \quad (12.88)$$

Розглянутий вище метод використаємо для обчислення сліду оператора еволюції:

$$\text{Sp} \hat{U}(t) = \int d\mu(z) \langle z | \hat{U}(t) | z \rangle.$$

Знову розділимо оператор $\hat{U}(t)$ на n множників (12.80). Потім введемо одиничний оператор (12.55) між кожним множником $\hat{U}(\varepsilon)$. Одержимо

$$\text{Sp} \hat{U}(t) = \int d\mu(z_1) \dots d\mu(z_n) \langle z_n | \hat{U}(\varepsilon) | z_{n-1} \rangle \dots \langle z_1 | \hat{U}(\varepsilon) | z_n \rangle.$$

Діючи, як описано вище, знаходимо дискретний інтеграл за траєкторіями:

$$\text{Sp} \hat{U}(t) = \int \prod_{l=1}^n \left[d\mu(z_l) \langle z_l | z_{l-1} \rangle \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \sum_{l=1}^n H(z_l^*, z_{l-1}) \right],$$

де $|z_n\rangle = |z_0\rangle$. Коли $n \rightarrow \infty$, звідси одержуємо

$$\text{Sp}\hat{U}(t) = \int_{|z(0)\rangle=|z(t)\rangle} D(z^*, z) \exp\left[\frac{i}{\hbar} S(z^*, z)\right], \quad (12.89)$$

де тепер ефективна дія дорівнює

$$S(z^*, z) = \int_0^t dt' \left\{ z^*(t') i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} z(t') - H[z^*(t'), z(t')] \right\}, \quad (12.90)$$

а міра інтегрування, як і раніше, дається формулою (12.87). Трасекторії в інтегралі (12.89) задовольняють граничну умову $|z(0)\rangle = |z(t)\rangle$. Вона належить до бозевських частинок.

У випадку ферміонів z і z^* є елементами алгебри Грассмана. З формули (12.58) видно, що в цьому випадку гранична умова повинна мати вигляд $|z(t)\rangle = -|z(0)\rangle$. Умову, справедливу для бозонів і ферміонів, запишемо у такий спосіб:

$$|z(t)\rangle = -\eta |z(0)\rangle. \quad (12.91)$$

Формули (12.89) і (12.90) дозволяють одержати слід статистичного оператора $\exp(-\beta\hat{H})$. Для цього необхідно в (12.89) і (12.90) здійснити заміну $it/\hbar \rightarrow \tau$. Тоді

$$Z = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}} = \int_{|z(\beta)\rangle = -\eta |z(0)\rangle} D(z^*, z) \exp[-S(z^*, z)], \quad (12.92)$$

де

$$S(z^*, z) = \int_0^\beta d\tau \left\{ z^*(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} z(\tau) + H[z^*, z] \right\}, \quad (12.93)$$

а міра (12.87) містить $dz^*(\tau) dz(\tau)$.

Щоб проілюструвати викладений тут метод, розглянемо

систему з одним ступенем свободи. Її гамільтоніан запишемо у вигляді

$$\hat{H} = \hbar\omega\hat{a}^+\hat{a}. \quad (12.94)$$

Він відповідає одновимірному гармонічному осцилятору з частотою ω , енергія якого відраховується від енергії нульових коливань. Якщо \hat{a} і \hat{a}^+ – ферміївські оператори, то відповідна система є осцилятором Фермі. Амплітуда (12.84) для системи з гамільтоніаном (12.94) дорівнює

$$\begin{aligned} \langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \prod_{l=1}^n \left[(2\pi i)^{(\eta-1)/2} dz_l^* dz_l \right] \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{l=1}^n \left[\hbar\omega z_l^* z_{l-1} - \frac{i\hbar}{\varepsilon} z_l^* (z_l - z_{l-1}) \right] + z_f^* z_n \right\}. \end{aligned} \quad (12.95)$$

Перші два доданки в показнику експоненти можна представити у вигляді

$$-\sum_{l'} z_l^* A_{ll'} z_{l'},$$

де A – матриця з елементами

$$A_{ll'} = \delta_{ll'} - (1 - i\omega\varepsilon)\delta_{l,l'+1}. \quad (12.96)$$

У подвійній сумі $\sum_{l'}$ необхідно виділити доданок з $l=1$ і $l'=0$, тому що інтегрування за z_0 немає. Тоді вираз (12.95) збігається з інтегралом (12.52), у якому

$$u_1 = -(1 - i\varepsilon\omega)z_0, \quad u_n^* = -z_f^*.$$

З огляду на граничні умови (12.88), одержуємо

$$\langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ (\det A)^n \exp \left[z_f^* \left(1 - i \frac{\omega t}{n} \right) A_{n1}^{-1} z_i \right] \right\}. \quad (12.97)$$

Детермінант матриці (12.96) дорівнює 1, а елемент $A_{n1}^{-1} = \left(1 - i \omega t / n\right)^{n-1}$. Використовуючи відоме представлення показникової функції, при $n \rightarrow \infty$ з формули (12.97) одержуємо

$$\langle z_f | \hat{U}(t) | z_i \rangle = \exp\left(z_f^* e^{-i\omega t} z_i\right).$$

Слід оператора еволюції дорівнює

$$\begin{aligned} \text{Sp} \hat{U}(t) &= \int d\mu(z) \langle z | \hat{U}(t) | -\eta z \rangle = \\ &= \int dz^* dz (2\pi i)^{(\eta-1)/2} \exp\left(-z^* z - \eta z^* z e^{-i\omega t}\right). \end{aligned}$$

Тут врахований вираз (12.57) для міри інтегрування і гранична умова (12.91). У випадку ферміонів ($\eta = 1$) цей інтеграл обчислюється з використанням правил (12.39):

$$\begin{aligned} \int dz^* dz \exp\left[-z^* z \left(1 + e^{-i\omega t}\right)\right] &= \int dz^* dz \left[1 - z^* z \left(1 + e^{-i\omega t}\right)\right] = \\ &= 1 + \exp(-i\omega t). \end{aligned}$$

У випадку бозонів ($\eta = -1$) зручно перейти до інтегрування в полярних координатах ρ, φ . Необхідно врахувати, що

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(z^*, z)} = -\frac{i}{2}, \quad dz^* dz = 2i dx dy = 2i \rho d\rho d\varphi.$$

Тоді

$$\int dz^* dz (2\pi i)^{-1} \exp\left[-|z|^2(1-e^{-i\omega t})\right] = \\ = \int_0^\infty d\rho^2 \exp\left[-\rho^2(1-e^{-i\omega t})\right] = (1-e^{-i\omega t})^{-1}.$$

Отже, слід оператора еволюції ідеальної системи дорівнює

$$\text{Sp} \hat{U}(t) = (1 + \eta e^{-i\omega t})^\eta. \quad (12.98)$$

Виконуючи тут заміну $it/\hbar \rightarrow \beta$ і використовуючи формулу (3.14), знаходимо вільну енергію осцилятора ($\eta = -1$) в термостаті:

$$F = \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}).$$

Якщо врахувати опущений у формулі (12.98) множник $\exp(-\beta\hbar\omega/2)$, вона збігається з формулою (4.38), отриманою іншим методом. У гамільтоніані (12.94) будемо під $\hbar\omega$ розуміти енергію ξ ферміона, відраховану від хімпотенціала. Тоді з (12.98) і (3.35) одержуємо великий потенціал осцилятора Фермі ($\eta = 1$):

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln(1 + e^{-\beta\xi}).$$

Цей вираз збігається з (5.1), якщо в \sum_i залишити лише один доданок.

12.7. Твірний функціонал для функцій Гріна

У цьому підрозділі ми покажемо, як функції Гріна системи взаємодіючих частинок можуть бути отримані

функціональним диференціюванням деякого функціонала, який називається твірним функціоналом. Для цього додамо до гамільтоніана системи \hat{H} доданки

$$\sum_k \left[\hat{a}_k(\tau) \varphi_k(\tau) + \varphi_k^*(\tau) \hat{a}_k(\tau) \right], \quad (12.99)$$

лінійні за операторами вторинного квантування. Тут $\hat{a}_k(\tau)$ і $\hat{a}_k^*(\tau)$ – мацубарівські оператори знищення і породження частинок у стані k , φ_k і φ_k^* – комплексні числа або змінні Грассмана залежно від того, є оператори \hat{a}_k і \hat{a}_k^* бозонними або ферміонними. Доданки (12.99) вводяться формально для генерації функцій Гріна і кореляційних функцій. Величини φ і φ^* називаються джерелами бозевських та фермієвських частинок. У випадку ферміонів φ_k^* не розглядається як комплексно спряжена до φ_k величина, а є незалежною змінною Грассмана. Величини φ і φ^* антикомутують між собою і з операторами вторинного квантування.

З урахуванням (12.99) гамільтоніан системи стає рівним

$$\hat{H}_\varphi(\tau) = \hat{H} + \sum_k \left[\hat{a}_k(\tau) \varphi_k(\tau) + \varphi_k^*(\tau) \hat{a}_k(\tau) \right]. \quad (12.100)$$

Відповідний цьому гамільтоніану температурний оператор еволюції системи в полі джерел дорівнює (див. підрозділ 11.4)

$$\hat{U}_\varphi(\beta, 0) = T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \hat{H}_\varphi(\tau) \right]. \quad (12.101)$$

Цей оператор функціонально залежить від $\varphi_k(\tau)$ і $\varphi_k^*(\tau)$. Він дозволяє ввести твірний функціонал $Z[\varphi, \varphi^*]$ для

функцій Гріна:

$$Z[\varphi, \varphi^*] = \text{Sp} \hat{U}_\varphi(\beta, 0). \quad (12.102)$$

Представимо цей функціонал у вигляді континуального інтеграла.

Процедура виводу континуального представлення для функціонала (12.102) аналогічна розглянутій у попередньому підрозділі. Тільки тепер гамільтоніан (12.100) містить джерела φ і φ^* . Підставляючи його у формули (12.92) і (12.93), одержуємо

$$Z[\varphi, \varphi^*] = \int_{z(\beta) = -\eta z(0)} D(z^*, z) \exp[-S(z^*, z)], \quad (12.103)$$

$$S(z^*, z) = \int_0^\beta d\tau \left\{ \sum_k \left[z_k^*(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} z_k(\tau) + z_k^*(\tau) \varphi_k(\tau) + \varphi_k^*(\tau) z_k(\tau) \right] + H(z^*, z) \right\}, \quad (12.104)$$

$$D(z^*, z) = \prod_{k\tau} \left[(2\pi i)^{(\eta-1)/2} dz_k^*(\tau) dz_k(\tau) \right]. \quad (12.105)$$

Нагадаємо, що інтеграл (12.103) обчислюється з урахуванням граничної умови (12.91). Функцію $H(z^*, z)$ отримаємо із оператора $H(\hat{a}, \hat{a})$ заміною $\hat{a} \rightarrow z^*$, $\hat{a} \rightarrow z$, де z^* і z – комплексні змінні у випадку бозонів і генератори алгебри Грассмана у випадку ферміонів. Вони антикомутують з φ і φ^* . Якщо гамільтоніан \hat{H} квадратичний за операторами \hat{a} , \hat{a} , то інтеграл (12.103) гауссівський. Він обчислюється за допомогою формули (12.52).

Як приклад розглянемо гамільтоніан вільних частинок

(11.1)

$$\hat{H}_0 = \sum_k \xi_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k,$$

де ξ_k – енергія частинки, відрахована від хімпотенціалу. У цьому випадку твірний функціонал (12.103) дорівнює

$$\begin{aligned} Z_0[\varphi, \varphi^*] = & \int_{z(\beta)=-\eta z(0)} D(z^*, z) \times \\ & \times \exp \left\{ - \int_0^\beta d\tau \sum_k \left[z_k^* \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi_k \right) z_k + z_k^* \varphi_k + \varphi_k^* z_k \right] \right\}. \end{aligned} \quad (12.106)$$

Цей інтеграл можна представити у вигляді (12.51), якщо ввести комбінований матричний індекс (k, τ) і записати

$$\begin{aligned} & \int_0^\beta d\tau \sum_k z_k^*(\tau) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi_k \right) z_k(\tau) = \\ & = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_{kk'} z_k^*(\tau) G_0^{-1}(k\tau, k'\tau') z_{k'}(\tau'), \end{aligned} \quad (12.107)$$

де

$$G_0^{-1}(k\tau, k'\tau') = \delta_{kk'} \delta(\tau - \tau') \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi_k \right).$$

Тут $G_0(k\tau, k'\tau')$ – вільна одночастинкова функція Гріна в (k, τ) -представленні. Вона відрізняється знаком від функції, введеної в розділі 11 (див. рівняння (11.129)). Підставляючи (12.107) у формулу (12.106), переконуємося в тому, що континуальний інтеграл (12.106) точно збігається з (12.52), якщо ототожнити матрицю G_0^{-1} з A , φ з ν , а φ^* з u^* . У результаті одержуємо

$$Z_0[\varphi, \varphi^*] = Z_0[0, 0] \exp(-\eta \varphi^* G_0 \varphi). \quad (12.108)$$

Тут

$$Z_0[0, 0] = (\det G_0^{-1})^\eta, \quad (12.109)$$

$$\varphi^* G_0 \varphi = \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \sum_{k_1 k_2} \varphi_{k_1}^*(\tau_1) G_0(k_1 \tau_1, k_2 \tau_2) \varphi_{k_2}(\tau_2). \quad (12.110)$$

Використовуючи фур'є-розклад грінівської функції (11.15), а також розклади

$$\varphi_k(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_s \varphi_k(\zeta_s) e^{-i\zeta_s \tau}, \quad \varphi_k^*(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_s \varphi_k^*(\zeta_s) e^{i\zeta_s \tau},$$

маємо

$$\varphi^* G_0 \varphi = \frac{1}{\beta} \sum_{ks} \varphi_k^*(\zeta_s) (\xi_k - i\zeta_s)^{-1} \varphi_k(\zeta_s),$$

де ζ_s – непарні або парні мацубарівські частоти (11.16), (11.18) залежно від типу статистики.

При $\varphi = 0$, $\varphi^* = 0$ вираз (12.108) повинен збігатися з величиною статсумою ідеального газу, а

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0$$

– з великим потенціалом (5.1) або (5.89). Щоб перекона-тися в цьому, обчислимо

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0 = -\frac{\eta}{\beta} \ln \det G_0^{-1} = -\frac{\eta}{\beta} \text{Sp} \ln G_0^{-1}. \quad (12.111)$$

Тут використана формула

$$\ln \det A = \text{Sp} \ln A,$$

де A – матриця. Щоб переконалися в її справедливості, до-

силь вращувати, що детермінант і слід матриці є її інваріантами. Це дозволяє перейти до представлення, в якому матриця A діагональна. У цьому представленні ця формула стає очевидною. Якщо врахувати визначення (11.9) хронологічного добутку при часах, що збігаються, вираз (12.111) можна записати так:

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0 = -\frac{\eta}{\beta} \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_0^{\beta} d\tau \sum_k \langle k\tau | \ln G_0^{-1} | k(\tau + \delta) \rangle.$$

Представимо функцію $G_0^{-1}(\tau)$ у вигляді ряду Фур'є (11.15).

Тоді

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0 = -\frac{\eta}{\beta} \lim_{\delta \rightarrow +0} \sum_{ks} \ln(\xi_k - i\zeta_s) e^{i\zeta_s \delta}. \quad (12.112)$$

Тут ζ_s – непарні або парні мацубарівські частоти.

Для обчислення суми за частотами, яка входить у (12.112), розглянемо контурний інтеграл

$$\oint_C \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{z\delta}}{e^{\beta z} + \eta} \ln(\xi_k - z). \quad (12.113)$$

Контур C складається з двох вертикальних прямих на рис.

12.1, які охоплюють полюси функції $(e^{\beta z} + \eta)^{-1}$ в точках

$$z_s = i\zeta_s.$$

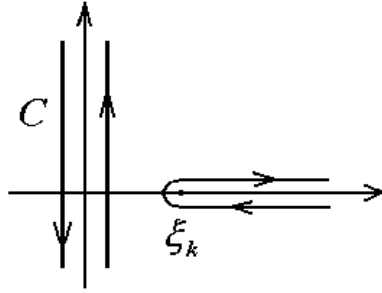


Рис. 12.1. Контур інтегрування в інтегралі (12.113)

Гілка логарифма фіксована так, щоб на інтервалі $(0, \xi_k)$ вона набувала значення $\ln(\xi_k - \varepsilon)$, де $\varepsilon = \operatorname{Re} z$. Розріз з'єднує точки ξ_k і ∞ . Лишок функції $(e^{\beta z} + \eta)^{-1}$ в полюсі z_s дорівнює $-\eta/\beta$. Отже, згідно з теоремою Коші, інтеграл (12.113) такий:

$$-\frac{\eta}{\beta} \sum_s e^{z_s \delta} \ln(\xi_k - z_s).$$

Це дозволяє записати вираз (12.112) у вигляді

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0 = \lim_{\delta \rightarrow +0} \sum_k \oint_C \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{z\delta}}{e^{\beta z} + \eta} \ln(\xi_k - z).$$

Підінтегральна функція дає можливість деформувати контур так, як показано на рис. 12.1. Обрана гілка логарифма на верхньому і нижньому берегах розрізу набуває значення $\ln(\varepsilon - \xi_k) \mp i\pi$. Оскільки при переході з верхнього берега на нижній логарифм здобуває доданок $-2\pi i$, сума інтегралів за берегами розрізу дорівнює

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0 = -\sum_k \int_{\xi_k}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + \eta}.$$

Цей інтеграл обчислюється підстановкою $\exp(-\beta\varepsilon) = x$.

У результаті маємо

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_0 = -\frac{\eta}{\beta} \sum_k \ln(1 + \eta e^{-\beta\xi_k}).$$

Цей вираз дійсно збігається з великим потенціалом ідеального газу.

Термодинамічні величини системи є середніми значеннями звичайного або хронологічного добутку операторів. Покажемо, як вони можуть бути отримані шляхом функціонального диференціювання за φ і φ^* твірного функціоналу (12.102).

З функціональними похідними за звичайними функціями ми мали справу в підрозділі 2.13. Введемо функціональні похідні за змінними Грассмана φ_k і φ_k^* . Як і в підрозділі 12.3, визначимо ліву $\delta^L / \delta\varphi$ і праву $\delta^R / \delta\varphi$ похідні від деякого функціоналу $\Phi[\varphi]$, який є елементом алгебри Грассмана. При диференціюванні необхідно використовувати правило

$$\frac{\delta^L}{\delta\varphi_k} \varphi_l = \frac{\delta^R}{\delta\varphi_k} \varphi_l = \delta_{kl}. \quad (12.114)$$

Якщо серед величин k зустрічаються такі, які змінюються неперервно, то відповідні символи Кронекера в (12.114) необхідно замінити дельта-функціями. Всі операції диференціювання ставляться ліворуч від функціоналу і діють у порядку черговості – спочатку найближча до нього, потім

наступна і т. д. Дія лівої похідної $\frac{\delta^L}{\delta\varphi_k}$ на довільний моном $\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_n$ визначається у такий спосіб. Якщо моном не містить множника φ_k , то результат диференціювання дорівнює нулю. Якщо ж він містить φ_k (один раз!), то цей множник необхідно перемістити в ліве крайнє положення і видалити (див. (12.114)). Результат необхідно домножити на $(-1)^P$, де P – парність перестановки. Права похідна визначається аналогічно, тільки тепер необхідно переміщати φ_k праворуч. Легко переконатися в тому, що ліві і праві похідні комутують між собою, а однойменні похідні антикомутують. Ліва похідна монома, який містить непарне число генераторів φ , збігається з правою і відрізняється від неї знаком, якщо це число парне.

Нижче нам будуть потрібні правила диференціювання добутку функціоналів:

$$\frac{\delta^L}{\delta\varphi}(\Phi_1\Phi_2) = \frac{\delta^L\Phi_1}{\delta\varphi}\Phi_2 + \Phi_1\frac{\delta^L\Phi_2}{\delta\varphi}, \quad (12.115)$$

$$\frac{\delta^R}{\delta\varphi}(\Phi_1\Phi_2) = \Phi_1\frac{\delta^R\Phi_2}{\delta\varphi} + \frac{\delta^R\Phi_1}{\delta\varphi}\Phi_2,$$

якщо Φ_1 – парний елемент алгебри Грассмана (містить парне число змінних $\varphi, \varphi^*, z, z^*$), а Φ_2 – довільний;

$$\frac{\delta^L}{\delta\varphi}(\Phi_1\Phi_2) = \frac{\delta^L\Phi_1}{\delta\varphi}\Phi_2 - \Phi_1\frac{\delta^L\Phi_2}{\delta\varphi}, \quad (12.116)$$

$$\frac{\delta^R}{\delta\varphi}(\Phi_2\Phi_1) = \Phi_2\frac{\delta^R\Phi_1}{\delta\varphi} - \frac{\delta^R\Phi_2}{\delta\varphi}\Phi_1,$$

де Φ_1 – непарний елемент, а Φ_2 – будь-який. Обґрунтування цих правил є в цитованій нижче книзі Ф. О. Березіна.

За наявності взаємодії гамільтоніан системи має добавку \hat{V} і стає рівним $\hat{H}_0 + \hat{V}$. Тоді експоненту у твірному функціоналі (12.103) можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} \exp\left[-S(z^*, z)\right] &= \exp\left[-\int_0^\beta d\tau V\left(\frac{\delta^R}{\delta\varphi}, \frac{\delta^L}{\delta\varphi^*}\right)\right] \times \\ &\times \exp\left\{-\int_0^\beta d\tau \left[\sum_k z_k^*(\tau) \frac{\partial}{\partial\tau} z_k(\tau) + H_0(z^*, z) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \sum_k \varphi_k^*(\tau) z_k(\tau) + \sum_k z_k^*(\tau) \varphi_k(\tau)\right]\right\}. \end{aligned} \quad (12.117)$$

Оператор $V\left(\frac{\delta^R}{\delta\varphi}, \frac{\delta^L}{\delta\varphi^*}\right)$ отримуємо із $V(\hat{a}, \hat{a})$ заміною

$$\hat{a} \rightarrow z^* \rightarrow \frac{\delta^R}{\delta\varphi}, \quad \hat{a} \rightarrow z \rightarrow \frac{\delta^L}{\delta\varphi^*}.$$

Щоб переконатися у справедливості формули (12.117), обмежимося взаємодією системи ферміонів із зовнішнім полем. Гамільтоніан взаємодії дорівнює

$$\hat{V}(\tau) = \sum_{k_1 k_2} u_{k_1 k_2} \hat{a}_{k_1}(\tau) \hat{a}_{k_2}(\tau), \quad (12.118)$$

де $u_{k_1 k_2}$ – матричний елемент енергії взаємодії частинки з зовнішнім полем. У цьому випадку оператор, який входить у (12.117), дорівнює

$$V\left(\frac{\delta^R}{\delta\varphi}, \frac{\delta^L}{\delta\varphi^*}\right) = \sum_{k_1 k_2} u_{k_1 k_2} \frac{\delta^R}{\delta\varphi_{k_1}(\tau)} \frac{\delta^L}{\delta\varphi_{k_2}^*(\tau)}.$$

Інтеграл від цієї величини за τ можна представити у вигляді

$$\int_0^\beta d\tau V \left(\frac{\delta^R}{\delta\varphi}, \frac{\delta^L}{\delta\varphi^*} \right) = \sum_{12} U_{12} \frac{\delta^R}{\delta\varphi_1} \frac{\delta^L}{\delta\varphi_2^*},$$

де $1 = (k_1, \tau_1)$, $U_{12} = u_{k_1 k_2} \delta(\tau_1 - \tau_2)$, $\sum_1 = \sum_{k_1} \int_0^\beta d\tau_1$. У першому порядку теорії збурень за взаємодією V необхідно обчислити функціональну похідну

$$\sum_{12} U_{12} \frac{\delta^R}{\delta\varphi_1} \frac{\delta^L}{\delta\varphi_2^*} \exp \left[-\sum_3 (\varphi_3^* z_3 + z_3^* \varphi_3) \right].$$

За допомогою сформульованих вище правил диференціювання знаходимо для неї вираз

$$\sum_{12} U_{12} z_1^* z_2 \exp \left[-\sum_3 (\varphi_3^* z_3 + z_3^* \varphi_3) \right].$$

Використовуючи наступні члени розкладу першої експоненти в правій частині формули (12.117), переконуємося у справедливості цієї формули.

Вираз (12.117) дозволяє переписати твірний функціонал (12.103) у вигляді

$$Z[\varphi, \varphi^*] = \exp \left[-\int_0^\beta d\tau V \left(\frac{\delta^R}{\delta\varphi}, \frac{\delta^L}{\delta\varphi^*} \right) \right] Z_0[\varphi, \varphi^*], \quad (12.119)$$

де Z_0 – твірний функціонал (12.108) системи в полі джерел. Ця формула є основою для побудови ряду теорії збурень за взаємодією V . Вона дозволяє представити твірний функціонал і пов'язані з ним величини, зокрема функції Гріна, у вигляді рядів за степенями взаємодії.

Функція Гріна вільних частинок у (k, τ) -представленні може бути отримана шляхом дворазового диференціювання твірного функціоналу (12.108):

$$G_{12}^0 = \left\langle T_\tau \left(\hat{a}_1^D \hat{a}_2^D \right) \right\rangle_0 = \left\{ \frac{\delta^L}{\delta \varphi_1^*} \frac{\delta^L}{\delta \varphi_2} \frac{Z_0 \left[\varphi, \varphi^* \right]}{Z_0 \left[0, 0 \right]} \right\}_{\varphi = \varphi^* = 0}. \quad (12.120)$$

Індексом D відзначені оператори в представленні взаємодії, $\langle \dots \rangle_0$ означає гіббсівське усереднення з гамільтоніаном вільних частинок. Формулу (12.120) легко перевірити шляхом диференціювання експоненти (12.108) з використанням правил (12.114)–(12.116).

Застосуємо формулу (12.120) до грінівської функції системи взаємодіючих частинок

$$G_{12} = \left\langle T_\tau \left(\hat{a}_1^H \hat{a}_2^H \right) \right\rangle, \quad (12.121)$$

де H – індекс гейзенбергівського представлення операторів, $\langle \dots \rangle$ – усереднення з гамільтоніаном $\hat{H}_0 + \hat{V}$ за відсутності джерел. Тепер $Z_0 \left[\varphi, \varphi^* \right]$ у формулі (12.120) необхідно замінити твірним функціоналом (12.119). Розклад експоненти, яка входить до нього, в ряд за взаємодією V дозволяє представити $Z \left[\varphi, \varphi^* \right]$ у вигляді $Z = Z_0 + Z_1 + \dots$. Одержимо поправку першого порядку Z_1 у випадку гамільтоніана взаємодії (12.118). Виконуючи дворазове диференціювання експоненти (12.108), знаходимо

$$Z_1[\varphi, \varphi^*] = Z_0[0, 0] \left(\sum_{12} U_{12} G_{21}^0 + \sum_{1234} U_{12} G_{24}^0 G_{31}^0 \varphi_3^* \varphi_4 \right) \times \exp \left(- \sum_{56} \varphi_5^* G_{56}^0 \varphi_6 \right).$$

Підставляючи цей вираз замість $Z_0[\varphi, \varphi^*]$ у формулу (12.120), одержуємо поправку першого порядку до функції Гріна (12.121):

$$G_{12}^0 \sum_{34} U_{34} G_{43}^0 - \sum_{34} G_{13}^0 U_{34} G_{42}^0. \quad (12.122)$$

Відповідні цим доданкам діаграми зображені на рис. 12.2.

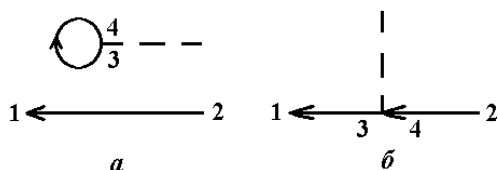


Рис. 12.2. Діаграми для функції Гріна частинки в полі

Діаграма на рис. 12.2(а) незв'язна, а на рис. 12.2(б) – зв'язна. У розділі 11 було показано, що незв'язні діаграми в розкладі функції Гріна відсутні. Це впливає з формули (11.78) для функції Гріна в представленні взаємодії. Дійсно, переходячи у формулі (12.121) до цього представлення, одержуємо

$$G_{12} = \frac{\langle T_\tau (\hat{a}_1^D \hat{a}_2^D \hat{\sigma}) \rangle}{\langle \hat{\sigma} \rangle_0}, \quad (12.123)$$

де

$$\hat{\sigma} = T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \hat{V}_D(\tau) \right]$$

– температурний оператор розсіювання. Використовуючи у формулі (12.123) теорему Віка, переконуємося в тому, що в першому порядку теорії збурень внесок чисельника збігається з (12.122), а внесок знаменника дорівнює

$$-G_{12}^0 \sum_{34} U_{34} G_{43}^0.$$

Він компенсує внесок незв'язної діаграми на рис. 12.2(а). Поправка першого порядку до функції Гріна (12.121) виявляється рівною

$$G_{12}^1 = -\sum_{34} G_{13}^0 U_{34} G_{42}^0. \quad (12.124)$$

Щоб автоматично виключити незв'язні діаграми, введемо твірний функціонал W для зв'язних функцій Гріна:

$$W[\varphi, \varphi^*] = \ln Z[\varphi, \varphi^*]. \quad (12.125)$$

Одночастинкова функція Гріна (12.121) пов'язана з цим функціоналом співвідношенням

$$G_{12} = \left\{ \frac{\delta^L}{\delta \varphi_1^*} \frac{\delta^L}{\delta \varphi_2} W[\varphi, \varphi^*] \right\}_{|\varphi=\varphi^*=0}. \quad (12.126)$$

Узагальнення цієї формули на випадок n -частинкової функції Гріна очевидне. Знову скористаємося гамільтоніаном (12.118) і представимо функціонал (12.125) у вигляді ряду за взаємодією $W = W_0 + W_1 + \dots$ Легко показати, що

$$W_1[\varphi, \varphi^*] = \sum_{12} U_{12} G_{21}^0 + \sum_{1234} U_{12} G_{24}^0 G_{31}^0 \varphi_3^* \varphi_4.$$

Підставляючи цей вираз у формулу (12.126), знаходимо поправку першого порядку (12.124) до функції Гріна. Таким чином, ми маємо альтернативний метод обчислення

функцій Гріна і пов'язаних з ними термодинамічних величин. Отримані цим методом величини збігаються з обчисленим в розділі 11 методом, який використовує операторний формалізм і теорему Віка.

Закінчуючи посібник, ми нагадуємо читачеві, що ця книга є лише коротким вступом до статистичної фізики. Її методи безупинно удосконалюються і поповнюються, а галузь застосування сягає від ядерної матерії до Всесвіту в цілому. Розглянути всі застосування в розумному обсязі неможливо. У посібник не ввійшли такі важливі розділи, як двовимірна модель Ізінга, надплинність і надпровідність, релятивістська термодинаміка. У майбутньому ми сподіваємося ліквідувати цей недолік. Даний посібник – результат коливань авторів між необхідністю розглянути якнайбільше застосувань і бажанням познайомити студентів із сучасними методами статистичної фізики. Нехай читач судить про те, чи вдалося авторам розв'язати цю задачу.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. – М.: Физматгиз, 1962.
2. *Ансельм А. И.* Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973.
3. *Ахиезер А. И., Пелетминский С. В.* Методы статистической физики. – М.: Наука, 1977.
4. *Базаров И. П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991.
5. *Базаров И. П., Геворкян Э. В., Николаев П. Н.* Термодинамика и статистическая физика. – М.: МГУ, 1986.
6. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – Т. 1, 2.
7. *Барьяхтар В. Г., Криворучко В. Н., Яблонский Д. А.* Функции Грина в теории магнетизма. – К.: Наукова думка, 1984.
8. *Беккер Р.* Теория теплоты. – М.: Энергия, 1974.
9. *Березин Ф. А.* Метод вторичного квантования. – М.: Наука, 1965.
10. *Блейзо Ж-П., Рипка Ж.* Квантовая теория конечных систем. – К.: Феникс, 1998.
11. *Блум К.* Теория матрицы плотности и ее приложения. – М.: Мир, 1983.
12. *Боголюбов М. М.* Лекції з квантової статистики. – К.: Радянська школа, 1949.
13. *Боголюбов Н. Н., Боголюбов Н. Н. (мл.).* Введение в квантовую статистическую механику. – М.: Наука, 1984.
14. *Вакарчук І. О., Книгіницький О. В., Попель О. М., Кулій Т. В.* Збірник задач з термодинаміки і статистичної фізики. – Л.: ЛДУ, 1998.
15. *Васильев А. Н.* Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. – Л.: ЛГУ, 1976.
16. *Гречко Л. Г., Сугаков В. И., Томасевич О. Ф., Федорченко А. М.* Сборник задач по теоретической физике. – М.: Высшая школа, 1972.
17. *Єрмолаєв О. М.* Функції Гріна в теорії твердого тіла. – Х.: ХНУ, 2001.
18. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971.
19. *Исихара А.* Статистическая физика. – М.: Мир, 1973.
20. *Каданов Л., Бейм Г.* Квантовая статистическая механика. – М.: Мир, 1964.
21. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. – М.: МГУ, 1991. – Т. 1; 1987. – Т. 2.

22. Киттель Ч. Элементарная статистическая физика. – М.: ИИЛ, 1960.
23. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977.
24. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982.
25. Кобилянський В. Б. Статистична фізика. – К.: Вища школа, 1972.
26. Кондратьев А. С., Романов В. П. Задачи по статистической физике. – М.: Наука, 1992.
27. Косевич А. М., Хохлов В. И. Методические указания по курсу «Термодинамика и статистическая физика». – Х.: ХГУ, 1978–1988.
28. Кубо Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1967.
29. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970.
30. Куни Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981.
31. Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М. Курс общей физики. – М.: Наука, 1965.
32. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1995.
33. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1988.
34. Ландсберг П. Задачи по термодинамике и статистической физике. – М.: Мир, 1974.
35. Левич В. Г. Введение в статистическую физику. – М.: ГИТТЛ, 1954.
36. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Наука, 1983.
37. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. – М.: ФМЛ, 2000.
38. Майер Дж., Гепперт–Майер М. Статистическая механика. – М.: Мир, 1980.
39. Малкин И. А., Манько В. И. Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем. – М.: Наука, 1979.
40. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. – М.: Мир, 1969.
41. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982.
42. Переломов А. М. Обобщенные когерентные состояния и их применения. – М.: Наука, 1987.
43. Попов В. Н. Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике. – М.: Атомиздат, 1976.
44. Райдер Л. Квантовая теория поля. – М.: Мир, 1987.
45. Реймс С. Теория многоэлектронных систем. – М.: Мир, 1976.
46. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1977.

47. *Самойлович А. Г.* Термодинамика и статистическая физика. – М.: ГИТТЛ, 1953.
48. *Свідзинський А. В.* Лекції з термодинаміки. – Луцьк: Вежа, 1999.
49. *Свідзинський А. В.* Математичні методи теоретичної фізики. – Луцьк: Вежа, 2001.
50. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973.
51. *Терлецкий Я. П.* Статистическая физика. – М.: Высшая школа, 1973.
52. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. – М.: Мир, 1965.
53. *Ульянов В. В.* Задачи по квантовой механике и квантовой статистике. – Х.: Вища школа, 1980.
54. *Ульянов В. В.* Методы квантовой кинетики. – Х.: Вища школа, 1987.
55. *Федорченко А. М.* Теоретична фізика. – Київ: Вища школа, 1993. – Т. 2.
56. *Фейнман Р.* Статистическая механика. – М.: Мир, 1975.
57. *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. – М.: Мир, 1968.
58. *Хилл Т.* Статистическая механика. – М.: ИИЛ, 1960.
59. *Хуанг К.* Статистическая механика. – М.: Мир, 1966.
60. *Цвеллик А. М.* Квантовая теория поля в физике конденсированного состояния. – М.: Физматлит, 2002.
61. *Юхновский И. Р., Головки М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. – К.: Наукова думка, 1980.

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

Абрикосов О. О., 395
ван-Альфен Х., 170, 174, 185
Андерсон М., 196
Архімед, 357
Березін Ф. О., 501
Боголюбов М. М., 8, 209
Бозе Ш., 190, 192, 200
Больцман Л., 53, 65, 123, 192, 203, 227, 435, 486
Бор Н., 139, 160, 186
Бріллоен Л., 140
де Бройль Л., 16, 192, 200, 480
Вакарчук І. О., 477
Ван-дер-Ваальс І., 216, 221, 289, 293, 301, 435
Вант-Гофф Я., 348
Вейсс П., 308, 313
Вельтон, 279
Вік Дж., 409, 420, 505
Вільсон К., 338
Він В., 202
де Гааз В., 170, 174, 185
Гамільтон У. Р., 13, 27, 41, 63, 123, 209
Гаусс К., 236, 244, 326
Гейзенберг В., 15, 21, 273, 398
Генрі, 356
Гіббс Дж. В., 33, 57, 77, 90, 100, 111, 113, 116, 120, 144, 211, 286, 350
Гінзбург В. Л., 329
Грін Г., 274, 397, 416, 452, 462, 503
Гріффітс, 315, 337
Горьков Л. П., 395
Грассман Г., 466–470, 494, 495, 500
Дайсон Ф., 429, 455
Дебай П., 204, 225
Джинс Дж. Х., 202
Дзялошинський І. Є., 395
Дірак П., 144, 177, 253, 413
Ейлер Л., 55, 168, 377
Ейнштейн А., 190, 236, 257
Еренфест П. і Т., 59, 307
Жордан М., 179

Зоммерфельд А., 154, 172
Ізінг Г., 329, 334
Каданов Л., 334, 341
Каллен, 279
Карно С., 83
Кеєзом В. Х., 307
Кельвін У., 65
Клапейрон Б., 67, 158, 288, 389
Клаузіус Р. Ю. Е., 62, 69, 86, 288, 389
Косевич А. М., 174
Коші О., 171, 178, 256, 300
Крамєрс Г. А., 270
Кроніг Р., 270
Кубо Р., 271, 399
Куперсміт, 314, 337
Кюрі 139, 304, 310, 328
Лагранж Ж., 13, 51, 105, 117
Ландау Л. Д., 36, 159, 161, 168, 174, 181, 315, 446
Ланде А., 139
Ланжевен П., 138, 255
Лаплас П., 24, 26, 373
Леванюк А. П., 329
Лежандр А. М., 75
Ленгмюр І., 393
Ле-Шательє, 286, 359
Ліфшиць С. М., 9
Ліфшиць І. М., 174
Ліувілль Ж., 40, 45, 58, 114, 209, 271
Лоран П., 180
Максвелл Дж., 80, 96, 123, 193, 210, 227, 294, 435
Мартін, 399
Мацубара Т., 395, 403
Менделєєв Д. І., 67, 158, 292
Найквіст, 280
фон Нейман І., 17
Нернст В., 94, 159, 198, 204
Ньютон І., 12
Ом Г., 281
Онсагер Л., 333
Орнштейн, 299
Паташинський А. З., 334

Паулі В., 144, 150, 168, 170, 176, 181
Планк М., 201
Покровський В. Л., 334
Пуассон С., 42, 123, 223, 246, 459
Рауль, 354
Рашбрук, 314, 337
Релей Дж., 202
Сакура, 57
Свідзинський А. В., 477
Стефан Й., 203
Стірлінг Дж., 56, 126, 249
Стокс Дж. С., 254
Тейлор Б., 121, 155, 348
Тетроде, 57
Томас Л., 447
Томсон Г. П., 67
Уідом, 337
Фейнман Р., 419, 428, 450, 477
Фермі Е., 144, 150, 154, 177, 230, 447, 466
Фок В. О., 430–432, 466, 475
Фур'є Ж., 177, 231, 252, 400
Ханкель, 168
Хартрі Д. Р., 430–432
Хевісайд О., 20, 22, 434
Хібс А., 477
Хюккель Е., 225
Церніке, 299
Швінгер Ю., 399
Шотткі В., 143, 333
Шредингер Е., 15, 20, 396, 417
Юхновський І. Р., 477

До 200-річчя Харківського університету

Серія спогадів про вчених-фізиків

1. *В. В. Ульянов.* Ілья Михайлович Лифшиц.
2. *А. М. Ермолаєв, В. В. Ульянов.* Моисей Исаакович Каганов.
3. *В. В. Ульянов.* Лев Элеазарович Паргаманик.
4. *В. Г. Песчанский, В. В. Ульянов.* Леонид Степанович Гулида.
5. *В. В. Ульянов.* Борис Иеремиевич Веркин.
6. *А. М. Ермолаєв, В. В. Ульянов.* Арнольд Маркович Косевич.
7. *В. В. Ульянов.* Виктор Моисеевич Цукерник.
8. *А. М. Ермолаєв, В. В. Ульянов.* Валентин Григорьевич Песчанский.
9. *А. М. Ермолаєв, В. В. Ульянов.* Эмануил Айзикович Канер.
10. *А. М. Ермолаєв, Ю. П. Степановский, В. В. Ульянов.* Александр Ильич Ахиезер.
11. *В. В. Ульянов.* Андрей Владимирович Желеховский.
12. *В. Г. Песчанский, В. В. Ульянов.* Владимир Петрович Галайко.
13. *А. М. Ермолаєв, В. В. Ульянов.* Игорь Иванович Фальков.
14. *Г. И. Раиба, В. В. Ульянов.* Александр Михайлович Ермолаєв.
15. *Ю. В. Василевская, А. М. Ермолаєв.* Владимир Владимирович Ульянов.

Серія спогадів про Дітей фізмату

1. *В. В. Ульянов.* Анатолий Иванович Шарпов.
2. *В. В. Ульянов.* На университетской.
3. *В. В. Ульянов.* Анатолий Гаврилович Кладковой.
4. Легенды и были старого физмата. 1–9.

Серія спогадів про життя у ХХ столітті

1. *В. В. Ульянов, И. П. Ульянова.* Рассказы о летнем отдыхе.
2. *В. В. Ульянов.* До войны. Военные годы. В школе.

Серія монографій і навчальних посібників

1. *О. М. Ермолаєв.* Функції Гріна в теорії твердого тіла.
2. *В. В. Ульянов.* Вводные лекции по квантовой механике. 1–2.
3. *В. В. Ульянов.* О квазиклассическом движении частиц в полях с особенностями.
4. *В. В. Ульянов.* К истории физического факультета и кафедры теоретической физики. 1–2.

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Єрмолаєв Олександр Михайлович
Рашба Георгій Ілліч

Вступ до статистичної фізики і термодинаміки

Редактор І. Ю. Агаркова
Коректори О. В. Гавриленко
О. В. Плахоніна
Верстка О. В. Гавриленко
Макет обкладинки І. М. Дончик

Підписано до друку 18.03.04. Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 27,6.
Обл.-вид. арк. 32,0. Наклад 200 прим. Ціна договірна.

61077, м. Харків, майд. Свободи, 4, Харківський національний
університет імені В. Н. Каразіна,
організаційно-видавничий відділ НМЦ

Надруковано ПП „Азамаєв В. Р.”
61144, м. Харків, вул. Героїв праці, 17