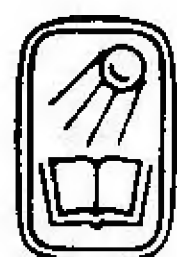


А. С. КОНДРАТЬЕВ
В. П. РОМАНОВ

Задачи по статистической физике

*Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов физических специальностей вузов*



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 9 9 2

ББК 22.31
К64
УДК 530.145(075.8)

Рецензенты:

кафедра теоретической физики Ленинградского института точной механики и оптики (заведующий кафедрой доктор физико-математических наук, профессор *В. П. Смирнов*);

доктор физико-математических наук *В. П. Силин*

КОНДРАТЬЕВ А.С., РОМАНОВ В.П. Задачи по статистической физике:
Учеб. пособие для вузов. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. — 152 с. — ISBN 5-02-014682-X

Представлено около ста оригинальных задач с решениями по статистической физике и термодинамике, которые отражают все основные направления современной статистической физики и используемые в ней методы. Задачи подобраны таким образом, чтобы их решение способствовало развитию навыков самостоятельной исследовательской работы у студентов. Решение некоторых задач подразумевает активное использование вычислительной техники.

Для студентов, аспирантов и преподавателей физических специальностей университетов, педагогических институтов и вузов с углубленным изучением физики.

Ил. 2

Учебное издание

КОНДРАТЬЕВ Александр Сергеевич, РОМАНОВ Вадим Петрович
ЗАДАЧИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Компьютерный набор выполнен в редакции литературы по общей и прикладной физике

Заведующий редакцией *Л. И. Гладнева*. Редактор *Л. П. Русакова*
Редактор-организатор *В. А. Кузнецова*. Художественный редактор *Г. М. Коровина*
Корректор *Л. С. Сомова*

ИБ № 41314

Подписано в печать с оригинал-макета 26.12.91. Формат 60×90/16. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,5. Усл. кр.-отт. 10,15. Уч.-изд. л. 10,10. Тираж 5990 экз. Заказ 2690. С-021.

Издательско-производственное и книготорговое объединение «Наука».
Главная редакция физико-математической литературы
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Отпечатано во Второй типографии ИПКО «Наука»
121099 Москва Г-99, Шубинский пер., 6

К $\frac{1604030000 - 021}{053(02) - 92}$ 86-91

ISBN 5-02-014682-X

© «Наука». Физматлит, 1992

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Список обозначений	7
1. Феноменологическая термодинамика	
1.1. Термодинамика простых систем	9
1.2. Термодинамика диэлектриков и магнетиков	11
Задачи	13
2. Равновесная статистика классических и квантовых систем	
2.1. Статистические суммы	31
2.2. Функция распределения	33
Задачи	34
3. Равновесная квантовая статистическая механика	
3.1. Ферми-газы и бозе-газы	53
3.2. Смешанное представление в квантовой статистической механике	55
Задачи	56
4. Теория флуктуаций	
4.1. Гауссова квазитермодинамическая теория флуктуаций	73
4.2. Статистическая теория флуктуаций	74
4.3. Описание динамических систем с флуктуирующими параметрами	75
Задачи	77
5. Фазовые переходы	
5.1. Фазовые переходы I и II рода	92
5.2. Численные методы при рассмотрении фазовых переходов	93
Задачи	93
6. Динамический подход к теории неравновесных явлений	
6.1. Уравнения Лиувилля и Неймана	109
6.2. Приближение самосогласованного поля	110
Задачи	111
7. Описание неравновесных явлений с помощью управляющих уравнений	
7.1. Кинетическое уравнение Больцмана	131
7.2. Уравнение кинетического баланса Паули	132
7.3. Уравнение Фоккера—Планка	132
Задачи	133
Список литературы	151

При изучении наук примеры полезнее правил.

И. Ньютон

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основная задача совершенствования системы образования — повышение качества знаний, развитие способностей к самостоятельной работе и умение применять полученные знания на практике. Уверенное владение методами современной статистической физики составляет неотъемлемую часть полноценного физического образования. В последние годы статистическая физика переживает как бы второе рождение — с одной стороны, совершенствуясь в плане идейного содержания и, с другой стороны, все активнее вторгаясь в самые разнообразные разделы современной науки, не только в физике, но и в химии, биологии, социологии и т.д.

Изложение статистической физики в университетах, педагогических институтах и технических вузах с углубленным изучением теоретической физики осуществляется на завершающем этапе обучения — как правило, на IV курсе. Практические занятия по решению задач проводятся в течение одного семестра. Перед студентом стоит весьма сложная проблема — за короткий промежуток времени овладеть современными методами решения конкретных задач по весьма широкому кругу вопросов. Имеющиеся к настоящему времени многочисленные учебные пособия («Термодинамика» и «Статистическая механика» Р. Кубо, «Сборник задач по статистической физике» под ред. П. Ландсберга и др.) не могут обеспечить решение проблемы, ибо не удовлетворяют главному принципу — отбору относительно небольшого количества материала, на котором можно уверенно отработать необходимые навыки использования наиболее важных из существующих методов. Кроме того, за время, прошедшее с момента выхода этих пособий, содержащийся в них материал в некоторой степени устарел.

Настоящее пособие подготовлено на основе многолетнего опыта чтения лекций по статистической физике и проведения семинарских занятий на физическом факультете Ленинградского университета. Тщательно отобран сравнительно небольшой по объему материал (около ста задач, большинство из них оригинальные), овладение которым возможно примерно за 32 учебных часа, отводимых на семинарские занятия по статистической физике и термодинамике. Пособие составлено таким образом, чтобы решение задач не только способствовало развитию навыков самостоятельной работы студентов, но и являлось источником новых знаний. В пособии отобран материал, овладение которым является обязательным для всех студентов-физиков независимо от узкой специализации. По мнению авторов, этот материал должен составлять основу того общего языка (тот «ринг»), на котором возможно общение между теоретиками и экспериментаторами. В то же время для теоретиков этот материал представляет фундамент, на котором основывается их дальнейшее специальное образование, а для экспериментаторов — минимум представлений современной теоретической физики систем многих частиц, без которого невозможно понимание сути физических процессов.

Пособие состоит из семи разделов. Раздел 1 посвящен феноменологической термодинамике. В отличие от обычного подхода, когда последовательно решаются задачи на использование первого и второго законов термодинамики, в настоящем пособии решение задач основывается на использовании всей совокупности термодинамических законов. Особое внимание уделяется технике наиболее рациональных и компактных термодинамических преобразований. Рассматриваются также такие задачи, в которых методы термодинамики применяются для описания слабонервных процессов типа распространения звука в среде.

Разделы 2 и 3 посвящены основам равновесной статистической механики классических и квантовых систем. В разделе 2 рассматривается вычисление статистических сумм и использование функций распределения. В разделе 3 рассматривается квантовая статистика ферми- и бозе-газов. Особое внимание уделяется свойствам систем в квантующих магнитных полях и смешанному (вигнеровскому) представлению в квантовой статистике,

которое в последнее время становится все более и более популярным в научной литературе.

Раздел 4 посвящен теории флуктуаций. Рассматривается как квазитермодинамическая (гауссова) теория флуктуаций, так и статистический подход к расчету флуктуаций в рамках разных ансамблей статистической физики. Завершается этот раздел рассмотрением свойств динамических систем с флуктуирующими параметрами.

Наиболее компактным по объему, но весьма трудоемким является раздел 5, посвященный описанию фазовых переходов. Наряду с традиционными задачами, основанными на аналитических преобразованиях с использованием эффективного гамильтониана, в нем предусмотрено решение задач с использованием электронно-вычислительной техники на основе двух современных подходов — метода Монте-Карло и метода молекулярной динамики. Эффективность использования подобных задач в учебном процессе в значительной степени определяется уровнем соответствующей подготовки студентов и наличием материальной базы.

Последние два раздела (разделы 6 и 7) посвящены современным подходам к теории неравновесных явлений. В разделе 6 рассматривается динамическое описание неравновесных явлений, основанное на использовании уравнений Лиувилля и Неймана. Особое внимание уделяется приближению самосогласованного поля, позволяющему эффективно учитывать коллективные эффекты при описании системы с помощью одночастичной функции распределения. В разделе 7 рассматриваются задачи на использование широко употребляемых при описании неравновесных свойств кинетических уравнений Больцмана, Паули и Фоккера–Планка.

Каждый раздел заканчивается задачами, условно называемыми задачами для самостоятельного решения, которые решаются методами, разобранными в соответствующем разделе. Они могут служить средством эффективного контроля степени усвоения материала.

В пособии не затрагивается диаграммная техника для расчета равновесных и неравновесных свойств систем многих частиц. Изложение этих вопросов проводится в рамках специальных курсов и семинаров для студентов, специализирующихся по теоретической физике.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ *)

$U, \langle E \rangle, E$ — внутренняя энергия

S — энтропия

V — объем

p — давление

μ — химический потенциал

N — число частиц

T — температура

F — свободная энергия Гельмгольца

W — тепловая функция (энтальпия)

Φ — термодинамический потенциал (свободная энергия Гиббса)

Ω — большой термодинамический потенциал

u — внутренняя энергия единицы объема ($u = U/V$)

s — энтропия единицы объема ($s = S/V$)

ρ — плотность ($\rho = Nm/V$)

ζ — химический потенциал единицы массы

m — масса частицы

E — вектор напряженности электрического поля

D — вектор электрической индукции

P — вектор поляризации

H — вектор напряженности магнитного поля

B — вектор магнитной индукции

M — вектор намагниченности

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ — коэффициент теплового расширения (изотермический)

C_p — теплоемкость при постоянном давлении

C_V — теплоемкость при постоянном объеме

δQ — количество теплоты

*) Обозначения величин, встречающихся только один раз, приведены в соответствующих задачах.

v — скорость движения

$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ — изотермический модуль всестороннего сжатия

u — скорость распространения продольного звука

c_p — теплоемкость единицы объема ($c_p = C_p/V$)

c_E — теплоемкость единицы объема при постоянном E

c_D — теплоемкость единицы объема при постоянном D

ϵ — диэлектрическая проницаемость

f — свободная энергия единицы объема ($f = F/V$)

M — масса системы

C_E — теплоемкость системы при постоянном E

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ — изотермическая сжимаемость

k — постоянная Больцмана

E_n — энергия системы в состоянии с квантовым числом n

Q — статистическая сумма канонического ансамбля

Q_N — статистическая сумма канонического ансамбля, системы из N частиц

$H(q, p)$ — функция Гамильтона

\hbar — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$)

\mathcal{L} — статистическая сумма большого канонического ансамбля

E_{nN} — энергия системы N частиц, находящейся в квантовом состоянии n

$\rho(E)$ — плотность состояний

\hat{H} — оператор Гамильтона

$\hat{\rho}$ — статистический оператор

w_n — квантовая функция распределения

$w(E)$ — функция распределения в энергетическом представлении

$V(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия

$n(\mathbf{r})$ — функция распределения по координатам

Z — конфигурационный интеграл

$f(p)$ — функция распределения по импульсам

c — скорость света

$\epsilon(p)$ — энергия частицы как функция импульса

$\hat{\sigma}$ — спиновый оператор Паули

σ — спиновое квантовое число

μ — магнетон Бора

$\hat{\sigma}_i$ — матрица Паули

N_λ — число заполнения квантового состояния λ

$F_k(\eta)$ — интеграл Ферми—Дирака

μ_0 , ϵ_F — энергия Ферми

η — параметр порядка

1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Термодинамика простых систем

Термодинамика устанавливает точные соотношения между различными макроскопическими параметрами системы, т.е. различными экспериментально измеряемыми характеристиками. Для вычисления таких характеристик необходимо привлекать уравнение состояния, получаемое на основе статистического подхода или данных эксперимента.

Получение термодинамических тождеств основано на использовании фундаментального равенства Гиббса, которое имеет вид

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (1.1)$$

Внутренняя энергия U , рассматриваемая как функция S , V и N , называется термодинамическим потенциалом. При этом говорят, что она задана в своих естественных переменных. Поскольку, например, $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$, то из (1.1) следует

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_{S,N} &= - \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_{V,N}, \\ \left[\frac{\partial T}{\partial N} \right]_{S,V} &= \left[\frac{\partial \mu}{\partial S} \right]_{V,N}, \\ \left[\frac{\partial p}{\partial N} \right]_{S,V} &= - \left[\frac{\partial \mu}{\partial V} \right]_{S,N}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

На практике бывает удобно перейти к термодинамическим потенциалам с другими естественными переменными. Они получаются с помощью преобразований Лежандра

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= U - TS, \\ W(S, p, N) &= U + pV, \\ \Phi(T, p, N) &= U + pV - TS, \\ \Omega(T, V, \mu) &= U - TS - \mu N. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Можно построить и другие потенциалы, например $\Lambda = U - \mu N$, однако практически они не используются. Из определений (1.3) с учетом (1.1) следуют равенства

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ dW &= Vdp + TdS + \mu dN, \\ d\Phi &= Vdp - SdT + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu. \end{aligned} \tag{1.4}$$

Из равенств (1.4) следуют аналоги равенств (1.2); например, из первого равенства (1.4) имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Практически переход от одних термодинамических переменных к другим удобно проводить, используя определители — якобианы перехода

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \tag{1.6}$$

С их помощью частные производные записываются в виде

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \tag{1.7}$$

а переход от одних переменных к другим осуществляется следующим образом:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}. \tag{1.8}$$

Если три величины x , y и z связаны функциональной зависимостью $f(x, y, z) = 0$, то удобно использовать следующее тождество:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \tag{1.9}$$

Поскольку часто рассматриваются системы с фиксированным числом частиц, то соотношения (1.1)–(1.5) переписывают с учетом этого факта. Например,

$$dU = TdS - pdV, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \tag{1.10}$$

1.2. Термодинамика диэлектриков и магнетиков

При наличии электрического поля \mathbf{E} выражение для дифференциала внутренней энергии единицы объема системы u записывается в виде

$$du = Tds + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E}d\mathbf{D}, \quad (1.11)$$

где $\zeta = \mu/m$ — химический потенциал, отнесенный к единице массы, m — масса частицы, $\rho = Nm/V$, \mathbf{D} — индукция электрического поля.

Плотность энергии u в (1.11) — это полная плотность энергии системы, изменение которой определяется теплопередачей, изменением числа частиц и изменением электрического заряда. Наряду с u можно рассматривать функцию

$$u_1 = u - \frac{1}{4\pi} \mathbf{E}\mathbf{D}, \quad (1.12)$$

которая получается из u преобразованием Лежандра по переменным \mathbf{E} и \mathbf{D} . Поэтому

$$du_1 = Tds + \zeta d\rho - \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}d\mathbf{E}. \quad (1.13)$$

Можно в явном виде выделить из u плотность энергии электрического поля

$$u_2 = u - E^2/(8\pi). \quad (1.14)$$

Тогда, учитывая, что $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$, где \mathbf{P} — поляризация, имеем с помощью (1.11)

$$du_2 = Tds + \zeta d\rho + \mathbf{E}d\mathbf{P}. \quad (1.15)$$

Наконец, преобразуя u_2 по Лежандру в отношении переменных \mathbf{E} и \mathbf{P} , имеем

$$u_3 = u_2 - \mathbf{P}\mathbf{E}. \quad (1.16)$$

Соответственно

$$du_3 = Tds + \zeta d\rho - \mathbf{P}d\mathbf{E}. \quad (1.17)$$

Остальные термодинамические потенциалы получаются с помощью равенств (1.11)–(1.17) на основе общих соотношений (1.3).

Функциям u_2 и u_3 можно дать наглядную интерпретацию в соответствии с характером описываемой ими части плотности полной энергии системы u . Например, u_2 описывает плотность энергии системы за вычетом плотности энергии электрического

поля. Использование функции u_1 вместо u соответствует ситуации, когда полный электрический заряд системы остается неизменным, а изменяются электрические потенциалы.

Выбор функций u , u_1 , u_2 и u_3 определяется тем, какая часть энергии электрически заряженной системы рассматривается в конкретной задаче.

Термодинамические соотношения для магнетиков весьма сходны с аналогичными соотношениями для диэлектриков. Выражение для дифференциала внутренней энергии единицы объема имеет вид

$$du = Tds + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}d\mathbf{B}. \quad (1.18)$$

Наряду с u рассматривается также термодинамический потенциал

$$u_1 = u - \mathbf{H}\mathbf{B}/(4\pi). \quad (1.19)$$

Тогда

$$du_1 = Tds + \zeta d\rho - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B}d\mathbf{H}. \quad (1.20)$$

Можно выделить в явном виде плотность энергии магнитного поля в отсутствие магнетика:

$$u_2 = u - H^2/(8\pi). \quad (1.21)$$

Тогда, учитывая соотношение

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M},$$

где \mathbf{H} — напряженность магнитного поля, имеем

$$du_2 = Tds + \zeta d\rho + \mathbf{H}d\mathbf{M}. \quad (1.22)$$

Преобразуем u_2 по Лежандру в отношении переменных \mathbf{M} и \mathbf{H} :

$$u_3 = u_2 - \mathbf{M}\mathbf{H}. \quad (1.23)$$

Теперь для du_3 имеем

$$du_3 = Tds + \zeta d\rho - \mathbf{M}d\mathbf{H}. \quad (1.24)$$

Иногда в явном виде выделяют плотность энергии магнитного поля при наличии магнетика

$$u'_2 = u - B^2/(8\pi). \quad (1.25)$$

В этом случае для дифференциала u'_2 имеем

$$du'_2 = Tds + \zeta d\rho - \mathbf{M}d\mathbf{B}. \quad (1.26)$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить значение выражения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V.$$

Решение. Легко заметить, что приведенное в условии задачи выражение можно записать в виде определителя

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)}.$$

Теперь, пользуясь указанным свойством якобианов (1.8), имеем

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

Но из $d\Phi = -SdT + Vdp$ следует равенство

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

Поэтому исходное выражение равно единице.

2. Выяснить, как меняется энтропия однородной системы при ее квазистатическом расширении при постоянном давлении. Зависит ли характер изменения энтропии от коэффициента теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$?

Решение. Нас интересует знак производной $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$.

Выразим эту величину через коэффициент теплового расширения α . Имеем с помощью метода якобианов

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}, \quad (1.27)$$

так как

$$C_p = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_p.$$

Использованное в (1.27) преобразование очевидно, поскольку справа мы хотим получить производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Теплоемкость при постоянном давлении неотрицательна, поэтому знак левой части (1.27) определяется знаком α . Энтропия возрастает, если α положительно, и убывает, если α отрицательно. Например, при изобарическом расширении воды от 0 до 4 °С энтропия убывает.

3. Найти разность $C_p - C_V$ теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме для системы с неизменным числом частиц.

Решение. Используя фундаментальное равенство Гиббса

$$\delta Q = Tds = dU + pdV, \quad (1.28)$$

имеем непосредственно

$$C_V = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V.$$

Считая в (1.28) внутреннюю энергию U функцией температуры и объема, можем записать

$$C_p = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_p = C_V + \left[\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T + p \right] \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p. \quad (1.29)$$

Для выражения в квадратных скобках с помощью (1.28) имеем

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T + p = T \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T.$$

Из соотношения $dF = -SdT - pdV$ следует

$$\left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V.$$

Поэтому

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T + p = T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V.$$

Теперь с помощью соотношения (1.29) получаем

$$C_p - C_V = T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p. \quad (1.30)$$

Используя соотношение (1.9), можно представить разность $C_p - C_V$ в виде

$$C_p - C_V = -T \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p^2 \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T^{-1} \quad (1.31)$$

или

$$C_p - C_V = -T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V^2 \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T^{-1}. \quad (1.32)$$

4. Выяснить, у каких систем теплоемкость при постоянном объеме C_V не зависит от объема системы.

Решение. Нас интересует случай, когда обращается в нуль производная $\partial C_V / \partial V$. Поскольку

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V,$$

то необходимо исследовать величину

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}. \quad (1.33)$$

Так как $dU = TdS - pdV$, то $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$. Но из $dF = -SdT - pdV$ следует $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$; поэтому

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

Дифференцируя это равенство по температуре, с учетом (1.33) находим

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T\left[\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right]_V.$$

Итак, теплоемкость C_V не зависит от объема, если давление — линейная функция температуры. В этом случае

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} \sim \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0.$$

5. Выяснить, у каких систем теплоемкость при постоянном давлении не зависит от давления.

Решение. Задача аналогична предыдущей. Учитывая, что

$$dW = TdS + Vdp, \quad (1.34)$$

имеем

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p.$$

Составляем производную

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial^2 W}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial W}{\partial p}.$$

Поскольку из (1.34) следует

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

то с помощью соотношения

$$d\Phi = -SdT + Vdp$$

находим

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Теперь для $\partial C_p / \partial p$ получаем

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

Видно, что C_p не зависит от p , если объем системы V — линейная функция температуры.

6. Найти уравнение состояния системы, для которой выполняются условия $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = 0$.

Решение. Из уравнений, полученных в двух предыдущих задачах:

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

в рассматриваемом случае следуют равенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{T}{p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{T}{V}.$$

Отсюда получаем для дифференциала температуры

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \frac{T}{p} dp + \frac{T}{V} dV,$$

или

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя, находим

$$pV = CT,$$

где C — произвольная постоянная, которую нельзя определить термодинамически.

7. Доказать тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2.$$

Решение. Способ I. Подобные равенства удобно доказывать, рассматривая стоящую слева функцию $V(p, S)$ как сложную функцию переменных p и S , от которых зависят переменные V и T , фигурирующие в правой части тождества

$$V(p, S) = V(p, T(S, p)).$$

Теперь, пользуясь правилами дифференцирования сложных функций, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \quad (1.35)$$

Раскрывая производную $(\partial T/\partial p)_S$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p,$$

с учетом выражений $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ и $d\Phi = -SdT + Vdp$ для $(\partial T/\partial p)_S$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Подставляя это выражение в (1.35), получаем требуемое равенство.

Способ II. Задачу можно решить непосредственно, записывая левую часть с помощью якобиана

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

Теперь, учитывая, что в правой части интересующего нас тождества фигурируют переменные p и T , имеем

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

Записывая определитель в явном виде, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right].$$

Раскрывая квадратные скобки и учитывая приведенные выражения для C_p и $d\Phi$, получаем требуемое равенство.

8. Доказать тождество

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

Решение. Задача аналогична предыдущей. Используя, например, способ II, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{T}{C_V} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} = \\ &= \frac{T}{C_V} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]. \end{aligned}$$

Учитывая соотношение $dF = -SdT - pdV$, приходим к интересующему нас равенству.

9. Используя уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (1.36)$$

и уравнение движения идеальной жидкости

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p, \quad (1.37)$$

выразить в линейном по возмущениям приближении скорость звука в такой системе через изотермический модуль всестороннего сжатия $K_T = \rho(\partial p / \partial \rho)_T$.

Решение. Использование линейного по возмущениям приближения означает, что во всех выражениях следует пренебречь членами, содержащими квадраты и более высокие степени переменных величин $\delta \rho$ и δp . Сюда же следует отнести и ско-

рость движения жидкости v , ибо в термодинамическом равновесии $v = 0$. Поэтому уравнения (1.36) и (1.37) следует переписать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho + \rho_0 \operatorname{div} v = 0, \quad (1.38)$$

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} = -\nabla \delta p, \quad (1.39)$$

где ρ_0 — равновесная плотность жидкости. Дифференцируя уравнение (1.38) по времени и беря дивергенцию от уравнения (1.39), приходим к равенству

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho - \nabla^2 \delta p = 0. \quad (1.40)$$

Теперь необходимо связать между собой величины δp и $\delta \rho$. При распространении низкочастотного звука система находится в состоянии локального термодинамического равновесия, поэтому, выбирая в качестве независимых переменных ρ и S , имеем

$$\delta p = \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_S \delta \rho + \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_\rho \delta S. \quad (1.41)$$

В идеальной жидкости диссипация отсутствует, поэтому все происходящие процессы являются обратимыми. Это означает, что энтропия системы не меняется, т.е. $\delta S = 0$. Поэтому соотношение (1.41) принимает вид

$$\delta p = \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_S \delta \rho. \quad (1.42)$$

Подставляя (1.42) в (1.40), приходим к волновому уравнению

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho - \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_S \nabla^2 \delta \rho = 0, \quad (1.43)$$

в котором производная $(\partial p / \partial \rho)_S$ равна квадрату скорости u^2 распространения возмущений продольного звука. Теперь остается преобразовать адиабатическую производную $(\partial p / \partial \rho)_S$ в изотермическую производную $(\partial p / \partial \rho)_T$. Используя метод якобианов, имеем

$$\left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(\rho, T)} \frac{\partial(\rho, T)}{\partial(\rho, T)} \frac{\partial(\rho, T)}{\partial(\rho, S)}.$$

Учитывая, что

$$\left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_\rho = \frac{C_p}{T}, \quad \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_\rho = \frac{C_V}{T},$$

окончательно получаем

$$u^2 = \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_S = \frac{C_p}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_T = \frac{C_p}{C_V} \frac{K_T}{\rho}.$$

10. Связать изменение температуры при изменении плотности жидкости в звуковой волне со скоростью распространения звука.

Решение. Изменение температуры приводит к необратимому характеру процессов, протекающих в звуковой волне, поскольку в системе возникает тепловой поток. Однако скорость передачи теплоты в реальной системе много меньше скорости распространения звука, поэтому в первом приближении можно считать, что процессы происходят обратимо, т.е. $\delta S = 0$.

Итак, искомая величина — это производная $(\partial T/\partial \rho)_S$. Преобразуя ее с помощью метода якобианов, сразу выделим квадрат скорости звука $u^2 = (\partial p/\partial \rho)_S$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\rho, S)} \frac{\partial(\rho, S)}{\partial(\rho, S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S u^2.$$

С помощью соотношения

$$dW = TdS + Vdp$$

находим

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

Поэтому для искомой производной имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_\rho u^2. \quad (1.44)$$

Производную $(\partial V/\partial S)_\rho$ преобразуем, выделяя в явном виде изобарический коэффициент теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\rho$.

Имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_\rho = \frac{\partial(V, \rho)}{\partial(S, \rho)} = \frac{\partial(V, \rho)}{\partial(T, \rho)} \frac{\partial(T, \rho)}{\partial(S, \rho)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho = \alpha V \frac{T}{C_p}.$$

В результате выражение (1.44) для производной $(\partial T/\partial \rho)_S$ принимает вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\alpha V T}{C_p} u^2.$$

Отношение теплоемкости системы при постоянном давлении C_p к ее объему V есть теплоемкость единицы объема c_p . Поэтому окончательно результат можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\alpha T u^2}{c_p}.$$

11. Термодинамическая система расширяется таким образом, что ее энергия U остается постоянной. Как изменяется при этом температура системы? Будет ли такой процесс обратимым?

Решение. Необходимо определить, от чего зависит значение производной $(\partial T/\partial V)_U$. Для этого удобно перейти к естественным переменным функций $U - V$ и S , поскольку при этом возникают непосредственно измеримые на опыте термодинамические параметры:

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.45)$$

Поэтому преобразуем $(\partial T/\partial V)_U$ следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, U)} = \frac{1}{T} \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, S)}.$$

Раскрывая определитель, находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \right] = \\ &= \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + p \frac{T}{C_V} \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{p}{C_V}. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Остается вычислить производную $(\partial T/\partial V)_S$. Учитывая соотношение (1.45), переходим к переменным T, V , чтобы выделить в явном виде теплоемкость C_V :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = - \frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{T}{C_V}. \quad (1.47)$$

Теперь формула (1.46) принимает вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (1.48)$$

Искомая производная выражена через теплоемкость системы при постоянном объеме C_V , давление p , температуру T и изохорический температурный коэффициент давления $(\partial p/\partial T)_V$. Знак изменения температуры определяется соотношением между слагаемыми в квадратных скобках в формуле (1.48).

Чтобы выяснить, будет ли описанный процесс обратимым, необходимо рассмотреть производную $(\partial S/\partial V)_U$. Из соотношения (1.11) при $dU = 0$ имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0.$$

Итак, происходящий с системой процесс всегда необратим независимо от того, как конкретно он реализуется: система расширяется в пустоту, не совершая работы и не получая или не

отдавая теплоты, или система совершает работу при расширении, но к ней подводится теплота для обеспечения постоянства ее энергии.

Аналогично можно исследовать вопрос, как будет изменяться давление в системе. Для этого достаточно рассмотреть производную $(\partial p/\partial V)_U$. Опять переходя к естественным переменным функции U , имеем

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_U = \frac{\partial(p, U)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, U)} = \frac{1}{T} \left[\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_S T + \left[\frac{\partial p}{\partial S}\right]_V p \right]. \quad (1.49)$$

Входящую сюда производную $(\partial p/\partial S)_V$ заменяем в соответствии с формулой (1.47), а производную $(\partial p/\partial V)_S$ вычисляем, выделяя в явном виде теплоемкость C_V :

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{C_p}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T.$$

Теперь выражение (1.49) переписывается следующим образом:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_U = \frac{1}{C_V} \left[C_p \left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T + \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_V p \right]. \quad (1.50)$$

Используя тождество

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p \left[\frac{\partial T}{\partial p}\right]_V = -1,$$

можно придать формуле (1.50) более удобный вид, вводя изотермический модуль упругости $K_T = -V(\partial p/\partial V)_T > 0$:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_U = \frac{K_T}{V C_V} \left[p \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p - C_p \right]. \quad (1.51)$$

Видно, что характер изменения давления определяется соотношением между слагаемыми в квадратных скобках.

Замечание. Обратим внимание на то, что у идеального газа (pV/RT) температура при рассмотренном процессе не меняется, а давление падает, в чем легко убедиться прямым вычислением по формулам (1.48) и (1.51).

12. Для единицы объема диэлектрика с постоянной плотностью найти разность $c_E - c_D$ между теплоемкостями однородного изотропного диэлектрика при постоянной напряженности электрического поля E и индукции D .

Решение. Задачу удобно решать, используя определение теплоемкости через энтропию. В рассматриваемом случае имеем

$$c_E = T \left[\frac{\partial s}{\partial T}\right]_E, \quad c_D = T \left[\frac{\partial s}{\partial T}\right]_D.$$

Преобразуем выражение для c_E с помощью метода якобианов:

$$c_E = T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, E)} = T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, D)} \frac{\partial(T, D)}{\partial(T, E)}. \quad (1.52)$$

Раскрывая первый якобиан в правой части (1.52) и учитывая, что в изотропном диэлектрике $D = \epsilon E$, имеем

$$c_E = T\epsilon \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_D \frac{1}{\epsilon} - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \left(\frac{\partial s}{\partial D} \right)_T \right]. \quad (1.53)$$

Используя выражение для дифференциала свободной энергии единицы объема

$$df = -sdT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E}d\mathbf{D},$$

убеждаемся в справедливости соотношения

$$\left(\frac{\partial s}{\partial D} \right)_T = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D. \quad (1.54)$$

Подставляя равенство (1.54) в выражение (1.53), получаем

$$c_E = c_D + \frac{T\epsilon}{4\pi} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D^2. \quad (1.55)$$

Теперь осталось вычислить производную

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{D}{\epsilon} \right) \right]_D = -\frac{D}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_D.$$

Подставляя это соотношение в (1.55), находим окончательно

$$c_E - c_D = \frac{TE^2}{4\pi\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_D^2.$$

Поскольку $\epsilon > 0$, то правая часть этого выражения всегда положительна при $T > 0$. Поэтому $c_E > c_D$.

13. Для единицы объема магнетика с постоянной плотностью найти разность $c_H - c_M$ между теплоемкостями однородного изотропного магнетика при постоянной напряженности магнитного поля H и магнитного момента M .

Решение. Задача решается аналогично предыдущей. Используя соотношения

$$c_H = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H, \quad c_M = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_M,$$

преобразуем выражение для c_H :

$$c_H = T \frac{\partial(s, H)}{\partial(T, H)} = T \frac{\partial(s, H)}{\partial(T, M)} \frac{\partial(T, M)}{\partial(T, H)} = T\chi \frac{\partial(s, H)}{\partial(T, M)},$$

поскольку магнитный момент M связан с напряженностью поля H соотношением $M = \chi H$. Раскрывая определитель, получаем

$$c_H = T\chi \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_M \frac{1}{\chi} - \left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \right] = c_M - T\chi \left(\frac{\partial s}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M. \quad (1.56)$$

Производную $(\partial s/\partial M)_T$ вычисляем с помощью соотношения, справедливого для изотропных магнетиков:

$$df_2 = -sdT \pm HdM.$$

Знак плюс относится к пара- и ферромагнетикам, где $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$; знак минус — к диамагнетикам, где \mathbf{M} и \mathbf{H} направлены в противоположные стороны. Отсюда имеем

$$\left[\frac{\partial s}{\partial M} \right]_T = \mp \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_M.$$

Подставляя это соотношение в (1.56), получаем

$$c_H = c_M \pm T\chi \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_M^2.$$

Поскольку для пара- и ферромагнетиков $\chi > 0$, а для диамагнетиков $\chi < 0$, то c_H во всех случаях больше c_M .

14. Найти выражение для плотности внутренней энергии u однородного изотропного диэлектрика.

Решение. В рассматриваемом случае $D = \epsilon E$ и выражение (1.11) записывается в виде

$$du = Tds + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi\epsilon} DdD.$$

Интегрировать непосредственно это равенство нельзя: диэлектрическая проницаемость ϵ не остается неизменной при фиксированных ρ и s , поскольку в ходе такого процесса изменяется температура системы. Но в общем случае $\epsilon = \epsilon(T)$. Поэтому исходить следует из выражения для дифференциала плотности свободной энергии f :

$$df = -sdt + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi\epsilon} DdD. \quad (1.57)$$

Интегрируя выражение (1.57) при постоянных T и ρ (диэлектрическая проницаемость ϵ в линейной электродинамике при этом остается постоянной), находим

$$f = f_0(T, \rho) + \frac{1}{8\pi\epsilon} D^2, \quad (1.58)$$

где $f_0(T, \rho)$ — плотность свободной энергии в отсутствие электрического поля. Учитывая, что $s = -(\partial f/\partial T)_{\rho, D}$, с помощью (1.58) получаем

$$s = - \left[\frac{\partial f_0(T, \rho)}{\partial T} \right]_{\rho} + \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]_{D, \rho} = s_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]_{\rho, D}. \quad (1.59)$$

Здесь $s_0(T, \rho)$ — плотность энтропии в отсутствие электрического поля. Теперь можно воспользоваться соотношением $u = f + Ts$. Учитывая, что $f_0 + Ts_0$ есть плотность внутренней энергии системы u_0 в отсутствие электрического поля, получаем

$$u = u_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\epsilon} \left[1 + \frac{T}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, D} \right].$$

Второе слагаемое в квадратных скобках дает существенный вклад в плотность энергии при сильной зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

15. В теории молекулярного рассеяния света фигурируют термодинамические производные от диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ на оптической частоте ω по энтропии и давлению: $(\partial \epsilon / \partial S)_\rho$, $(\partial \epsilon / \partial \rho)_S$. В линейной электродинамике значения этих производных берутся в предельном случае обращения в нуль электромагнитного поля волны. Однако зависимость $\epsilon(\omega)$ от энтропии S не может быть установлена экспериментально. На опыте может быть выявлена только зависимость от температуры. Выразить перечисленные производные через измеримые на опыте величины

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T.$$

Решение. Преобразуем производную $(\partial \epsilon / \partial S)_\rho$ с помощью метода якобианов, переходя к переменным T и ρ :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial S} \right)_\rho = \frac{\partial(\epsilon, \rho)}{\partial(S, \rho)} = \frac{\partial(\epsilon, \rho)}{\partial(T, \rho)} \frac{\partial(T, \rho)}{\partial(S, \rho)} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho \frac{T}{C_\rho}.$$

Производную $(\partial \epsilon / \partial \rho)_S$ можно выразить через скорость звука. Учитывая, что $u^2 = (\partial \rho / \partial \rho)_S$, имеем

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_S = \frac{\partial(\epsilon, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(\epsilon, S)}{\partial(\rho, S)} \frac{\partial(\rho, S)}{\partial(\rho, S)} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_S \frac{1}{u^2}. \quad (1.60)$$

Входящую в (1.60) производную $(\partial \epsilon / \partial \rho)_S$ можно преобразовать, переходя к переменным ρ и T :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_S = \frac{\partial(\epsilon, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(\epsilon, S)}{\partial(\rho, T)} \frac{\partial(\rho, T)}{\partial(\rho, S)}. \quad (1.61)$$

Раскрывая первый якобиан в правой части (1.61), имеем

$$\frac{\partial(\epsilon, S)}{\partial(\rho, T)} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\rho - \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho.$$

Подставляя это выражение в (1.61), находим

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_S = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_\rho \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\rho. \quad (1.62)$$

Поскольку масса системы M постоянна, то производную $(\partial T/\partial S)_\rho$ можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \frac{T}{Mc_V}, \quad (1.63)$$

где c_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Производную $(\partial S/\partial \rho)_T$ можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial(M/V)}\right)_T = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial(1/V)}{\partial S_T}\right)^{-1} = -\frac{V^2}{M} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{V^2}{M} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (1.64)$$

Подставляя соотношения (1.63) и (1.64) в (1.62), имеем

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{\rho^2 c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\rho. \quad (1.65)$$

Здесь учтено, что $\rho^2 = M^2/V^2$.

Теперь остается только подставить выражение (1.65) в формулу (1.60):

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S = \frac{1}{u^2} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{\rho^2 c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\rho \right].$$

16. Изменение внутренней энергии обратимого гальванического элемента в результате прохождения через него заряда e при изотермическом процессе дается выражением

$$U(T, e) = U(T) - e \omega(T),$$

где $\omega(T)$ — уменьшение энергии элемента при прохождении через него единичного заряда. Найти уравнение, связывающее электродвижущую силу источника \mathcal{E} и энергию ω .

Решение. Работа dR , совершаемая элементом при прохождении через него заряда de , равна

$$dR = \mathcal{E} de. \quad (1.66)$$

При малых токах джоулево тепло, пропорциональное квадрату силы тока, есть величина второго порядка малости. Поэтому процесс протекания тока в элементе можно считать термодинамически обратимым, если, конечно, изменение направления протекающего через элемент тока вызывает химические реакции, противоположные тем, которые происходят в элементе при нормальном направлении тока. Тогда при учете соотношения (1.66) фундаментальное равенство Гиббса можно записать в виде

$$dU = TdS - \mathcal{E} de. \quad (1.67)$$

Вычисляя производную $(\partial U/\partial e)_T$ с помощью заданного в условии задачи соотношения и с помощью (1.67), приходим к равенству

$$-w = T \left[\frac{\partial S}{\partial e} \right]_T - \varepsilon. \quad (1.68)$$

Входящую в (1.68) производную $(\partial S/\partial e)_T$ можно выразить с помощью формулы для дифференциала свободной энергии Гельмгольца F :

$$dF = -SdT - \varepsilon de. \quad (1.69)$$

Действительно, из (1.69) следует равенство

$$\left[\frac{\partial S}{\partial e} \right]_T = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right]_e. \quad (1.70)$$

Подставляя $(\partial S/\partial e)_T$ из (1.70) в равенство (1.68), приходим к уравнению, которое называется уравнением Гельмгольца:

$$\varepsilon - T \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right]_e = w. \quad (1.71)$$

Отметим, что в отсутствие теплообмена между гальваническим элементом и окружающей средой естественно было бы ожидать, что $\varepsilon = w$. Однако слагаемое $T(\partial \varepsilon/\partial T)_e$ в (1.71) описывает эффект, связанный с поглощением (или выделением) теплоты элементом из окружающей среды во время протекания электрического тока. Если, например, ЭДС элемента с повышением температуры увеличивается ($(\partial \varepsilon/\partial T)_e > 0$), то, согласно (1.71), гальванический элемент совершает работу не только за счет уменьшения внутренней энергии при химической реакции, но и за счет теплоты, получаемой из окружающей среды. Работая адиабатически, такой элемент будет охлаждаться.

17. Конденсатор, заполненный диэлектриком с проницаемостью ε , подсоединен к источнику питания с постоянной ЭДС. Как изменится теплоемкость единицы объема диэлектрика после отсоединения конденсатора от источника питания? Выразить начальную и конечную теплоемкости через диэлектрическую проницаемость. Изменением объема диэлектрика пренебречь.

Решение. При замкнутой цепи напряжение на конденсаторе неизменно и равно ЭДС источника. Следовательно, остается неизменной напряженность электрического поля между его обкладками. Поэтому в первом случае теплоемкость системы есть c_E . При разомкнутой цепи неизменным остается электрический заряд на обкладках конденсатора. Это соответствует не-

изменной индукции электрического поля. Итак, изменение теплоемкости системы есть $c_D - c_E$. Используя формулу (1.56), имеем

$$c_D - c_E = -\frac{TD^2}{4\pi\epsilon^3} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_{D,\rho}^2.$$

Для вычисления c_E и c_D удобно воспользоваться формулой (1.59). Поскольку $D^2/\epsilon^2 = E^2$, то для c_E немедленно имеем

$$c_E - c_0(T) + \frac{TD^2}{8\pi\epsilon^2} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_{D,\rho} \right]_{E,\rho}, \quad (1.72)$$

где $c_0(T)$ — теплоемкость незаряженного конденсатора.

Аналогично для c_D получаем

$$c_D = c_0(T) - \frac{D^2}{4\pi\epsilon^3} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_{D,\rho}^2 + \frac{TD^2}{8\pi\epsilon^2} \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial T^2} \right)_{D,\rho}. \quad (1.73)$$

Не представляет труда убедиться в том, что последние слагаемые в правых частях (1.72) и (1.73) одинаковы. Действительно, в рамках линейной электродинамики диэлектрическая проницаемость среды определяется ее равновесными свойствами в отсутствие электрического поля. Поэтому производные от диэлектрической проницаемости по температуре при постоянной индукции поля и при постоянной напряженности поля одинаковы и совпадают с производной по температуре в отсутствие поля. Составляя разность выражений (1.72) и (1.71), получаем приведенный выше результат для $c_D - c_E$.

18. В рамках термодинамики можно построить феноменологическую теорию релаксационных процессов. Основная идея заключается в превращении неравенства для энтропии $dS > \delta Q/T$, справедливого для необратимых процессов, в равенство путем добавления дополнительного слагаемого:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\psi d\xi}{T}, \quad (1.74)$$

где последний член в правой части связан с необратимыми процессами внутри системы. Теперь фундаментальное равенство Гиббса записывается в виде

$$dU = TdS - pdV - \psi d\xi, \quad (1.75)$$

причем при обратимых процессах $\psi = 0$. Предположив, что скорость изменения параметра ξ пропорциональна ψ :

$$\dot{\xi} = b\psi, \quad (1.76)$$

показать, что $b > 0$, и найти в линейном по возмущению приближении закон изменения параметра ξ при внезапном изменении давления и температуры в системе на δp и δT .

Решение. Поскольку энтропия системы при релаксации к равновесию может только возрастать, то, как видно из (1.74), $\psi \dot{\xi} > 0$. Умножив (1.76) почленно на ψ , видим, что $b > 0$, поскольку ψ вещественно.

В линейном по возмущению приближении для ψ справедливо равенство

$$\psi = \left[\frac{\partial \psi}{\partial p} \right]_{T, \xi} \delta p + \left[\frac{\partial \psi}{\partial T} \right]_{p, \xi} \delta T + \left[\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right]_{p, T} \delta \xi. \quad (1.77)$$

Используя (1.76) и (1.77), легко убедиться, что для обратимых процессов, когда $\dot{\xi} = 0$, для $\delta \xi^e$ — равновесного изменения параметра ξ — справедливо выражение

$$\delta \xi^e = - \frac{1}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{p, T}} \left[\left[\frac{\partial \psi}{\partial p} \right]_{T, \xi} \delta p + \left[\frac{\partial \psi}{\partial T} \right]_{p, \xi} \delta T \right]. \quad (1.78)$$

Теперь уравнение (1.76) принимает вид

$$\delta \dot{\xi} = - \frac{1}{\tau} \left[\delta \xi - \delta \xi^e \right], \quad (1.79)$$

где через τ обозначено $\tau^{-1} = -b \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{p, T}$.

Выражение для дифференциала термодинамического потенциала Φ , как следует из (1.75), имеет вид

$$d\Phi = V dp - S dT - \psi d\xi. \quad (1.80)$$

Отсюда видно, что

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right]_{p, T} = - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \right]_{p, T} < 0,$$

поскольку в состоянии равновесия Φ имеет минимум. Следовательно, $\tau > 0$.

Решение уравнения (1.79) при выбранных начальных условиях

$$\begin{aligned} \delta p &= 0, & \delta T &= 0 & \text{при } t < 0, \\ \delta p &= c_1, & \delta T &= c_2 & \text{при } t \geq 0 \end{aligned}$$

может быть записано следующим образом:

$$\delta \xi(t) = \delta \xi^e \left[1 - e^{-t/\tau} \right]. \quad (1.81)$$

Из (1.81) следует, что величина ξ релаксирует к равновесному значению с характерным временем τ .

19. Используя результаты предыдущей задачи, выяснить, как изменяются со временем изотермическая сжимаемость $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ и коэффициент теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ при внезапном изменении давления и температуры в системе.

Решение. Развитый в предыдущей задаче подход для описания эволюции во времени величины ξ подразумевает существование в системе по крайней мере двух сильно различающихся характерных временных масштабов изменения «медленных» и «быстрых» величин. Очевидно, что рассматриваемые в условии задачи параметры α и β_T , изменение которых определяется временем релаксации координаты, являются в этом смысле медленными величинами по сравнению с давлением и температурой, скорость изменения которых определяется временем релаксации импульса. Поэтому описание временной эволюции этих величин допустимо вести в рамках изложенной схемы.

Рассмотрим изменение объема δV системы. Аналогично (1.77) имеем

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi} \delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi} \delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p, T} \delta \xi, \quad (1.82)$$

где под ξ понимается некая медленная характеристика системы (например, это может быть концентрация одного из компонентов смеси реагирующих веществ). Используя выражение (1.81) для $\delta \xi$ и (1.78) для $\delta \xi^e$, получаем

$$\delta V = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi} - \frac{(\partial V / \partial \xi)_{p, T} (\partial \psi / \partial p)_{T, \xi}}{(\partial \psi / \partial \xi)_{p, T}} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \right] \delta p + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi} - \frac{(\partial V / \partial \xi)_{p, T} (\partial \psi / \partial T)_{p, \xi}}{(\partial \psi / \partial \xi)_{p, T}} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \right] \delta T. \quad (1.83)$$

Формула (1.83) позволяет написать явные выражения для зависящих от времени величин $\alpha(t)$ и $\beta_T(t)$. В частности, для $\alpha(t)$ имеем

$$\alpha(t) = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi} - \frac{(\partial V / \partial \xi)_{p, T} (\partial \psi / \partial T)_{p, \xi}}{(\partial \psi / \partial \xi)_{p, T}} \left[1 - e^{-t/\tau} \right] \right]. \quad (1.84)$$

Совершенно аналогично может быть написано и выражение для $\beta_T(t)$. При этом следует учесть, что в силу соотношения (1.80) справедливо равенство

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p, T} = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{T, \xi}$$

В результате для $\beta_T(t)$ получим

$$\beta_T(t) = -\frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi} - \frac{(\partial V / \partial \xi)_{p, T}^2}{(\partial \psi / \partial \xi)_{p, T}} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \right]. \quad (1.85)$$

Отметим, что второе слагаемое в квадратных скобках в (1.85), описывающее запаздывающую часть сжимаемости, положительно, так как термодинамический потенциал Φ в состоянии равновесия минимален. Нетрудно видеть, что этот результат находится в соответствии с принципом Ле Шателье. Обратим внимание на то, что к $\alpha(t)$ приведенные соображения неприменимы.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислить скорость звука в идеальном газе и газе Ван-дер-Ваальса, исходя из его термодинамического определения

$$u = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s}.$$

2. Газ продавливается через пористую перегородку таким образом, что давления по обе стороны перегородки постоянны и равны p_1 и p_2 соответственно (процесс Джоуля–Томсона). Показать, что для идеального газа температура в таком процессе не меняется.

Как будет меняться температура в газе Ван-дер-Ваальса?

3. Найти разность $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса.

2. РАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИКА КЛАССИЧЕСКИХ И КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

2.1. Статистические суммы

В равновесной статистической механике вычисляется статистическая сумма рассматриваемой системы в каком-либо ансамбле. Информация о свойствах системы извлекается из статистической суммы с помощью термодинамики. Наиболее широко используются два ансамбля — канонический и большой канонический.

В каноническом ансамбле статистическая сумма Q_N для квантовой системы из N частиц имеет вид

$$Q \equiv Q_N = \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad (2.1)$$

где $\beta = 1/(kT)$ — параметр распределения Гиббса, E_n — энергия системы в квантовом состоянии, задаваемом набором квантовых чисел n .

Для классической системы из N тождественных частиц статистическая сумма Q_N дается выражением

$$Q_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d\Gamma \exp(-\beta H(p, q)), \quad (2.2)$$

где $H(p, q)$ — функция Гамильтона системы, а интегрирование проводится по всему фазовому объему системы. Множитель $1/(2\pi\hbar)^{3N}$ связан с соотношением неопределенности Гейзенберга и имеет смысл элементарного объема в фазовом пространстве, при перемещении внутри которого изображающей систему точки не появляется нового микроскопического состояния. Множитель $1/N!$ связан с квантовой неразличимостью тождественных частиц. Он обеспечивает правильную зависимость термодинамических характеристик от числа частиц N в системе (см. задачу 1). Свободная энергия F связана со статистической суммой Q_N канонического ансамбля соотношением

$$F = -kT \ln Q. \quad (2.3)$$

В большом каноническом ансамбле статистическая сумма \mathcal{L} определяется выражением

$$\mathcal{L} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \exp[\beta(\mu N - E_{eN})], \quad (2.4)$$

где μ — химический потенциал, а E_{eN} — энергия системы из N частиц, находящейся в квантовом состоянии, задаваемом набором квантовых чисел n . Со статистической суммой \mathcal{L} связан термодинамический потенциал Ω :

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{L}. \quad (2.5)$$

Статистические суммы в разных ансамблях связаны между собой преобразованием Лапласа–Меллина. Например, плотность состояний $\rho(E)$, которая является статистической суммой в микроканоническом ансамбле, связана со статистической суммой Q_N соотношением, следующим непосредственно из (2.1):

$$Q = \int_0^{\infty} \rho(E) \exp(-\beta E) dE. \quad (2.6)$$

Теперь очевидно, что

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Q(\beta) \exp(\beta E) d\beta. \quad (2.7)$$

Далее формулу (2.4) можно записать в виде

$$\mathcal{L} = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) Q_N. \quad (2.8)$$

Соотношение (2.8) можно рассматривать как дискретное преобразование Лапласа.

При решении задач следует избегать непосредственного вычисления искомой средней характеристики системы путем усреднения ее микроскопического аналога. Необходимо помнить, что вся информация о макроскопических свойствах системы содержится в ее статистической сумме, и извлекать ее из выражений (2.3) и (2.5) следует методами термодинамики.

Для некоторых макроскопических характеристик можно записать формулы, непосредственно выражающие их через соответствующие статистические суммы. В частности, для внутренней энергии U справедливо выражение

$$U = \langle E \rangle = - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \right]_V \equiv E. \quad (2.9)$$

Для среднего числа частиц $\langle N \rangle$ в большом каноническом ансамбле имеем

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{L} \right]_{V, \beta}. \quad (2.10)$$

2.2. Функция распределения

В каноническом ансамбле квантовая функция распределения (оператор плотности) определяется соотношением

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Q} \exp\left[-\frac{\hat{H}}{kT}\right], \quad (2.11)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона системы, а Q — ее статистическая сумма: $Q = \text{Sp} \exp(-\hat{H}/kT)$. Среднее значение физической величины \hat{A} дается формулой

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad (\text{Sp}\hat{\rho} = 1). \quad (2.12)$$

Часто функция распределения задается в каком-либо конкретном представлении. Например, в энергетическом представлении соотношения (2.11) и (2.12) принимают вид

$$\omega_n = \frac{1}{Q} \exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right], \quad (2.13)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_n A(E_n) \exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right], \quad (2.14)$$

где $A(E_n)$ — диагональный матричный элемент оператора \hat{A} в энергетическом представлении. Классические аналоги формул (2.13) и (2.14) записываются следующим образом:

$$\omega(E) = \frac{1}{Q} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right], \quad (2.15)$$

$$\langle A \rangle = \int dE \rho(E) \omega(E) A(E), \quad (2.16)$$

где $\rho(E)$ — плотность состояний в энергетическом представлении.

В классических системах часто используются функции распределения по координатам и импульсам. Написав для функции Гамильтона выражение

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}),$$

где потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$ зависит только от координат частиц, можно представить распределение (2.11) в виде

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{3N} n(\mathbf{r}) \prod_{i=1}^N f(\mathbf{p}_i).$$

Здесь функция распределения по координатам

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right],$$

а Z — конфигурационный интеграл:

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r} \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right].$$

Одночастичная функция распределения τ по импульсам определена равенством

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k T}\right].$$

Функция $f(\mathbf{p})$ распадается на произведение трех функций:

$$f(\mathbf{p}) = f(p_x) f(p_y) f(p_z), \quad f(p_x) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{1/2}} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2m k T}\right].$$

С помощью введенных функций средние значения физических величин, зависящих только от координат или только от импульсов, даются формулами

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

$$\langle B \rangle = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) B(\mathbf{p}). \quad (2.18)$$

Интеграл в (2.17) вычисляется по координатам всех частиц системы. Интегрирование по \mathbf{p} в (2.18) проводится по импульсной переменной одной частицы.

Если под U понимается только энергия взаимодействия частиц системы с внешним полем

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i),$$

то функция $n(\mathbf{r})$ аналогично функции распределения по импульсам распадается на произведение функций распределения отдельных частиц:

$$n(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N n(\mathbf{r}_i),$$

нормированных условием

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = 1.$$

При этом интеграл по \mathbf{r} в (2.17) распадается на произведение интегралов по координатам каждой частицы системы.

Использование функций распределения бывает удобным, когда требуется найти среднее значение микроскопической величины, которая не является термодинамической переменной.

ЗАДАЧИ

1. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость классического идеального одноатомного газа, рассматривая его статистическую сумму в каноническом ансамбле.

Решение. Функция Гамильтона для одноатомного идеального газа из N частиц имеет вид

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}.$$

Интеграл по фазовому объему системы распадается на произведение интегралов по пространственным и импульсным переменным. Интеграл по координатам каждой частицы дает объем V системы. Интеграл по импульсам распадается на произведение $3N$ интегралов гауссова вида

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\pi/\alpha}.$$

Поэтому выражение для статистической суммы Q_N принимает вид

$$Q_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Свободная энергия F системы определяется соотношением (2.3). Используя формулу Стирлинга

$$\ln N! = N \ln \frac{N}{e},$$

находим

$$F = -kTN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right].$$

В константу объединены члены, не зависящие от N , V и T . Теперь с помощью термодинамического соотношения

$$dF = -SdT - pdV$$

находим

$$p = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T = kTN \frac{1}{V/N} \frac{1}{N} = \frac{kTN}{V},$$

$$S = - \left[\frac{\partial F}{\partial T} \right]_V = kN \left[\frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \text{const} \right] + \frac{3}{2} kN.$$

Теплоемкость можно найти по формуле

$$C_V = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V = \frac{3}{2} kN.$$

Внутренняя энергия U может быть найдена с помощью любого из соотношений

$$U = F + TS = F - T \left[\frac{\partial F}{\partial T} \right]_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V = \frac{3}{2} NkT$$

или непосредственно с помощью формулы (2.9).

2. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость для ультрарелятивистского газа с законом дисперсии

$\varepsilon(\mathbf{p}) = c|\mathbf{p}|$, где c — скорость света, рассматривая его статистическую сумму в каноническом ансамбле.

Решение. Поскольку функция Гамильтона H системы складывается из энергий отдельных частиц $\varepsilon(\mathbf{p})$, то выражение (2.2) для статистической суммы можно сразу записать в виде

$$Q = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left[-\frac{c|\mathbf{p}|}{kT}\right] \right]^N.$$

Переходя в интеграле по импульсам к сферической системе координат, получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left[-\frac{c|\mathbf{p}|}{kT}\right] = 4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 \exp\left[-\frac{cp}{kT}\right].$$

Получившийся интеграл можно вычислить двукратным интегрированием по частям или с использованием интегрального представления для Γ -функции

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{z-1}, \quad \operatorname{Re} z > 0.$$

В результате находим

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} \cdot 8\pi \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \right]^N. \quad (2.19)$$

Свободная энергия F , определяемая с помощью (2.19), равна

$$F = -NkT \left[\ln \frac{V}{N} + 3 \ln T + \text{const} \right].$$

Внутренняя энергия U дается формулой

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial F}{\partial T} \right]_V = 3NkT$$

или вычисляется с помощью формулы (2.9). Отсюда для C имеем

$$C_V = 3Nk.$$

Уравнение состояния имеет такой же вид, как и для классического нерелятивистского газа:

$$p = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T = \frac{NkT}{V}.$$

3. Найти внутреннюю и свободную энергии и теплоемкость C_V при постоянном объеме столба одноатомного идеального газа из N молекул в трубе высотой h_0 и площадью сечения S , находящегося в однородном поле тяжести напряженностью g . Определить C_V в предельных случаях $mgh_0/(kT) \ll 1$ и $mgh_0/(kT) \gg 1$.

Решение. В рассматриваемом случае функция Гамильтона имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N mgz_i, \quad (2.20)$$

где z_i — высота, на которой находится i -я молекула газа. При таком виде функции Гамильтона формула (2.2) содержит произведение интегралов по динамическим переменным каждой частицы. Поэтому

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[\int_S dx dy \int_0^{h_0} \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT}\right] \right]^N. \quad (2.21)$$

Интегралы в (2.21) легко вычисляются. В результате имеем

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} S^N \left[1 - \exp\left[-\frac{mgh_0}{kT}\right] \right]^N \left(\frac{kT}{mg}\right)^N (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (2.22)$$

Выражение для свободной энергии получается с помощью (2.22) и имеет вид

$$F = -kT \ln Q = -NkT \left[\ln \frac{1 - \exp(-mgh_0/kT)}{N} + \frac{5}{2} \ln T + \text{const} \right]. \quad (2.23)$$

В константу объединены члены, не зависящие от N , T и h_0 .

Внутренняя энергия U равна

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial F}{\partial T} \right]_V = \frac{5}{2} NkT - \frac{Nmg h_0}{\exp(mgh_0/kT) - 1}. \quad (2.24)$$

Теплоемкость C_V в данном случае удобно найти с помощью выражения для внутренней энергии (2.24):

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{h_0} = \frac{5}{2} Nk - \frac{N(mgh_0/kT)^2 \exp(mgh_0/kT)}{[\exp(mgh_0/kT) - 1]^2 k}. \quad (2.25)$$

С помощью соотношения (2.25) определяем C_V в указанных в условии задачи предельных случаях:

$$\text{при } mgh_0/(kT) \ll 1 \quad C_V = \frac{3}{2} Nk,$$

$$\text{при } mgh_0/(kT) \gg 1 \quad C_V = \frac{5}{2} Nk.$$

Интересно отметить, что предельные значения C_V можно определить, не вычисляя статистической суммы. При $mgh_0/(kT) \ll 1$ поле тяжести не влияет на движение частиц системы, которая может рассматриваться как идеальный газ в отсутствие поля тяжести. При $mgh_0/(kT) \gg 1$ для ответа на поставленный

вопрос можно воспользоваться теоремой вириала:

$$2\langle E_k \rangle = n\langle E_n \rangle,$$

где n — показатель однородности потенциальной энергии как функции координат. В рассматриваемом случае потенциальная энергия представляет собой однородную функцию первого порядка координаты z . Тогда

$$2\langle E_k \rangle_z = \langle E_n \rangle_z, \quad \langle E_n \rangle = \langle E_n \rangle_z = 2 \frac{kTN}{2} = NkT.$$

Поэтому

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} [\langle E_k \rangle + \langle E_n \rangle] = \frac{5}{2}Nk.$$

Кстати, почему не следует использовать теорему вириала при $mgh_0/(kT) \ll 1$?

4. Вычислить электрический дипольный момент идеального газа, состоящего из линейных молекул с неизменным дипольным моментом \mathbf{b} , при помещении его в однородное электрическое поле напряженностью \mathcal{E} .

Решение. Функция Гамильтона рассматриваемой системы имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{M}) - \sum_{i=1}^N (\mathbf{b}_i \cdot \mathcal{E}_i).$$

Здесь первое слагаемое в правой части соответствует поступательному движению молекул, а $\varepsilon_i(\mathbf{M})$ — классическое выражение для кинетической энергии вращения как функции момента вращения \mathbf{M} . Последнее слагаемое описывает потенциальную энергию дипольных молекул в электрическом поле.

Выражение для статистической суммы имеет вид

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\int d\mathbf{p} d\mathbf{r} \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT}\right] \int d\mathbf{M} d\tau_{\text{вр}} \exp\left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{M})}{kT} + \frac{b\mathcal{E}\cos\theta}{kT}\right] \right]^N.$$

Здесь θ — угол между \mathbf{b} и \mathcal{E} . Интегрирование по $\tau_{\text{вр}}$ означает интегрирование по угловым переменным. В последнем интеграле удобно перейти к сферической системе координат, выбрав полярную ось по направлению электрического поля \mathcal{E} .

Поскольку электрический момент определяется производной от свободной энергии по напряженности поля

$$\mathbf{P} = - \left[\frac{\partial F}{\partial \mathbf{E}} \right]_{T, V}, \quad (2.26)$$

а $F = -kT \ln Q$, то для определения \mathbf{P} достаточно вычислить в явном виде только интеграл по углу θ .

Итак, выражение для Q достаточно представить в виде

$$Q = a \left[\int_0^\pi \sin\theta \exp(b\varepsilon \cos\theta/kT) d\theta \right]^N, \quad (2.27)$$

где a — коэффициент, не зависящий от напряженности электрического поля $\vec{\mathcal{E}}$. Интеграл в (2.27) легко вычисляется и дает

$$Q = a \left(\frac{2kT}{b\varepsilon} \right)^N \left[\operatorname{sh} \left(\frac{b\varepsilon}{kT} \right) \right]^N. \quad (2.28)$$

Теперь для свободной энергии справедливо выражение

$$F = F_0 - NkT \left[\ln \frac{kT}{b\varepsilon} + \ln \left[\operatorname{sh} \left(\frac{b\varepsilon}{kT} \right) \right] \right]. \quad (2.29)$$

С помощью (2.29) соотношение (2.26) дает

$$P = Nb \left[\operatorname{cth} \frac{b\varepsilon}{kT} - \frac{kT}{b\varepsilon} \right].$$

Полученное выражение называется формулой Ланжевена.

5. Доказать, что классическая система не может обладать магнитными свойствами (теорема Бора–ван Левен).

Решение. При наличии магнитного поля, индукция \mathbf{B} которого определяется формулой $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$, где \mathbf{A} — векторный потенциал, функция Гамильтона имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 + U,$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия частиц системы. Записав выражение для статистической суммы в виде

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \exp \left[- \frac{H}{kT} \right],$$

убеждаемся, что интеграл по фазовому пространству системы можно записать следующим образом:

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dq \exp \left[- \frac{U}{kT} \right] \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left\{ - \frac{1}{2mkT} \sum_i^N \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 \right\}.$$

Теперь видно, что благодаря бесконечным пределам в интегралах по импульсам можно сделать замену переменной

$$\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{p}'_i.$$

В результате Q оказывается не зависящей от векторного потенциала \mathbf{A} . Следовательно, статистическая сумма Q имеет такой же вид, как и в отсутствие внешнего магнитного поля. Но это и означает, что классическая система не проявляет магнитных свойств.

6. Вычислить классическую и квантовую статистические суммы системы из N одинаковых одномерных невзаимодействующих осцилляторов с собственной частотой ω . Найти внутреннюю энергию и теплоемкость такой системы.

Решение. Функция Гамильтона H одномерного классического осциллятора имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Поэтому классическая статистическая сумма одного осциллятора записывается следующим образом:

$$Q_{\text{кл}} = \frac{1}{h} \int dp dx \exp\left[-\frac{H}{kT}\right] = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT}\right] \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}\right].$$

Интегралы легко вычисляются и в результате находим

$$Q_{\text{кл}} = kT/(\hbar\omega), \quad \text{где } \hbar = h/2\pi. \quad (2.30)$$

Для квантового осциллятора статистическая сумма дается формулой

$$Q_{\text{кв}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar\omega(n+1/2)}{kT}\right].$$

Это выражение представляет собой бесконечную убывающую геометрическую прогрессию со знаменателем $\exp(-\hbar\omega/kT)$. Поэтому

$$Q_{\text{кв}} = \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right] \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} = \frac{1}{2\text{sh}(\hbar\omega/2kT)}. \quad (2.31)$$

Отметим, что при $\hbar\omega/(kT) \ll 1$ гиперболический синус можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения: $\text{sh } x \approx x$. Тогда формула (1.31) переходит в классическое выражение для статистической суммы (2.30).

Очевидно, что статистическая сумма системы из N независимых одинаковых осцилляторов связана со статистической суммой одного осциллятора соотношением

$$Q_N = Q^N = \left[2\text{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right]^{-N}. \quad (2.32)$$

Внутреннюю энергию системы U можно найти с помощью формулы

$$U = -\frac{\partial}{\partial(1/kT)} \ln Q_N.$$

Дифференцируя соотношение (2.32), находим

$$U = N \frac{\partial}{\partial(1/kT)} \ln \left[\text{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right] = N \left[\text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right] \cdot \frac{\hbar\omega}{2} = N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right]. \quad (2.33)$$

В классическом пределе $\hbar\omega/(kT) \ll 1$ отсюда получаем

$$U_{\text{кл}} = NkT. \quad (2.34)$$

Теплоемкость системы можно найти, дифференцируя по температуре выражение для внутренней энергии (2.33):

$$C = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{N, \omega} = Nk \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2.$$

В классическом пределе $\hbar\omega/(kT) \ll 1$ отсюда находим $C = Nk$, что совпадает с результатом, полученным непосредственно с помощью (2.34).

7. Пользуясь соотношением (2.7), получить выражение для плотности состояний $\rho(E)$:

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - E_i). \quad (2.35)$$

Решение. Подставим в формулу (2.7) выражение (2.1) для статистической суммы $Q = \sum_l \exp(-\beta E_l)$:

$$\rho(E) = \sum_l \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \exp[\beta(E - E_l)] d\beta.$$

Совершаем замену переменной $\beta = ix$:

$$\rho(E) = \sum_l \frac{1}{2\pi} \int_{-i\sigma - \infty}^{-i\sigma + \infty} \exp[ix(E - E_l)] dx.$$

Учитывая, что подынтегральная функция не имеет особенностей в нижней полуплоскости комплексной переменной x , и используя интегральное представление для δ -функции, приходим к выражению (2.35) для $\rho(E)$.

8. Вычислить плотность состояний для нерелятивистского одноатомного ферми-бозе-газа с законом дисперсии $\epsilon = p^2/(2m)$.

Решение. Воспользуемся соотношением (2.35) предыдущей задачи:

$$\rho(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i).$$

Квантовые числа, характеризующие состояние частицы в рассматриваемом случае, — это проекции импульса p_x, p_y, p_z и спиновое квантовое число σ :

$$\rho(\epsilon) = \sum_{p_x, p_y, p_z, \sigma} \delta\left[\epsilon - \frac{p^2}{2m}\right]. \quad (2.36)$$

Суммирование по σ дает множитель $g = 2s + 1$, где s — значение спина. Например, для электронов $s = 1/2$ и $g = 2$. Суммирование по проекциям импульсов можно заменить интегрированием по

правилу

$$\sum_{p_x} = \frac{L_x}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x,$$

где L_x — линейный размер системы по оси x . Переходя теперь в (2.36) к сферической системе координат и выполняя интегрирование по углам, находим

$$\rho(\varepsilon) = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \delta\left[\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right], \quad V = L_x L_y L_z.$$

Совершая замену переменной $p^2/(2m) = \varepsilon$, имеем

$$\rho(\varepsilon) = g \frac{Vm^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}. \quad (2.37)$$

9. Вычислить плотность состояний для нерелятивистского электронного газа в квантующем магнитном поле \mathbf{B} , пренебрегая спиновым расщеплением энергетических уровней.

Решение. Закон дисперсии в указанном приближении при условии, что магнитное поле направлено вдоль оси z , имеет вид

$$\varepsilon_{n,p_z,\sigma} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left[n + \frac{1}{2}\right],$$

где $\omega_c = eB/(mc)$ — циклотронная частота, $n = 0, 1, 2, \dots$ — номер осциллятора Ландау. Энергетический спектр электрона вырожден по квантовому числу p_y , характеризующему положения центра осциллятора Ландау:

$$x_c = p_y / (m\omega_c).$$

Используя обычное выражение для плотности состояний (2.35), имеем

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\sigma, n, p_z, p_y} \delta\left[\frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left[n + \frac{1}{2}\right] - \varepsilon\right]. \quad (2.38)$$

Суммирование по спиновой переменной дает множитель 2. Переходя от суммирования по p_z и p_y к интегрированию, следует аккуратно выбрать пределы интегрирования. Очевидно, что интеграл по p_z берется в бесконечных пределах. При рассмотрении объемных свойств пространственно однородной системы естественно предположить, что центр осциллятора Ландау лежит внутри образца:

$$0 \leq x_c \leq L_x,$$

где L_x — линейный размер системы вдоль оси x . Это приводит к условию, накладываемому на p_y :

$$0 \leq p_y \leq m\omega_c L_x.$$

Итак, для $\rho(\varepsilon)$ с помощью (2.38) имеем

$$\rho(\varepsilon) = 2 \frac{L_z}{2\pi\hbar} \frac{L_y}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_0^{m\omega_c L_x} dp_y \delta\left[\varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)\right].$$

Интеграл по p_y вычисляется элементарно. Так как подынтегральное выражение есть четная функция p_z , то

$$\rho(\varepsilon) = 2 \frac{V m \omega_c}{(2\pi\hbar)^2} \cdot 2 \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dp_z \delta\left[\varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)\right],$$

где $V = L_x L_y L_z$. В интеграле по p_z удобно сделать замену переменной $p_z^2/(2m) = x$.

В результате получим

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V m^{3/2} \omega_c}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^2} \sum_n \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_c (n + 1/2)}}. \quad (2.39)$$

В этой формуле суммирование проводится по таким значениям $n = 0, 1, 2, \dots$, при которых под корнем стоит неотрицательное число.

Легко убедиться, что выражение (2.39) переходит в формулу для плотности состояний в отсутствие магнитного поля при $\omega_c \rightarrow 0$. Действительно, при $\omega_c \rightarrow 0$ суммирование по n в (2.39) заменяется интегрированием

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V m^{3/2} \omega_c}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^2} \int_0^{\varepsilon/(\hbar\omega_c)+1/2} \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_c (x + 1/2)}}.$$

Элементарное вычисление этого интеграла приводит к формуле (2.37) задачи 8.

10. Определить среднее число столкновений молекул одноатомного максвелловского газа с единичной площадью поверхности сосуда, в котором он находится, в единицу времени.

Решение. Пусть ось x перпендикулярна поверхности стенки, с которой рассматривается столкновение молекул газа. Рассмотрим молекулы, проекции импульса которых на ось x лежат в интервале $p_x, p_x + dp_x$. Очевидно, что в единицу времени столкнутся со стенкой те из молекул, скорости которых

v_x направлены к стенке и которые успевают достичь стенки за единицу времени. Очевидно, что число таких молекул равно

$$dv = n \frac{(p_x/m) \exp(-p_x^2/2mkT) dp_x}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y dp_z \exp\left[-\frac{p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right], \quad (2.40)$$

где n — средняя концентрация молекул. Действительно, в равновесном газе отсутствуют выделенные направления, поэтому движение молекул в направлении, перпендикулярном оси x , не влияет на столкновения молекул со стенкой, которые определяются только движением вдоль оси x .

Чтобы найти полное число столкновений в единицу времени, следует проинтегрировать выражение (2.40) по p_x в пределах от 0 до ∞ :

$$v = \int dv = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^{\infty} dp_x \frac{p_x}{m} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] \int_{-\infty}^{\infty} dp_y dp_z \exp\left[-\frac{p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right]. \quad (2.41)$$

Выполняя интегрирование, находим

$$v = (1/4)n\bar{v}, \quad (2.42)$$

где \bar{v} — среднее значение модуля скорости в равновесном газе:

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)}. \quad (2.43)$$

11. Определить среднюю энергию молекул максвелловского газа в веерообразном пучке, который выходит через небольшое отверстие в стенке сосуда в вакуум, и среднее значение косинуса угла между направлением скорости вылетающих молекул и нормалью к стенке сосуда.

Решение. Среднюю энергию $\langle \epsilon \rangle$ молекул в пучке можно найти, поделив выносимую пучком в единицу времени энергию E на число вылетающих молекул, равное, очевидно, v . Подсчитать значение E можно, сообразив, что по формуле (2.41) предыдущей задачи определяется именно число вылетающих частиц. Если умножить подынтегральное выражение на $p^2/(2m)$, то эта формула будет подсчитывать уже выносимую пучком энергию:

$$E = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^{\infty} dp_x \frac{p_x}{m} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] \int_{-\infty}^{\infty} dp_y dp_z \exp\left[-\frac{p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right] \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (2.44)$$

Интегрирование в (2.44) проще всего выполнить, перейдя к сферической системе координат в пространстве импульсов,

направив полярную ось вдоль x . Тогда

$$E = \frac{n}{2m^2(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta \int_0^{\infty} dp p^5 \exp\left[-\frac{p^2}{2mkT}\right]. \quad (2.45)$$

Интеграл по модулю импульса вычисляется с помощью интегрального представления Γ -функции. В результате получаем

$$E = 2kTv,$$

где v определяется формулами (2.42) и (2.43) предыдущей задачи. Поэтому

$$\langle \varepsilon \rangle = E/v = 2kT.$$

Доля «быстрых» частиц в пучке выше, чем в равновесном газе.

Аналогично можно получить ответ и на второй вопрос в условии задачи. Для этого нужно в выражении (2.41) предыдущей задачи перейти к сферической системе координат с полярной осью вдоль x и умножить подынтегральное выражение на $\cos\theta$. Полученное значение интеграла следует разделить на v . После несложных преобразований найдем

$$\langle \cos\theta \rangle = 2/3.$$

Отметим, что приведенное решение имеет смысл только в том случае, когда выходящий пучок не нарушает теплового равновесия газа в сосуде, т.е. когда число вылетающих молекул много меньше полного числа частиц в сосуде.

12. Определить среднее значение высоты молекул одноатомного идеального газа, рассмотренного в задаче 3.

Решение. Поскольку координата молекулы z не является термодинамической переменной, то ее среднее значение удобно находить с помощью функции распределения. Выражение для функции Гамильтона системы имеет вид (2.20), поэтому функция распределения по координатам распадается на произведение функций распределения отдельных молекул. В результате для среднего значения координаты z оказывается справедливым выражение

$$\langle z \rangle = \int_0^{h_0} dz z \exp(-mgz/kT) \left[\int_0^{h_0} dz \exp(-mgz/kT) \right]^{-1}. \quad (2.46)$$

Элементарное вычисление интегралов, входящих в выражение (2.46), приводит к формуле

$$\langle z \rangle = \frac{kT}{mg} - \frac{h_0}{\exp(mgh_0/kT) - 1}.$$

Легко убедиться, что полученное выражение дает правильные результаты в рассмотренных в задаче 3 предельных случаях:

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &\rightarrow h_0/2 && \text{при } mgh_0/(kT) \ll 1, \\ \langle z \rangle &\rightarrow 0 && \text{при } mgh_0/(kT) \gg 1. \end{aligned}$$

13. Показать, что в координатном представлении оператор плотности $\hat{\rho}$ для системы с гамильтонианом $H(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ может быть записан в виде

$$\langle \mathbf{r}_1 | \exp \left[-\beta H \left[\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \right] | \mathbf{r}_2 \rangle = \exp \left[-\beta H \left[\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \right] \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (2.47)$$

Решение. Будем исходить из выражения для оператора плотности в координатном представлении

$$\langle \mathbf{r}_1 | \exp \left[-\beta H \left[\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \right] | \mathbf{r}_2 \rangle = \sum_n \exp(-\beta E_n) \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2), \quad (2.48)$$

где собственные функции $\psi_n(\mathbf{r})$ и собственные значения оператора энергии E_n определяются уравнением Шредингера для стационарных состояний

$$H \left[\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}). \quad (2.49)$$

Используя понятие функции от оператора $\varphi(\hat{A})$ как оператора, у которого собственные функции ψ_n совпадают с собственными функциями оператора \hat{A} , а собственные значения φ_n равны значениям функции $\varphi(A_n)$ от собственных значений A_n оператора \hat{A} , имеем

$$\exp \left[-\beta H \left[\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \exp(-\beta E_n) \psi_n(\mathbf{r}). \quad (2.50)$$

С помощью (2.50) выражение (2.48) можно переписать в виде

$$\langle \mathbf{r}_1 | \exp \left[-\beta H \left[\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \right] | \mathbf{r}_2 \rangle = \exp \left[-\beta H \left[\mathbf{r}_1, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \right] \right] \sum_n \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2).$$

Используя свойство полноты системы собственных функций оператора H

$$\sum_n \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2),$$

приходим к формуле (2.47).

Обратим внимание на то, что формула (2.47) определяет ненормированный оператор плотности.

14. Построить оператор плотности одномерного гармонического осциллятора в координатном представлении.

Решение. Как и в предыдущей задаче, будем рассматривать ненормированный оператор плотности. Аналогично (2.48)

имеем

$$\langle x_1 | \exp(-\beta H(x)) | x_2 \rangle = \sum_n \exp(-\beta E_n) \psi_n(x_1) \psi_n(x_2). \quad (2.51)$$

Для гармонического осциллятора собственные функции $\psi_n(x)$ и значения энергии E_n даются формулами

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} \exp\left[-\frac{q^2}{2}\right] H_n(q), \quad E_n = \hbar\omega\left[n + \frac{1}{2}\right], \quad (2.52)$$

где $H_n(q)$ — полиномы Эрмита, $q = (m\omega/\hbar)^{1/2}x$, $n = 0, 1, 2, \dots$,

$$H_n(q) = (-1)^n \exp q^2 \left[\frac{d}{dq}\right]^n \exp(-q^2). \quad (2.53)$$

Для вычисления по формуле (2.51) удобно воспользоваться интегральным представлением полиномов Эрмита

$$H_n(q) = \pi^{-1/2} e^{q^2} \int_{-\infty}^{\infty} du (-2iu)^n \exp(-u^2 + 2iqu). \quad (2.54)$$

Теперь соотношение (2.51) переписывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle x_1 | \exp(-\beta H(x)) | x_2 \rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi} \exp\left[\frac{q_1^2 + q_2^2}{2}\right] \int_{-\infty}^{\infty} du dv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv)^n}{n!} \times \\ &\times \exp\left[-\beta\hbar\omega\left[n + \frac{1}{2}\right] - u^2 + 2iq_1u - v^2 + 2iq_2v\right]. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Под знаком суммы по n в (2.55) стоят слагаемые, соответствующие разложению $\exp[-2uv\exp(-\beta\hbar\omega)]$ в ряд Тейлора. Поэтому выражение (2.55) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \langle x_1 | \exp(-\beta H(x)) | x_2 \rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi} \exp\frac{q_1^2 + q_2^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} du dv \exp\left[-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right] \times \\ &\times \exp\left[-u^2 + 2iq_1u - v^2 + 2iq_2v - 2uv \exp(-\beta\hbar\omega)\right]. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Для вычисления интегралов в (2.56) можно воспользоваться формулой

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots dx_n \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n a_{ik} x_i x_k + i \sum_{l=1}^n b_l x_l\right] &= \\ &= \frac{(2\pi)^{n/2}}{|a_{ik}|^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{j,l=1}^n (a_{jl})^{-1} b_j b_l\right], \end{aligned}$$

где $|a_{ik}|$ — определитель матрицы (a_{ik}) , а $(a_{ik})^{-1}$ — обратная матрица. В рассматриваемом случае

$$|a_{ik}| = 4[1 - \exp(-2\beta\hbar\omega)], \quad (a_{ik}) = 2 \begin{bmatrix} 1 & \exp(-\beta\hbar\omega) \\ \exp(-\beta\hbar\omega) & 1 \end{bmatrix},$$

а обратная матрица

$$(a_{ik})^{-1} = \frac{1}{2[1-\exp(-2\beta\hbar\omega)]} \begin{pmatrix} 1 & -\exp(-\beta\hbar\omega) \\ -\exp(-\beta\hbar\omega) & 1 \end{pmatrix}.$$

Теперь получаем

$$\begin{aligned} \langle x_1 | \exp(-\beta H(x)) | x_2 \rangle &= \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right]^{1/2} \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{[1-\exp(-2\beta\hbar\omega)]^{1/2}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{q_1^2 + q_2^2}{2} - \frac{1}{1-\exp(-2\beta\hbar\omega)} [q_1^2 - 2q_1q_2 \exp(-\beta\hbar\omega) + q_2^2] \right\}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Используя соотношения

$$\operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega}{2} = \frac{\operatorname{ch}(\beta\hbar\omega) - 1}{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)} = \frac{\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)}{1 + \operatorname{ch}(\beta\hbar\omega)},$$

можно привести (2.57) к виду

$$\begin{aligned} \langle x_1 | \exp(-\beta H(x)) | x_2 \rangle &= \left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)} \right]^{1/2} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{m\omega}{4\hbar} \left[(x_1 + x_2)^2 \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega}{2} + (x_1 - x_2)^2 \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Не представляет труда вычислить нормированный оператор плотности. Полагая в (2.58) $x_1 = x_2$, находим

$$\operatorname{Sp} \exp(-\beta H) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x | \exp(-\beta H) | x \rangle = \left[2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega) \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right]^{-1/2}.$$

В результате получаем

$$\begin{aligned} \rho(x_1, x_2) &= \frac{\langle x_1 | \exp(-\beta H(x)) | x_2 \rangle}{\operatorname{Sp} \exp(-\beta H)} = \\ &= \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m\omega}{4\hbar} \left[(x_1 + x_2)^2 \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega}{2} + (x_1 - x_2)^2 \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right] \right\}. \end{aligned}$$

15. Спиновый гамильтониан электрона в магнитном поле

$$\hat{H} = -\mu \hat{\sigma} \underline{\mathbf{B}}, \quad (2.59)$$

где μ — магнетон Бора, $\hat{\sigma}$ — спиновый оператор Паули, \mathbf{B} — индукция магнитного поля. Считая ось z направленной вдоль магнитного поля, найти среднее значение σ_z в ансамбле с фиксированной температурой.

Решение. При указанном направлении магнитного поля гамильтониан (2.59) переписывается так:

$$H = -\mu B \hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Используя понятие функции от оператора, запишем $\exp(-\beta \hat{H})$ в виде

$$\exp(-\beta H) = \begin{pmatrix} \exp(\beta\mu B) & 0 \\ 0 & \exp(-\beta\mu B) \end{pmatrix}.$$

Видно, что нормированный оператор плотности можно записать:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2\text{ch}(\beta\mu B)} \begin{pmatrix} \exp(\beta\mu) & 0 \\ 0 & \exp(-\beta\mu B) \end{pmatrix}.$$

Теперь для среднего значения $\hat{\sigma}_z$ имеем

$$\langle \hat{\sigma}_z \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{\sigma}_z) = \text{th}(\beta\mu B).$$

Ответ можно получить, не находя явного выражения для оператора плотности. Поскольку $\hat{\sigma}_z^2 = I$, то справедливо равенство

$$\begin{aligned} \exp(\beta\mu B\hat{\sigma}_z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\beta\mu B\hat{\sigma}_z)^n = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} (\beta\mu B)^{2k} I + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} (\beta\mu B)^{2k+1} \hat{\sigma}_z. \end{aligned} \quad (2.60)$$

В правой части выражения (2.60) стоят разложения в ряды Тейлора гиперболических синуса и косинуса:

$$\exp(\beta\mu B\hat{\sigma}_z) = \text{ch}(\beta\mu B) \cdot I + \text{sh}(\beta\mu B) \cdot \hat{\sigma}_z.$$

Теперь легко видеть, что

$$\text{Sp} \exp(\beta\mu B\hat{\sigma}_z) = 2\text{ch}(\beta\mu B), \quad \text{Sp} [\hat{\sigma}_z \exp(\beta\mu B\hat{\sigma}_z)] = 2\text{sh}(\beta\mu B).$$

Из последних выражений следует, что

$$\langle \hat{\sigma}_z \rangle = \frac{\text{Sp} [\hat{\sigma}_z \exp(\beta\mu B\hat{\sigma}_z)]}{\text{Sp} \exp(\beta\mu B\hat{\sigma}_z)} = \text{th}(\beta\mu B).$$

16. Исходя из соображений механического подобия, определить характер зависимости от температуры и объема свободной энергии одноатомного классического неидеального газа, у которого потенциальная энергия межчастичного взаимодействия есть однородная функция n -го порядка от координат молекул.

Решение. Исходим из соотношения (2.2) для статистической суммы системы из N частиц в каноническом ансамбле, которое в рассматриваемом случае записывается в виде

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i=0}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q) \right\}, \quad (2.61)$$

где $U(q)$ — потенциальная энергия межчастичного взаимодействия, удовлетворяющая условию

$$U(\lambda q) = \lambda^n U(q). \quad (2.62)$$

В выражении (2.61) можно выполнить интегрирование по импульсным переменным:

$$Q_N = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N} N!} Z_N. \quad (2.63)$$

Здесь конфигурационный интеграл

$$Z = \int [dq] \exp\left\{-\frac{U(q)}{kT}\right\}. \quad (2.64)$$

Если в подынтегральном выражении произвести замены $q \rightarrow \lambda q$, $T \rightarrow \lambda^n T$, то вследствие свойства (2.62) подынтегральное выражение не изменится. За счет преобразования $[dq]$ интеграл умножится на λ^{3N} , а пределы интегрирования по координатам изменятся в λ^{-1} раз. Такое изменение пределов интегрирования сводится к подобному изменению объема рассматриваемой системы в λ^{-3} раз. Действительно, потенциальная энергия $U(q)$ зависит от разностей координат различных молекул. Поэтому при выполнении интегрирования по координатам в выражении (2.64) возникает множитель, равный объему системы.

Чтобы оставить пределы интегрирования прежними, нужно, очевидно, подобным образом изменить объем системы в λ^3 раз. При этом интеграл примет прежний вид. Итак, проделанное преобразование эквивалентно переходу

$$Z_N \rightarrow \lambda^{3N} Z_N,$$

причем Z_N в левой части соответствует исходной физической системе, взятой при температуре T и объеме V , а имеющий тот же функциональный вид конфигурационный интеграл Z_N в правой части соответствует той же системе, взятой в объеме $\lambda^3 V$ при температуре $\lambda^n T$.

С помощью соотношения (2.63) видим, что при таком переходе статистическая сумма Q_N преобразуется следующим образом:

$$\text{если } V \rightarrow \lambda^3 V, \quad T \rightarrow \lambda^n T, \quad \text{то } Q_N \rightarrow \lambda^{3N(1+n/2)} Q_N.$$

Непосредственным вычислением нетрудно убедиться, что обладающую таким свойством функцию Q_N можно записать в виде

$$Q_N = T^{3N(1/2+1/n)} \varphi(VT^{-3/n}), \quad (2.65)$$

где $\varphi(x)$ — произвольная функция переменной x . Теперь с помощью выражений (2.3) и (2.65) находим

$$F = -kT \left\{ 3N \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right] \ln T + \ln \varphi \left[VT^{-3/n} \right] \right\}. \quad (2.66)$$

Учитывая, что свободная энергия есть аддитивная функция от числа N частиц в системе, можно переписать (2.66) в виде

$$F = -kTN \left\{ \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{n} \right] \ln T + \psi \left[\frac{V}{N} T^{-3/n} \right] \right\},$$

где ψ — произвольная функция комбинации $(V/N)T^{-3/n}$.

17. Показать, что среднее значение экспоненты $\langle \exp \varphi(x) \rangle$, где угловые скобки означают усреднение по различным значениям величины x , не меньше значения экспоненты от среднего значения $\langle \varphi(x) \rangle$:

$$\langle \exp \varphi(x) \rangle \geq \exp \langle \varphi(x) \rangle. \quad (2.67)$$

Решение. Рассмотрим $f(t) = \ln \langle \exp(\varphi t) \rangle$, где $\varphi = \varphi(x)$. Тогда, очевидно,

$$f'(t) = \frac{\langle \varphi \exp(\varphi t) \rangle}{\langle \exp(\varphi t) \rangle},$$

$$f''(t) = \frac{\langle \varphi^2 \exp(\varphi t) \rangle \langle \exp(\varphi t) \rangle - \langle \varphi \exp(\varphi t) \rangle^2}{\langle \exp(\varphi t) \rangle^2}. \quad (2.68)$$

Обозначим $F = \varphi \exp(\varphi t/2)$ и $\Phi = \exp(\varphi t/2)$ и воспользуемся неравенством Шварца–Буняковского

$$\left[\int_a^b F(x)\Phi(x) dx \right]^2 \leq \int_a^b F^2(x) dx \int_a^b \Phi^2(x) dx.$$

Имеем

$$\langle \varphi \exp(\varphi t) \rangle^2 \leq \langle \varphi^2 \exp(\varphi t) \rangle \langle \exp(\varphi t) \rangle.$$

С учетом этого неравенства из (2.68) следует, что $f''(t) \leq 0$. Для функции $f(t)$ при $t = 1$ справедливо

$$f(1) = f(0) + f'(0) + (1/2)f''(\xi), \quad (2.69)$$

где $0 \leq \xi \leq 1$. Из (2.69) теперь следует, что

$$f(1) \geq f(0) + f'(0).$$

Но это эквивалентно неравенству

$$\ln \langle \exp \varphi(x) \rangle \geq \langle \varphi(x) \rangle, \quad \text{или} \quad \langle \exp \varphi(x) \rangle \geq \exp \langle \varphi(x) \rangle.$$

18. Используя неравенство (2.67), доказать вариационную теорему Боголюбова: при разделении функции Гамильтона системы на две части

$$H = H_0 + H_1$$

свободная энергия F удовлетворяет условию

$$F \leq F_0 + \langle H_1 \rangle_0,$$

где F_0 — свободная энергия системы с функцией Гамильтона H_0 , а $\langle \dots \rangle_0$ означает среднее значение соответствующей величины по ансамблю с функцией Гамильтона H_0 .

Решение. Запишем очевидное равенство для статистической суммы системы, опуская для краткости множитель $(h^{3N}N!)^{-1}$:

$$Q = \int d\Gamma \exp\left[-\frac{H}{kT}\right] = \int d\Gamma \exp\left[-\frac{H_0}{kT}\right] \times \\ \times \int d\Gamma \exp\left[-\frac{H_0}{kT}\right] \exp\left[-\frac{H_1}{kT}\right] \left[\int d\Gamma \exp\left[-\frac{H_0}{kT}\right]\right]^{-1}.$$

Видно, что это равенство можно записать следующим образом:

$$Q = Q^{(0)} \langle \exp\left[-\frac{H_1}{kT}\right] \rangle_0. \quad (2.70)$$

Из (2.67) следует, что

$$\langle \exp\left[-\frac{H_1}{kT}\right] \rangle_0 \geq \exp\left\langle -\frac{H_1}{kT} \right\rangle_0.$$

Поэтому (2.70) можно заменить таким неравенством:

$$Q \geq Q^{(0)} \exp\left\langle -\frac{H_1}{kT} \right\rangle_0,$$

откуда

$$\ln Q \geq \ln Q^{(0)} - \frac{1}{kT} \langle H_1 \rangle_0, \quad \text{или} \quad F = -kT \ln Q \leq F_0 + \langle H_1 \rangle_0.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Используя выражение для функции распределения по координатам, найти среднее значение квадрата дипольного момента единицы объема газа, рассмотренного в задаче 2.4.

2. Определить плотность состояний электронного газа в квантующем магнитном поле, учитывая спиновое расщепление энергетических уровней.

3. Используя выражение для максвелловской функции распределения классического идеального газа, определить среднее значение n -й степени модуля скорости молекул.

4. С помощью ЭВМ построить графики зависимости плотности состояний электронного газа в квантующем магнитном поле без учета и при учете спинового расщепления энергетических уровней.

3. РАВНОВЕСНАЯ КВАНТОВАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

3.1. Ферми-газы и бозе-газы

При рассмотрении квантовых систем, в которых определены одночастичные состояния, удобно с самого начала учесть симметрию волновой функции системы: частицы с полуцелым спином (фермионы) описываются антисимметричными волновыми функциями, частицы с целым спином (бозоны) — симметричными. Для фермионов справедлив принцип Паули: в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Для бозонов числа заполнения N_λ квантовых состояний произвольны.

Функции распределения для фермионов и бозонов легко получить в рамках большого канонического ансамбля, выбрав в качестве подсистемы совокупность всех частиц, находящихся в данном квантовом состоянии λ . Энергия системы в этом состоянии есть $E_\lambda = \epsilon_\lambda N_\lambda$. Выражение для термодинамического потенциала Ω_λ имеет вид

$$\Omega_\lambda = -kT \ln \sum_{N_\lambda} \exp[(\mu - \epsilon_\lambda)N_\lambda / (kT)].$$

Для фермионов $N_\lambda = 0, 1$; поэтому

$$\Omega_\lambda = -kT \ln \left[1 + \exp[(\mu - \epsilon_\lambda) / (kT)] \right]. \quad (3.1)$$

Для бозонов $N_\lambda = 0, 1, 2, \dots$. Находя сумму бесконечной геометрической прогрессии, получаем

$$\Omega_\lambda = kT \ln \left[1 - \exp[(\mu - \epsilon_\lambda) / (kT)] \right]. \quad (3.2)$$

причем $\mu < 0$. Средние числа заполнения (или функции распределения) получаются с помощью термодинамического равенства

$$\langle N_\lambda \rangle \equiv f(\epsilon_\lambda) = - \left[\frac{\partial \Omega_\lambda}{\partial \mu} \right]_{T, V}$$

Поэтому с помощью (3.1) и (3.2) имеем

$$f(\epsilon_\lambda) = \frac{1}{\exp[(\epsilon_\lambda - \mu) / (kT)] \pm 1}. \quad (3.3)$$

Знак плюс относится к фермионам, знак минус — к бозонам. Химический потенциал μ определяется из условия нормировки функций распределения:

$$\sum_{\lambda} \frac{1}{\exp[(\epsilon_{\lambda} - \mu)/(kT)] \pm 1} = N, \quad (3.4)$$

где N — полное число частиц в системе. Вводя плотность состояний $\rho(\epsilon)$, можно переписать равенство (3.4) в виде

$$N = \int d\epsilon \rho(\epsilon) f(\epsilon). \quad (3.5)$$

Термодинамический потенциал всей системы Ω дается формулой

$$\Omega = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} = \mp kT \sum_{\lambda} \ln\{1 \pm \exp[(\mu - \epsilon_{\lambda})/(kT)]\}, \quad (3.6)$$

которую аналогично (3.5) можно записать так:

$$\Omega = \mp kT \int d\epsilon \rho(\epsilon) \ln\{1 \pm \exp[(\mu - \epsilon)/(kT)]\}. \quad (3.7)$$

Термодинамические характеристики системы определяются с помощью Ω по обычным формулам термодинамики.

Статистические свойства фермионов и бозонов резко различаются при низких температурах. При расчете низкотемпературных свойств фермионов используются асимптотические разложения интегралов

$$\int_0^{\infty} \frac{d\epsilon \varphi(\epsilon)}{\exp[(\epsilon - \mu)/(kT)] + 1} = \int_0^{\mu} d\epsilon \varphi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \varphi'(\mu) + \dots \quad (3.8)$$

При произвольных температурах удобно использовать интегралы Ферми–Дирака:

$$F_k(\eta) = \frac{1}{\Gamma(k+1)} \int_0^{\infty} \frac{dx x^k}{1 + \exp(x - \eta)}, \quad \Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{z-1}. \quad (3.9)$$

Интегралы Ферми–Дирака обладают удобным свойством

$$F'_k(\eta) = F_{k-1}(\eta). \quad (3.10)$$

При рассмотрении свойств бозе-систем при температурах, меньших точки T_0 бозе-эйнштейновской конденсации, удобно использовать соотношение

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

где $\Gamma(z)$ — гамма-функция, а $\zeta(z)$ — дзета-функция Римана

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

3.2. Смешанное представление в квантовой статистической механике

Переход к смешанному представлению осуществляется следующим образом. В матрице плотности, взятой в координатном представлении, совершается переход к новым пространственным переменным, равным полусумме и разности старых переменных. Для одночастичной матрицы плотности такому переходу соответствуют соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= (1/2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), & \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \\ \langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle &\rightarrow \langle \mathbf{R} + \mathbf{r}/2, \sigma_1 | \rho | \mathbf{R} - \mathbf{r}/2, \sigma_2 \rangle. \end{aligned}$$

Здесь σ_1 и σ_2 — спиновые переменные. Далее совершается преобразование Фурье по переменной \mathbf{r} :

$$f_{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \exp(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}) \langle \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_1 | \rho | \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_2 \rangle. \quad (3.11)$$

Функция $f_{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R})$ называется равновесной квантовой функцией распределения Вигнера. Формула обратного преобразования имеет вид

$$\langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right] f_{\sigma_1 \sigma_2}\left(\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right).$$

В общем случае квантовая функция распределения Вигнера не является положительно определенной и поэтому не может рассматриваться как вероятность реализации определенных состояний. Однако проинтегрированная по импульсной переменной функция распределения Вигнера дает распределение по пространственным координатам. Проинтегрированная по пространственной переменной она дает распределение по импульсу.

Функция распределения Вигнера позволяет записать основные соотношения квантовой статистической механики в виде, формально аналогичном соотношениям классической статистики. Это не относится к спиновым переменным, для которых нет классического аналога.

Все фигурирующие величины в смешанном представлении остаются матрицами в спиновом пространстве. Спиновые индексы при использовании функции распределения Вигнера обычно в явном виде не выписываются.

ЗАДАЧИ

1. Найти термодинамический потенциал Ω для нерелятивистского ферми-газа при произвольной температуре и выразить его через интеграл Ферми–Дирака.

Решение. Используя формулу (3.7) для ферми-систем и выражение (2.37) для плотности состояний

$$\rho(\epsilon) = V \cdot 2^{1/2} m^{3/2} \epsilon^{1/2} / (\pi^2 \hbar^3),$$

получим

$$\Omega = -kT \frac{V \cdot 2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln \left[1 + \exp \frac{\mu - \epsilon}{kT} \right].$$

Совершая замену переменной и интегрируя по частям, приходим к следующему соотношению:

$$\Omega = -kT \frac{V \cdot 2^{3/2} m^{3/2} (kT)^{3/2}}{3 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{dx x^{3/2}}{\exp[(x - \mu)/(kT)] + 1}.$$

Используя определение интеграла Ферми–Дирака (3.9), этому выражению можно придать вид

$$\Omega = - \frac{V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^{3/2} \hbar^3} (kT)^{5/2} F_{3/2} \left[\frac{\mu}{kT} \right]. \quad (3.12)$$

Уравнение для определения химического потенциала μ с помощью (3.12) записывается следующим образом:

$$N = \frac{V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^{3/2} \hbar^3} (kT)^{3/2} F_{1/2} \left[\frac{\mu}{kT} \right].$$

2. Найти теплоемкость C_V при постоянном объеме нерелятивистского ферми-газа с законом дисперсии $\epsilon = p^2/(2m)$ при низких температурах.

Решение. Искомую теплоемкость можно определять с помощью соотношения

$$C_V = \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V. \quad (3.13)$$

Выражение для энергии E системы можно записать в виде

$$E = \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon \rho(\epsilon) f(\epsilon).$$

Используя низкотемпературное разложение (3.8), можно написать с точностью до квадратичных по температуре членов

$$E = \int_0^{\mu} d\epsilon \epsilon \rho(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\rho(\mu) + \mu \rho'(\mu)]. \quad (3.14)$$

В выражении (3.14) химический потенциал μ зависит от температуры, поэтому при вычислении теплоемкости по формуле (3.13) необходимо учесть эту зависимость. Проще всего это сделать следующим образом. Запишем первое слагаемое в правой части (3.14) так:

$$\int_0^{\mu} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) + (\mu - \mu_0) \mu_0 \rho(\mu_0),$$

где μ_0 — энергия Ферми. Второе слагаемое в правой части этого выражения представляет собой зависящую от температуры поправку; поэтому значение подынтегральной функции $\varepsilon \rho(\varepsilon)$ можно взять в крайней точке промежутка (μ_0, μ) . Теперь все выражение (3.14) запишется так:

$$E = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) + (\mu - \mu_0) \mu_0 \rho(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\rho(\mu_0) + \mu_0 \rho'(\mu_0)]. \quad (3.15)$$

Запишем выражение для среднего числа N частиц системы и преобразуем его аналогичным образом:

$$N = \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) + (\mu - \mu_0) \rho(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho'(\mu_0).$$

Первое слагаемое в правой части равно N , ибо оно представляет собой выражение для числа частиц N системы при нулевой температуре. Поэтому

$$(\mu - \mu_0) \rho(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho'(\mu_0) = 0. \quad (3.16)$$

С учетом (3.16) равенство (3.15) переписывается в виде

$$E = \int_0^{\mu_0} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho(\mu_0). \quad (3.17)$$

Теперь для теплоемкости C_V получаем

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_0) T. \quad (3.18)$$

Видно, что значение теплоемкости определяется плотностью состояний на уровне Ферми.

3. Используя известное соотношение квантовой статистической механики $\Omega = -(2/3)E$, можно провести вычисление теплоемкости C_V ферми-газа при постоянном объеме таким образом. Найдем энтропию системы S , для которой справедливо равенство

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{2}{3} \frac{\partial E}{\partial T}.$$

С помощью приближения (3.17) для энергии E , найденного в предыдущей задаче, получим для S выражение

$$S = \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_0) T.$$

Теперь для теплоемкости C_V находим

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_0) T.$$

Как согласовать этот результат с формулой (3.18) предыдущей задачи?

Решение. Формула для энтропии $S = -\partial\Omega/\partial T$ предполагает выполнение дифференцирования при фиксированном химическом потенциале системы μ :

$$S = - \left[\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right]_{\mu}.$$

Поэтому, используя результаты предыдущей задачи, следует дифференцировать не выражение (3.17), а выражение (3.14), содержащее химический потенциал μ при конечной температуре T , а не при $T = 0$. Тогда получим

$$S = - \left[\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right]_{\mu} = \frac{2}{3} \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_{\mu} = \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{3} k^2 [\rho(\mu) + \mu \rho'(\mu)] T. \quad (3.19)$$

Для нерелятивистского газа плотность состояний $\rho(\epsilon)$ пропорциональна $\epsilon^{1/2}$:

$$\rho(\epsilon) = A \epsilon^{1/2}.$$

Поэтому справедливо равенство

$$\rho(\mu) + \mu \rho'(\mu) = \frac{3}{2} \rho(\mu).$$

Подставляя это соотношение в (3.19) и учитывая, что μ можно положить равным энергии Ферми μ_0 , приходим с помощью выражения для теплоемкости $C_V = T \partial S / \partial T$ к правильному результату:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 \rho(\mu_0) T.$$

4. В зонной теории собственных полупроводников и полуметаллов термодинамический потенциал Ω электронной системы дается выражением

$$\Omega = -kT \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho_i(\epsilon) \ln(1 + \exp \frac{\mu - \epsilon}{kT}), \quad (3.20)$$

где суммирование производится по электронным зонам. Рассматривая приближение двух зон — валентной зоны v и зоны проводимости s , выяснить, как запишется термодинамический потенциал Ω после перехода к «дырочному» представлению, когда вместо

электронов в валентной зоне рассматриваются положительно заряженные дырки.

Решение. Рассмотрим для определенности случай собственного полуметалла, зонная схема которого показана на рис. 1. Энергию отсчитываем от дна зоны проводимости; перекрытие зон равно Δ . В случае полупроводника $\Delta < 0$ — это ширина запрещенной зоны. Будем считать валентную зону ограниченной снизу значением энергии $\epsilon = -\delta$, хотя в приближении только двух зон в конечных результатах следует положить $\delta \rightarrow \infty$.

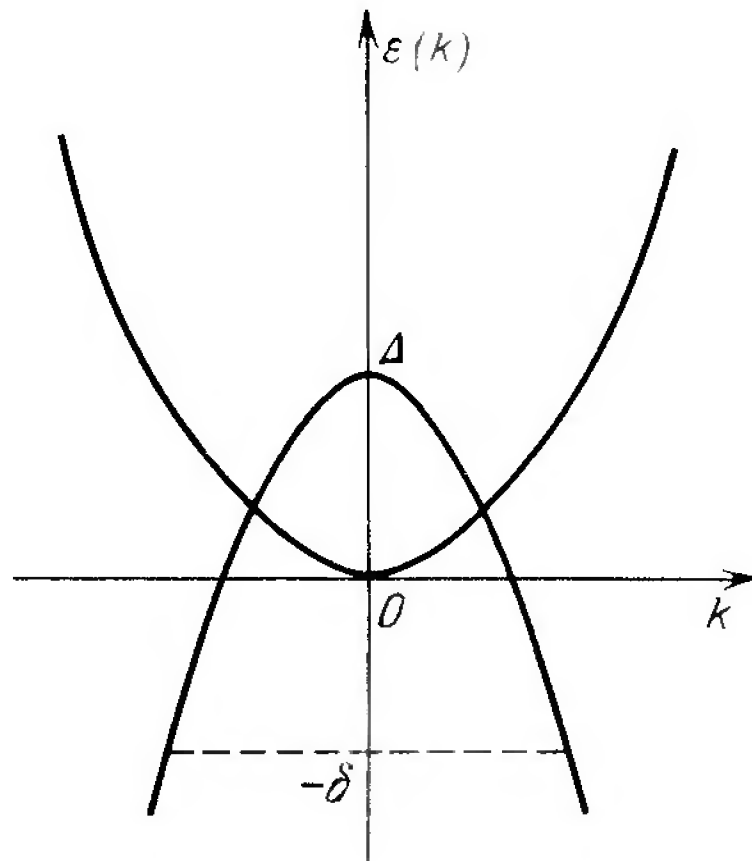


Рис. 1. Зонная схема полуметалла

Вводим число состояний $N_i(\epsilon)$ в i -й зоне с энергией, не превосходящей ϵ , так что

$$\rho_i(\epsilon) = dN_i(\epsilon)/d\epsilon \quad (i = v, c). \quad (3.21)$$

Тогда, интегрируя (3.20) по частям, получаем

$$\Omega = - \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon N_c(\epsilon)}{1 + \exp \frac{\epsilon - \mu}{kT}} - \int_{-\delta}^{\Delta} \frac{d\epsilon N_v(\epsilon)}{1 + \exp \frac{\epsilon - \mu}{kT}} - kT N_v(\epsilon) \ln \left[1 + \exp \frac{\mu - \epsilon}{kT} \right] \Big|_{-\delta}^{\Delta} \quad (3.22)$$

Вводим величину

$$N_h^v = N - N_v(\epsilon), \quad (3.23)$$

где N — число электронов в целиком заполненной валентной зоне, равное полному числу электронов в собственном полуметалле в модели двух зон: $N_v(\Delta) = N$. Последнее слагаемое в (3.22) на нижнем пределе интегрирования обращается в нуль; поэтому с учетом (3.23) выражение (3.22) записывается следу-

ющим образом:

$$\Omega = - \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon N_c(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - \int_{-\delta}^{\Delta} \frac{d\varepsilon N_h^v(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - N \int_{-\delta}^{\Delta} \frac{d\varepsilon}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - NkT \ln \left[1 + \exp \frac{\mu - \Delta}{kT} \right]. \quad (3.24)$$

Переходим к дырочному представлению. Делаем замену $\varepsilon' = \Delta - \varepsilon$, вводим $\mu_h = \Delta - \mu$ и определяем число дырочных состояний с энергией, меньшей ε : $N_h(\varepsilon) = N_h^v(\Delta - \varepsilon)$. Тогда второе слагаемое в (3.24) принимает вид

$$\int_{-\delta}^{\Delta} \frac{d\varepsilon N_h^v(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT}} = \int_0^{\Delta + \delta} \frac{d\varepsilon N_h(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\mu_h - \varepsilon}{kT}}. \quad (3.25)$$

Учитывая равенство

$$\left[1 + \exp \frac{\mu_h - \varepsilon}{kT} \right]^{-1} = 1 - \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu_h}{kT} \right]^{-1},$$

используя (3.25) и вычисляя интеграл в третьем слагаемом в (3.24), перепишем (3.24) следующим образом:

$$\Omega = - \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon N_c(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - \int_0^{\Delta + \delta} \frac{d\varepsilon N_h(\varepsilon)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu_h}{kT}} + \int_0^{\Delta + \delta} d\varepsilon N_h(\varepsilon) - NkT \ln \left[1 + \exp \frac{\mu + \delta}{kT} \right]. \quad (3.26)$$

Третье слагаемое в этом выражении является постоянной величиной и может быть отброшено. Учитывая необходимость предельного перехода $\delta \rightarrow \infty$ в модели двух зон, можно переписать последнее слагаемое в (3.26) в виде

$$NkT \ln \left[1 + \exp \frac{\mu + \delta}{kT} \right] \rightarrow N(\mu + \delta).$$

Слагаемое $N\delta$, являющееся постоянной величиной, можно отбросить. Теперь видно, что выражение (3.26) для термодинамического потенциала Ω электронной системы кристалла приобретает структуру

$$\Omega = \Omega_e + \Omega_h - \mu N, \quad (3.27)$$

где Ω_e и Ω_h , определяемые первым и вторым слагаемыми в (3.26), имеют смысл потенциалов электронов проводимости и дырок соответственно. Соотношение (3.27) удовлетворяет условию сохранения полного числа электронов в системе. Действительно, определяя число электронов N в системе по обычной формуле $N = -\partial\Omega/\partial\mu$ и учитывая, что $\partial/\partial\mu = -\partial/\partial\mu_h$, получаем из (3.27) выражение

$$N = N_e - N_h + N, \quad (3.28)$$

где N_e и N_h — числа электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Например, дифференцируя по μ первое слагаемое в (3.26), имеем

$$-\int_0^{\infty} d\varepsilon N_c(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \mu} \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right]^{-1} = \int_0^{\infty} d\varepsilon N_c(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right]^{-1} \equiv I.$$

Интегрируя теперь по частям и учитывая (3.21), получаем

$$I = \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho_c(\varepsilon) \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right]^{-1} = N_e.$$

В собственном полуметалле $N_e = N_h$ в соответствии с формулой (3.28). Вычисление других термодинамических характеристик производится дифференцированием термодинамического потенциала Ω при фиксированном значении химического потенциала μ , так что последнее слагаемое в (3.27) не будет давать вклада. Итак, если при расчетах явно учитывать условие $N_e = N_h$, то последнее слагаемое в (3.27) можно отбросить и записать термодинамический потенциал в виде

$$\Omega = \Omega_e + \Omega_h, \quad \text{причем} \quad \frac{\partial \Omega_e}{\partial \mu} = \frac{\partial \Omega_h}{\partial \mu}.$$

5. Найти термодинамический потенциал Ω для нерелятивистского электронного газа в квантующем магнитном поле при произвольной температуре. Получить выражения для энтропии системы S , магнитного момента M и среднего числа частиц N .

Решение. Используя общее выражение (3.7) для термодинамического потенциала ферми-системы и формулу (2.39) для плотности состояний $\rho(\varepsilon)$ в квантующем магнитном поле

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V m^{3/2} \omega_c}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^2} \sum_n \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \hbar \omega_c (n + 1/2)}} \equiv A \sum_n \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \hbar \omega_c (n + 1/2)}},$$

получим

$$\Omega = -kTA \int_0^{\infty} d\varepsilon \sum_n \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \hbar \omega_c (n + 1/2)}} \ln \left[1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right].$$

Суммирование проводится по таким значениям $n = 0, 1, 2, \dots$, при которых подынтегральное выражение вещественно. Меняя порядок интегрирования и суммирования и выполняя интегрирование по частям, приведем это выражение к виду

$$\Omega = -2A \sum_{n=0}^{\infty} \int_{\hbar \omega_c (n + 1/2)}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - \hbar \omega_c (n + 1/2)} \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right]^{-1}. \quad (3.29)$$

Здесь суммирование по n , как легко убедиться, осуществляется в указанных пределах. Совершая замену переменных $\varepsilon - \hbar\omega_c \times (n+1/2) = kTx$, переписываем (3.29) следующим образом:

$$\Omega = -2A(kT)^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} \left\{ 1 + \exp \left[x - \frac{\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)}{kT} \right] \right\}^{-1}.$$

Используя определение (3.9) интеграла Ферми–Дирака и подставляя значение A , получим

$$\Omega = - \frac{Vm^{3/2}\omega_c(kT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^{3/2}\hbar^2} \sum_{n=0}^{\infty} F_{1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)}{kT} \right]. \quad (3.30)$$

С помощью термодинамического равенства

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu - MdB$$

находим

$$S = - \frac{3}{2} \frac{\Omega}{T} - A(\pi k)^{1/2} \frac{1}{T^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} F_{-1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)}{kT} \right] [\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)],$$

$$M = - \frac{e}{mc} \frac{\Omega}{\omega_c} - A \frac{e\hbar}{mc} (\pi kT)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} F_{-1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)}{kT} \right] (n+1/2),$$

$$N = A(\pi kT)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} F_{-1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)}{kT} \right]. \quad (3.31)$$

Теперь, используя полученные формулы, можно убедиться в справедливости равенства

$$(5/2)\Omega + TS + \mu N + MB = 0. \quad (3.32)$$

Это соотношение является аналогом хорошо известного равенства квантовой статистической механики

$$\Omega = -(2/3)E,$$

справедливого в отсутствие внешних полей. Действительно, запишем энергию системы E как сумму энергии магнитного момента в поле, равной $-MB$, и оставшейся части \check{E} , которая, очевидно, представляет собой энергию хаотического движения частиц при наличии магнитного поля:

$$E = \check{E} - MB. \quad (3.33)$$

Используя термодинамическое определение потенциала Ω :

$$\Omega = E - TS - \mu N \quad (3.34)$$

и равенство (3.33), с помощью формулы (3.32) получаем

$$\Omega = -(2/3)\check{E}.$$

Подчеркнем, что при наличии внешнего магнитного поля средняя энергия хаотического движения зависит от магнитного поля. Отметим, что соотношение (3.32) остается справедливым и при учете спинового расщепления энергетических уровней в магнитном поле.

6. Показать, что средняя энергия \bar{E} хаотического движения частиц в квантующем магнитном поле делится поровну между тремя поступательными степенями свободы.

Решение. Вычислим средние значения энергии поперечного и продольного движения в магнитном поле:

$$E_{\perp} = \langle \hbar\omega_c(n+1/2) \rangle, \quad E_{\parallel} = \langle p_z^2/(2m) \rangle.$$

Выражение для E_{\perp} можно записать непосредственно с помощью соотношения (3.4):

$$E_{\perp} = \sum_{\sigma, n, p_y, p_z} \hbar\omega_c(n+1/2) \left\{ 1 + \exp \frac{p_z^2/(2m) + \hbar\omega_c(n+1/2) - \mu}{kT} \right\}^{-1}. \quad (3.34)$$

Действуя так же, как и в задаче 2.9, посвященной вычислению плотности состояний в квантующем магнитном поле, приведем это выражение к виду

$$E_{\perp} = \frac{Vm\omega_c^2}{\pi^2 \hbar} \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) \int_0^{\infty} dp_z \left\{ 1 + \exp \frac{p_z^2/(2m) + \hbar\omega_c(n+1/2) - \mu}{kT} \right\}^{-1}.$$

Совершая замену переменной $p_z^2 = 2mkTx$ и учитывая определение интегралов Ферми–Дирака (3.9), получим

$$E_{\perp} = \frac{Vm^{3/2}\omega_c^2}{2^{1/2}\pi^{3/2}\hbar} (kT)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} F_{-1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c(n+1/2)}{kT} \right] (n+1/2).$$

Выражение для энергии продольного движения E_{\parallel} можно записать в виде

$$E_{\parallel} = \sum_{\sigma, n, p_y, p_z} \frac{p_z^2}{2m} \left\{ 1 + \exp \frac{p_z^2/(2m) + \hbar\omega_c(n+1/2) - \mu}{kT} \right\}^{-1}.$$

Преобразуем это соотношение аналогично (3.35). Получим

$$\begin{aligned} E_{\parallel} &= \frac{V\omega_c}{2\pi^2\hbar^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dp_z p_z^2 \left\{ 1 + \exp \frac{p_z^2/(2m) + \hbar\omega_c(n+1/2) - \mu}{kT} \right\}^{-1} = \\ &= \frac{Vm^{3/2}\omega_c}{2^{3/2}\pi^{3/2}\hbar^2} (kT)^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} F_{1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c(n+1/2)}{kT} \right]. \end{aligned}$$

Используя полученные выражения для E_{\perp} и E_{\parallel} и выражение (3.31) для магнитного момента M в квантующем магнитном поле, убеждаемся в справедливости равенства

$$MB = 2E_{\parallel} - E_{\perp}. \quad (3.36)$$

Но это равенство как раз и означает, что средняя энергия хаотического движения \tilde{E} поделена поровну между всеми тремя поступательными степенями свободы. Действительно, энергию системы E можно представить в двух видах:

$$E = E_{\perp} + E_{\parallel} = \tilde{E} - MB.$$

Но равенство (3.36) можно получить отсюда только при выполнении условия

$$\tilde{E} = 3E_{\parallel}.$$

7. Показать, что термодинамический потенциал Ω электронного газа в квантующем магнитном поле, даваемый формулой (3.30), переходит в обычное выражение в отсутствие магнитного поля при $\omega_c \rightarrow 0$.

Решение. Записав выражение для термодинамического потенциала Ω в квантующем магнитном поле в виде

$$\Omega = - \frac{Vm^{3/2}\omega_c(kT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^{3/2}\hbar^2} \sum_{n=0}^{\infty} F_{1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c(n+1/2)}{kT} \right], \quad (3.37)$$

перейдем от суммирования по n к интегрированию по непрерывной переменной x . Прибавляемая к n величина $1/2$ меньше самого n , и поэтому она выбрасывается при переходе от суммирования к интегрированию. Учитывая свойство интегралов Ферми-Дирака (3.10), получаем

$$\sum_{n=0}^{\infty} F_{1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c(n+1/2)}{kT} \right] \rightarrow \int_0^{\infty} dx F_{1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c x}{kT} \right] = - \frac{kT}{\hbar\omega_c} F_{3/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c x}{kT} \right] \Big|_0^{\infty}. \quad (3.38)$$

На верхнем пределе это выражение в силу определения (3.9) обращается в нуль. Действительно,

$$F_k(\eta) = \frac{1}{\Gamma(k+1)} \int_0^{\infty} \frac{dx x^k}{1 + e^{\eta - x}} \xrightarrow{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\Gamma(k+1)} e^{\eta} \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^k = e^{\eta} \xrightarrow{\eta \rightarrow \infty} 0.$$

Подставляя значение функции (3.38) в соотношение (3.37), приходим к выражению для Ω :

$$\Omega = - \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^{3/2}\hbar^3} (kT)^{5/2} F_{3/2} \left[\frac{\mu}{kT} \right].$$

8. Показать, что магнитный момент M системы в квантующем магнитном поле (3.31) пропадает при выключении магнитного поля.

Решение. Прежде всего отметим, что первое слагаемое в правой части формулы (3.31) при $\omega_c \rightarrow 0$ расходится как $1/\omega_c$, поскольку термодинамический потенциал Ω , как было выяснено в предыдущей задаче, стремится при $\omega_c \rightarrow 0$ к конечному пределу:

$$-\frac{e}{mc} \frac{\Omega}{\omega_c} \rightarrow -\frac{e}{mc} \frac{\Omega(\omega_c=0)}{\omega_c}.$$

Очевидно, что второе слагаемое в правой части выражения (3.31) должно стремиться к такому же пределу, взятому с противоположным знаком. Убедимся, что именно так и происходит:

$$\begin{aligned} -A \frac{e\pi^{1/2} \hbar}{mc} (kT)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) F_{-1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c (n+1/2)}{kT} \right] &\rightarrow \\ \rightarrow -\frac{Vm^{3/2}\omega_c}{2^{1/2}\pi^{3/2}\hbar} \frac{e}{mc} (kT)^{1/2} \int_0^{\infty} dx x F_{-1/2} \left[\frac{\mu - \hbar\omega_c x}{kT} \right] &= \frac{e}{mc} \frac{\Omega(\omega_c=0)}{\omega_c}. \end{aligned}$$

Итак, мы показали, что $M \xrightarrow{\omega_c \rightarrow 0} 0$.

9. Найти зависимость от температуры химического потенциала бозе-газа.

Решение. Химический потенциал бозе-газа обращается в нуль при температуре бозе-эйнштейновской конденсации T_0 , определяемой условием, которое следует из (3.5) ($k=1$):

$$\frac{N}{V} = g \frac{(mT_0)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{dz z^{1/2}}{e^z - 1} \equiv AT_0^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{dz z^{1/2}}{e^z - 1}. \quad (3.39)$$

Ниже этой температуры химический потенциал тождественно равен нулю вплоть до абсолютного нуля температуры. При температурах $T \geq T_0$ химический потенциал отрицателен и мал по модулю. Выше T_0 выражение для концентрации N/V можно записать в виде

$$\frac{N}{V} = AT^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{dz z^{1/2}}{\exp(z - \mu/T) - 1}. \quad (3.40)$$

Прибавляя к (3.40) и вычитая из него такое же выражение при $\mu = 0$, получаем

$$\frac{N}{V} = AT^{3/2} \int_0^{\infty} dz z^{1/2} \left[\frac{1}{\exp(z - \mu/T) - 1} - \frac{1}{\exp z - 1} \right] + AT^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{dz z^{1/2}}{\exp z - 1}. \quad (3.41)$$

Последнее слагаемое в правой части (3.41) равно, как следует из (3.39), $(N/V)(T/T_0)^{3/2}$. В первом слагаемом в правой части (3.41) основной вклад в интеграл дают малые значения $z \geq 0$. Поэтому экспоненты можно разложить в ряды, ограничиваясь линейными членами. После этого выражение (3.41) принимает вид

$$\frac{N}{V} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] = -A |\mu| T^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{dz}{z^{1/2} (z + |\mu|/T)}. \quad (3.42)$$

Интеграл в (3.42) легко вычисляется:

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{z^{1/2} (z + |\mu|/T)} = \pi \left[\frac{T}{|\mu|} \right]^{1/2}.$$

Подставляя это выражение в (3.42), получаем формулу для химического потенциала бозе-газа при температуре $T \geq T_0$:

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

10. Получить формулу для нахождения средних значений с помощью квантовой функции распределения Вигнера.

Решение. Среднее значение любого одночастичного оператора A дается формулой (2.12). Запишем ее в координатном представлении:

$$\langle A \rangle = \text{Sp}_{\sigma} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r}' | \rho | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | A | \mathbf{r}' \rangle, \quad (3.43)$$

где Sp_{σ} означает взятие шпура по спиновым переменным.

Используя выражение для матричного элемента оператора плотности через квантовую функцию распределения Вигнера (3.11), найдем

$$\langle \mathbf{r}' | \rho | \mathbf{r}'' \rangle = \iint \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \right] f \left[\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r}' + \mathbf{r}''}{2} \right]. \quad (3.44)$$

Совершаем замену переменных

$$\mathbf{R} = (1/2)(\mathbf{r}' + \mathbf{r}''), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}''.$$

Теперь выражение (3.43) принимает вид

$$\langle A \rangle = \text{Sp}_{\sigma} \int \frac{d\mathbf{R} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r} \right] f(\mathbf{p}, \mathbf{R}) \langle \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} | A | \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle. \quad (3.45)$$

Вводя определение

$$A(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r} \right] \langle \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} | A | \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle, \quad (3.46)$$

перепишем соотношение (3.45) следующим образом:

$$\langle A \rangle = \text{Sp}_{\sigma} \int \frac{d\mathbf{R} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}, \mathbf{R}) A(\mathbf{p}, \mathbf{R}). \quad (3.47)$$

Соотношение (3.46) называется преобразованием Вейля квантовомеханического оператора A . Формула (3.47) определяет правило вычисления средних значений в смешанном представлении.

11. Найти явный вид преобразования Вейля для произвольной функции оператора импульса $\hat{\rho}$.

Решение. Исходим из выражения (3.46). Имеем

$$\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right] \langle \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} | \hat{\rho} | \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle. \quad (3.48)$$

Используя дираковские обозначения для векторов состояния и учитывая свойство

$$\int d\mathbf{p}_1 |\mathbf{p}_1\rangle \langle \mathbf{p}_1| = 1,$$

можно переписать (3.48) в виде

$$\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right] \langle \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} | \mathbf{p}_1 \rangle \langle \mathbf{p}_1 | \hat{\rho} | \mathbf{p}_2 \rangle \langle \mathbf{p}_2 | \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle. \quad (3.49)$$

Величина $\langle \mathbf{R} - \mathbf{r}/2 | \mathbf{p}_1 \rangle$ представляет собой собственную функцию оператора импульса в координатном представлении:

$$\langle \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} | \mathbf{p}_1 \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_1\left[\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}\right]\right]. \quad (3.50)$$

Величина $\langle \mathbf{p}_2 | \mathbf{R} + \mathbf{r}/2 \rangle$ представляет собой комплексно-сопряженную собственную функцию оператора импульса. С учетом (3.50) выражение (3.49) переписывается следующим образом:

$$\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int \frac{d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\mathbf{p}\mathbf{r} + \mathbf{p}_1\left[\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}\right] - \mathbf{p}_2\left[\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}\right]\right]\right\} \langle \mathbf{p}_1 | \hat{\rho} | \mathbf{p}_2 \rangle. \quad (3.51)$$

Поскольку оператор в собственном представлении диагонален:

$$\hat{\rho} | \mathbf{p} \rangle = \mathbf{p} | \mathbf{p} \rangle, \quad \text{то} \quad \langle \mathbf{p}_1 | \hat{\rho} | \mathbf{p}_2 \rangle = \mathbf{p}_1 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2),$$

и для $\langle \mathbf{p}_1 | \hat{\rho} | \mathbf{p}_2 \rangle$ справедливо равенство

$$\langle \mathbf{p}_1 | \hat{\rho} | \mathbf{p}_2 \rangle = \varphi(\mathbf{p}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2). \quad (3.52)$$

Подставляя (3.52) в (3.51) и учитывая интегральное представление для δ -функции

$$\delta(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right],$$

получаем

$$\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{p}),$$

т.е. преобразование Вейля любой функции оператора импульса равно классическому значению этой функции от импульсной переменной.

12. Построить квантовую функцию распределения Вигнера для свободных частиц со спином $1/2$.

Решение. Исходим из выражения, задающего вид матрицы плотности в координатном представлении:

$$\langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle = \sum_i P_i \psi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2, \sigma_2), \quad (3.53)$$

где $\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ — волновая функция в состоянии, задаваемом набором квантовых чисел $\{i\}$. Для свободных частиц $\{i\} = p_x, p_y, p_z, s$, где s — спиновое квантовое число. Считая, что частица помещена в «ящик» объемом V , запишем $\psi_{ps}(\mathbf{r}, \sigma)$ в виде

$$\psi_{ps}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}) X_s(\sigma), \quad (3.54)$$

где $X_s(\sigma)$ — двухкомпонентный спинор. В рассматриваемом случае энергия не зависит от спина, все состояния двукратно вырождены по спиновой переменной, а матрица плотности диагональна в спиновом пространстве.

Вероятность P_i реализации чистого состояния i определяется фермиевской функцией распределения. Найти ее явный вид можно с помощью условия нормировки

$$\text{Sp } \rho = \text{Sp}_\sigma \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r}, \sigma | \rho | \mathbf{r}, \sigma \rangle = 1.$$

Переходя в (3.53) от суммирования по дискретным квантовым числам p_i к интегрированию по обычному правилу

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}$$

и учитывая, что

$$\sum_s X_s(\sigma) X_s^*(\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'},$$

получаем

$$P_i \rightarrow \frac{1}{2N} f(\mathbf{p}), \quad (3.55)$$

где N — число частиц системы.

Теперь (3.53) записывается в виде

$$\langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle = \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{2N} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right]. \quad (3.56)$$

Используя формулу (3.11), получаем с помощью (3.51)

$$f_{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{2N} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}_1) \times \\ \times \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \left[\mathbf{p}\mathbf{r} - \mathbf{p}_1 \left[\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2} \right] + \mathbf{p}_1 \left[\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2} \right] \right]\right\} = \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{2N} f(\mathbf{p}).$$

Итак, диагональный матричный элемент функции распределения Вигнера для свободных частиц с точностью до множителя $1/(2N)$ совпадает с функцией Ферми–Дирака.

13. Построить равновесную квантовую функцию распределения Вигнера для электронов, находящихся в однородном квантующем магнитном поле, учитывая спиновое расщепление энергетических уровней.

Решение. Исходим из выражения (3.53) для матричного элемента одночастичного оператора плотности в координатном представлении, явно указывая спиновые переменные:

$$\langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle = \sum_i P_i \psi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2, \sigma_2). \quad (3.57)$$

Выберем векторный потенциал \mathbf{A} однородного магнитного поля в виде $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (-By, 0, 0)$. Набор квантовых чисел, определяющих состояние электрона, есть $\{i\} = k_x, k_z, n, \sigma$, где σ означает z -компоненту спина и принимает значения $\sigma = \pm 1/2$, а волновая функция представляет собой двухкомпонентный спинор. Координатная часть φ волновой функции ψ имеет вид ($\hbar = 1$)

$$\varphi_{n, p_x, p_z}(\mathbf{r}) = \left[\frac{m\omega_c}{\pi} \right]^{1/4} \left[2^n n! L_x L_z \right]^{-1/2} \exp[i(k_x x + k_z z)] \exp\left[-\frac{s^2}{2}\right] H_n(s), \quad (3.58)$$

где $s^2 = m\omega_c [y + k_x (m\omega_c)]^2$, H_n — полином Эрмита порядка n ; L_x, L_z — линейные размеры образца по осям x и z . Вероятность P_i определяется функцией распределения Ферми–Дирака. В принятом приближении, когда учитывается спиновое расщепление энергетических уровней, имеем

$$P_i = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \left[1 + \exp\left\{ \frac{k_z^2 / (2m) + \omega_c (n + 1/2 + \sigma) - \mu}{T} \right\} \right]^{-1} \equiv W(n, \sigma, k_z), \quad (3.59)$$

где N — число частиц в системе. С помощью (3.57) и (3.59) имеем, переходя к новым переменным $\mathbf{R} = (1/2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, следующее выражение для матричного элемента функции распределения Вигнера в спиновом пространстве:

$$f_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r}) \sum_{n, \sigma, k_x, k_z} W(n, \sigma, k_z) \times \\ \times \psi_{n, \sigma, k_x, k_z} \left[\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_1 \right] \psi_{n, \sigma, k_x, k_z}^* \left[\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_2 \right]. \quad (3.60)$$

Переходим от суммирования по k_x и k_z к интегрированию с помощью обычного правила

$$\sum_{k_x, k_z} \rightarrow \frac{L_x L_z}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_z$$

Используя формулу (3.58) для волновой функции электрона и интегральное представление для δ -функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ikx),$$

приводим после выполнения интегрирования по x и z и суммирования по σ выражение (3.60) к виду

$$f_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2^n n!} \left[\frac{m\omega_c}{\pi} \right]^{1/2} \int dy dk_x dk_z \sum_{n, \sigma} W(n, \sigma, k_z) \exp(-ip_y y) \times \\ \times \delta(p_x - k_x) \delta(p_z - k_z) \exp\left\{-\frac{1}{2}[(u+v)^2 + (u-v)^2]\right\} H_n(u+v) H_n(u-v), \quad (3.61)$$

$$u^2 = m\omega_c [Y + k_x / (m\omega_c)]^2, \quad v^2 = m\omega_c y^2 / 4.$$

Отметим, что в отличие от вычисления плотности состояний в квантующем магнитном поле (задача 2.9), где интегрирование по проекции импульса, характеризующей положение центра осциллятора Ландау, проводилось в конечных пределах, здесь интегрирование по k_x проводится от $-\infty$ до $+\infty$. Это связано с тем, что вигнеровская функция распределения определена при всех значениях импульса. Напомним, что квантовая функция распределения Вигнера не может рассматриваться как вероятность реализации определенных состояний, и поэтому данное обстоятельство не приводит к каким-либо недоразумениям.

Для интегрирования по y воспользуемся соотношением

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv \exp\left\{-\frac{1}{2}[(p_1+v)^2 + (p_1-v)^2]\right\} \exp(2ip_2 v) H_n(p_1+v) H_n(p_1-v) = \\ = (-1)^n \cdot 2^n n! \pi^{1/2} \exp(-\omega^2) L_n(2\omega^2),$$

$$p_1 = (m\omega_c)^{1/2} \left[Y + \frac{p_x}{m\omega_c} \right], \quad p_2 = \frac{p_y}{(m\omega_c)^{1/2}}, \quad \omega^2 = p_1^2 + p_2^2,$$

L_n — полином Лагерра порядка n . После замены переменной $v = (m\omega_c)^{1/2} y/2$ и вычисления интеграла по v выражение (3.61) записывается следующим образом:

$$f_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = 2 \sum_{n, \sigma} (-1)^n W(n, \sigma, p_z) \exp(-\omega^2) L_n(2\omega^2). \quad (3.62)$$

Формула (3.62) дает функцию $f(\mathbf{p}, \mathbf{R})$, явно зависящую от \mathbf{R} , хотя очевидно, что в однородном магнитном поле рассматриваемая система является пространственно однородной. Причина этого заключается в использовании канонического импульса \mathbf{p} . Если перейти к кинетическому импульсу $\mathbf{P} = \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{R})$, то в

силу выбранной калибровки векторного потенциала имеем

$$P_x = p_x + \frac{e}{c}BY, \quad P_y = p_y, \quad P_z = p_z.$$

Теперь $w^2 = (P_x^2 + P_y^2)/(m\omega_c)$ и функция распределения Вигнера $f(\mathbf{P}, \mathbf{R})$ оказывается не зависящей от пространственных координат: $f = f(\mathbf{P})$.

14. Выполнить переход к классической статистике в выражении для квантовой функции распределения Вигнера для электрона в квантующем магнитном поле:

$$f(\mathbf{P}) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n W(n, \sigma, P_z) \exp(-w^2) L_n(2w^2), \quad (3.63)$$

$$W(n, \sigma, P_z) = \frac{1}{N} \left\{ 1 + \exp \left[\frac{P_z^2/(2m) + \omega_c(n + \sigma + 1/2) - \mu}{T} \right] \right\}^{-1}, \quad w^2 = \frac{P_x^2 + P_y^2}{m\omega_c}.$$

Решение. При переходе к классической статистике следует прежде всего отбросить единицу в знаменателе выражения для функции распределения Ферми–Дирака. При этом появляется возможность в явном виде выполнить суммирование по спиновой переменной $\sigma = \pm 1/2$. В результате получаем

$$f(P) = \frac{2}{N} \left[\exp \frac{\omega_c}{2T} + \exp \left[-\frac{\omega_c}{2T} \right] \right] \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \times \\ \times \exp \left[-\frac{P_z^2/(2m) + \omega_c(n + 1/2) - \mu}{T} \right] \exp(-w^2) L_n(2w^2). \quad (3.64)$$

Теперь можно выполнить суммирование по n , воспользовавшись выражением для производящей функции полиномов Лагерра

$$(1-z)^{-\alpha-1} \exp \frac{xz}{z-1} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^\alpha(x) z^n, \quad |z| < 1,$$

где L_n^α — присоединенный полином Лагерра. В результате формула (3.64) переписывается следующим образом:

$$f(\mathbf{P}) = \frac{2}{N} \left[\exp \frac{\omega_c}{2T} + \exp \left[-\frac{\omega_c}{2T} \right] \right] \exp(-w^2) \exp \left[-\frac{P_z^2/(2m) + \omega_c/2 - \mu}{T} \right] \times \\ \times \left[\frac{1}{1 + \exp(-\omega_c/T)} \exp \frac{-2w^2 \exp(-\omega_c/T)}{\exp(-\omega_c/T) - 1} \right].$$

После элементарных преобразований это дает

$$f(\mathbf{P}) = \frac{2}{N} \exp \frac{\mu}{T} \exp \left[-\frac{P_z^2}{2mT} - \frac{P_x^2 + P_y^2}{m\omega_c} \operatorname{th} \frac{\omega_c}{2T} \right]. \quad (3.65)$$

Соотношение (3.65) можно переписать в несколько иной форме, если воспользоваться условием нормировки квантовой функции распределения:

$$\int \frac{d\mathbf{P} d\mathbf{R}}{(2\pi)^3} f(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = 1. \quad (3.66)$$

Вычисление интеграла в (3.66) после подстановки $f(\mathbf{P})$, даваемой формулой (3.65), приводит к результату

$$\exp \frac{\mu}{T} = \frac{1}{m\omega_c} \operatorname{th} \frac{\omega_c}{2T} \cdot \frac{1}{2\pi} (2\pi mT)^{-1/2} \frac{N}{V},$$

после чего формула (3.64) переписывается в виде

$$f(\mathbf{P}) = \frac{1}{V} \frac{2T}{\omega_c} \left[\frac{2\pi}{m} \right]^{3/2} \operatorname{th} \frac{\omega_c}{2T} \cdot \exp \left[-\frac{P^2}{2mT} - \frac{P_x^2 + P_y^2}{m\omega_c} \operatorname{th} \frac{\omega_c}{2T} \right]. \quad (3.67)$$

Формула (3.67) показывает, что равновесная функция распределения электронов в квантующем магнитном поле в пределе классической статистики является «двухтемпературной», ибо ее можно записать в следующем виде:

$$f(\mathbf{P}) = \frac{1}{V} \left[\frac{2\pi}{mT} \right]^{3/2} \frac{1}{T_{\perp} T_{\parallel}^{1/2}} \exp \left[-\frac{P^2}{2mT_{\parallel}} - \frac{P_x^2 + P_y^2}{2mT_{\perp}} \right],$$

где «продольная» температура T_{\parallel} — это обычная температура T , а «поперечная» температура T_{\perp} определяется соотношением

$$T_{\perp} = \omega_c / 2 \operatorname{th}(\omega_c / 2T).$$

Таким образом, существование двух температур для системы электронов в квантующем магнитном поле в пределе классической статистики может быть объяснено проявлением квантовых свойств при высоких температурах, когда статистика уже становится классической.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Показать, что соотношение (3.32) остается справедливым при учете спинового расщепления энергетических уровней в квантующем магнитном поле.

2. Используя выражение для энтропии в квантующем магнитном поле (первая из формул (3.31)), найти выражение для теплоемкости электронного газа и исследовать характер осцилляций при изменении магнитного поля.

3. Показать, что в двумерном бозе-газе бозе-эйнштейновская конденсация отсутствует.

4. Используя формулы (3.31), построить графики зависимости энтропии и магнитного момента от магнитного поля при разных значениях температуры. Продумайте, как рациональнее организовать вычисление интегралов Ферми–Дирака с помощью ЭВМ.

4. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

4.1. Гауссова квазитермодинамическая теория флуктуаций

Флуктуациями называются отклонения термодинамических величин от их средних значений, обусловленные тепловым движением частиц системы. Различают термодинамические и квантовые флуктуации физических величин. Условием того, что флуктуация параметра x имеет термодинамический характер, является неравенство

$$kT \gg \hbar/\tau, \quad (4.1)$$

где τ — характерное время изменения параметра x . В этом случае плотность вероятности отклонения величины x от своего среднего значения, полагаемого равным нулю, имеет вид

$$\omega(x) = \sqrt{\alpha/2\pi} \exp(-\alpha x^2/2). \quad (4.2)$$

Распределение вида (4.2) называется гауссовым; оно нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega(x) dx = 1,$$

а средний квадрат флуктуаций $\langle x^2 \rangle$ равен

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \omega(x) dx = \alpha^{-1}. \quad (4.3)$$

При рассмотрении одновременного отклонения от равновесных значений нескольких термодинамических величин x_1, \dots, x_n выражение для плотности вероятности имеет вид

$$\omega(x_1, \dots, x_n) = \frac{\sqrt{\alpha}}{(2\pi)^{n/2}} \exp(-\alpha_{ik} x_i x_k / 2), \quad (4.4)$$

где α — определитель, составленный из элементов симметричной матрицы $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$. Распределение (4.4) также нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots dx_n \omega(x_1 \dots x_n) = 1.$$

Для средних значений флуктуаций справедливо равенство

$$\langle x_i x_j \rangle = \alpha_{ij}^{-1}, \quad (4.5)$$

где α_{ij}^{-1} — элемент матрицы, обратной α_{ij} .

Распределения Гаусса (4.2) и (4.4) получены при учете только квадратичных членов в разложении энтропии в ряд Тейлора около равновесного значения. Коэффициенты α_{ij} имеют смысл вторых производных от энтропии по x_i и x_j . Эти формулы позволяют вычислять только квадратичные по отклонениям термодинамических величин комбинации, например $\langle (\Delta V)^2 \rangle$, $\langle \Delta V \Delta T \rangle$ и т.д.

Рассмотрим флуктуаций в системе, которая может обмениваться с термостатом энергией в форме теплопередачи и совершения работы (в статистической физике она описывается изотермо-изобарическим ансамблем). В этом случае средние значения давления p и температуры T определяются термостатом. В гауссовом приближении формула для плотности вероятности в отсутствие внешних полей в системе с фиксированным числом частиц N может быть записана следующим образом:

$$\omega \sim \exp \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}. \quad (4.6)$$

При расчетах с помощью выражения (4.6) необходимо приводить экспоненту к гауссовой форме, содержащей любую пару термодинамических переменных, например V и T или p и S и т.д.

Общая формула для вероятности флуктуаций неизолированной системы, контакт которой с термостатом может быть произвольным (термическим, материальным и т.д.), имеет вид

$$\omega \sim \exp \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S - \Delta \mu \Delta N}{2kT}. \quad (4.7)$$

В гауссовой теории флуктуаций выбор переменных состояния системы, как и обычно в термодинамике, произволен, предполагается только малость относительных флуктуаций. В случае, когда относительные флуктуации не малы (например, в окрестности точек фазовых переходов II рода), гауссово приближение становится неприменимым.

4.2. Статистическая теория флуктуаций

В статистической теории флуктуаций средние значения квадратов флуктуаций, как и любые средние значения физических величин, можно вычислять непосредственно с помощью статисти-

ческих сумм или функций распределения. Например, в каноническом ансамбле удобно вычислять среднее значение квадрата флуктуации энергии системы. Используя формулу для статистической суммы Q

$$Q = \sum_l e^{-\beta E_l},$$

получаем в соответствии с правилом вычисления средних

$$\langle E \rangle \equiv E = \frac{1}{Q} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q,$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Q} \sum_l E_l^2 e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}.$$

Теперь для $\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ имеем

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} - \left[\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right]^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle. \quad (4.8)$$

Аналогично изложенному в рамках большого канонического ансамбля удобно вычислять средний квадрат флуктуации числа частиц $\langle (\Delta N)^2 \rangle$:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (4.9)$$

В изотермо-изобарическом ансамбле удобно находить средний квадрат флуктуации объема:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}. \quad (4.10)$$

Статистический ансамбль определяется набором параметров, зависящих от физических условий, в которых находится система. Эти параметры при заданных условиях по определению флуктуировать не могут, поэтому флуктуирующие параметры нельзя выбирать произвольно. В результате в некоторых случаях гауссова теория флуктуаций приводит к расхождению со статистической теорией.

4.3. Описание динамических систем с флуктуирующими параметрами

При рассмотрении броуновского движения взвешенной частицы используется метод Ланжевена, в котором проекция уравнения движения на некоторое направление записывается в виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{1}{B} \frac{dx}{dt} + F(t) \quad \text{или} \quad m \frac{dv}{dt} = -\frac{v}{B} + F(t), \quad (4.11)$$

где m — масса броуновской частицы, v/B — сила трения, пропорциональная скорости, $F(t)$ — случайная (стохастическая) сила,

обладающая свойствами

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad (4.12)$$

$$\langle F(t+\tau) F(t) \rangle = C \delta(\tau). \quad (4.13)$$

Здесь угловыми скобками обозначено усреднение по ансамблю реализаций функций F . Функция $\langle F(t+\tau) F(t) \rangle$ определяет степень статистической независимости величин $F(t+\tau)$ и $F(t)$ и называется корреляционной функцией. Ее можно представить также в виде

$$\langle F(t+\tau) F(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{\infty} F(t+\tau) F(t) dt. \quad (4.14)$$

Соотношение (4.13) соответствует простейшему приближению для корреляционной функции (так называемый белый шум), когда $F(t)$ и $F(t+\tau)$ статистически независимы при $\tau \neq 0$. При этом

$$C = 2kT/B. \quad (4.15)$$

Стохастическую величину $F(t)$ можно представить в виде интеграла Фурье

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F(\omega) e^{-i\omega t}. \quad (4.16)$$

При этом формула для обратного преобразования, определяющая спектральную плотность величины F , имеет вид

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) e^{i\omega t}.$$

В силу вещественности физической величины $F(t)$ справедливо

$$F(\omega) = F^*(-\omega). \quad (4.17)$$

Для однородного во времени стационарного процесса

$$\langle F(t_1) F(t_2) \rangle = D(t_1 - t_2).$$

При этом функция $D(t)$, соответствующая физически осмысленному поведению корреляционной функции случайного процесса, имеет вид

$$D(t) = D(0) e^{-\gamma |t|} \quad (\gamma > 0). \quad (4.18)$$

Для стационарного случайного процесса справедливо

$$\langle F(\omega) F(\omega_1) \rangle = 2\pi J(\omega) \delta(\omega + \omega_1).$$

В этом случае спектральная плотность $J(\omega)$, даваемая формулой

$$D(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} J(\omega) e^{-i\omega t}, \quad (4.19)$$

есть

$$J(\omega) = J(0) \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \text{где} \quad J(0) = \frac{2D(0)}{\gamma}. \quad (4.20)$$

Из (4.20) видно, что при увеличении времени корреляции ($\gamma \rightarrow 0$) в спектральной плотности $J(\omega)$ остается одна линия $\omega = 0$:

$$J(\omega) |_{\gamma \rightarrow 0} \rightarrow 2\pi D(0) \delta(\omega). \quad (4.21)$$

В противоположном случае $\gamma \rightarrow \infty$ спектральная плотность для конечного интервала частот $\Delta\omega \ll \gamma$ превращается в константу:

$$J(\omega) \approx J(0). \quad (4.22)$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить флуктуации термодинамических величин $\langle(\Delta T)^2\rangle$, $\langle(\Delta V)^2\rangle$, $\langle(\Delta S)^2\rangle$, $\langle(\Delta p)^2\rangle$, $\langle\Delta V \Delta T\rangle$, $\langle\Delta T \Delta p\rangle$, $\langle\Delta V \Delta p\rangle$, $\langle\Delta p \Delta S\rangle$, $\langle\Delta S \Delta V\rangle$, и $\langle\Delta S \Delta T\rangle$, считая независимыми переменными параметры V и T .

Решение. Выразим в формуле (4.6) величины ΔS и Δp через флуктуации независимых переменных V и T :

$$\Delta S = \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T \Delta V + \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V \Delta T, \quad \Delta p = \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T \Delta V + \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \Delta T. \quad (4.23)$$

С помощью равенства $dF = -SdT - pdV$ имеем $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$. Далее, $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$. Подставляя эти значения в (4.23), имеем

$$\Delta S = \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T.$$

Теперь выражение для плотности вероятности (4.6) после подстановки найденных выражений для ΔS и Δp принимает гауссов вид в переменных V и T :

$$\omega \sim \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T (\Delta V)^2 \right]. \quad (4.24)$$

Из (4.24) видно, что плотность вероятности распалась на произведение множителей, зависящих только от ΔT и ΔV . Это означает, что флуктуации температуры и объема статистически независимы:

$$\langle\Delta V \Delta T\rangle = 0. \quad (4.25)$$

Сравнивая (4.24) с соотношением (4.3), находим

$$\langle(\Delta T)^2\rangle = kT^2/C, \quad (4.26)$$

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = -kT \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T. \quad (4.27)$$

Для вычисления средних значений комбинаций, содержащих одну из выбранных независимых переменных, удобно выразить флуктуации второй величины через ΔV и ΔT . Тогда получим, например, для $\langle \Delta T \Delta p \rangle$

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

Подставляя сюда соотношения (4.25) и (4.26), найдем

$$\langle \Delta T \Delta p \rangle = \frac{kT^2}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V. \quad (4.28)$$

Аналогично

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

Подставляя (4.25) и (4.27), имеем

$$\langle \Delta V \Delta p \rangle = -kT. \quad (4.29)$$

Далее,

$$\langle \Delta S \Delta V \rangle = \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T \langle (\Delta V)^2 \rangle + \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V \langle \Delta V \Delta T \rangle = -kT \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V = kT \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p. \quad (4.30)$$

Для вычисления флуктуаций $\langle (\Delta S)^2 \rangle$, $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ и $\langle \Delta p \Delta S \rangle$ можно выразить их через ΔV и ΔT . Например,

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

Раскрывая квадрат суммы и учитывая формулы (4.25)–(4.27), найдем

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

Учитывая соотношение

$$C_p - C_V = -T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V^2 \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T, \quad (4.31)$$

окончательно получаем

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = kC_p. \quad (4.32)$$

Аналогично

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \left\langle \left[\left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T \Delta V + \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \Delta T \right]^2 \right\rangle = -kT \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T^2 + \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \frac{kT^2}{C_V}. \quad (4.33)$$

С помощью (4.31) имеем

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V^2 = - \frac{C_p - C_V}{T} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T.$$

Подставим это выражение в (4.33) и приведем подобные члены:

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = -kT \frac{C_p}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_T = -kT \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S. \quad (4.34)$$

Наконец,

$$\begin{aligned} \langle \Delta p \Delta S \rangle &= \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T \right] \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta V \right] \right\rangle = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \langle (\Delta V)^2 \rangle + \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \langle (\Delta T)^2 \rangle. \end{aligned}$$

Подставляя сюда (4.26) и (4.27), приходим к равенству

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = 0. \quad (4.35)$$

2. Вычислить флуктуации $\langle (\Delta p)^2 \rangle$, $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ и $\langle \Delta p \Delta S \rangle$, считая независимыми переменными параметрами p и S .

Решение. Выразим в (4.6) величины ΔV и ΔT через флуктуации независимых переменных p и S :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S, \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S. \quad (4.36)$$

С помощью соотношения $dH = TdS + Vdp$ имеем $(\partial V/\partial S)_p = -(\partial T/\partial p)_S$. Далее, $(\partial T/\partial S)_p = T/C_p$. Поэтому второе равенство из (4.36) переписется в виде

$$\Delta T = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta p + \frac{T}{C_p} \Delta S.$$

Подстановка полученных выражений в (4.6) дает

$$\omega \sim \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{kC_p} (\Delta S)^2 \right]. \quad (4.37)$$

Из (4.37) следуют равенства

$$\langle \Delta S \Delta p \rangle = 0, \quad \langle (\Delta p)^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S, \quad \langle (\Delta S)^2 \rangle = kC_p.$$

3. Вычислить флуктуации $\langle (\Delta V)^2 \rangle$, $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ и $\langle \Delta V \Delta S \rangle$, считая независимыми переменными V и S .

Решение. Как и раньше, выразим в (4.6) величины Δp и ΔT через флуктуации независимых переменных V и S :

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

Используя фундаментальное равенство Гиббса $dE = TdS - pdV$ и соотношение $(\partial T/\partial S)_V = T/C_V$, перепишем выражение для ΔT в виде

$$\Delta T = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \Delta V + \frac{T}{C_V} \Delta S.$$

Теперь для ω с помощью (4.6) получаем

$$\omega \sim \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S (\Delta V)^2 + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \Delta S \Delta V - \frac{1}{2kC_V} (\Delta S)^2 \right]. \quad (4.38)$$

В отличие от предыдущих задач выражение для ω в данном случае не распадается на произведение множителей, зависящих только от ΔV и ΔS , поскольку показатель экспоненты содержит слагаемое, пропорциональное $\Delta S \Delta V$. Это означает, что флуктуации $\langle \Delta S \Delta T \rangle$ не равны нулю. В соответствии с формулой (4.5) в данном случае необходимо обратить матрицу

$$\{\alpha_{ij}\} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{kT} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S & -\frac{1}{kT} \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V \\ -\frac{1}{kT} \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V & \frac{1}{kC_V} \end{bmatrix}.$$

Обычное вычисление дает для обратной матрицы $\{\alpha_{ij}^{-1}\}$

$$\{\alpha_{ij}^{-1}\} = -(kT)^2 \left[\frac{T}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S + \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V^2 \right]^{-1} \begin{bmatrix} \frac{1}{kC_V} & \frac{1}{kT} \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V \\ \frac{1}{kT} \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V & -\frac{1}{kT} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S \end{bmatrix}. \quad (4.39)$$

Используя (4.39), в соответствии с (4.5) имеем

$$\begin{aligned} \langle (\Delta V)^2 \rangle &= - \left[\frac{T}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S + \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V^2 \right]^{-1} \frac{kT}{C_V}, \\ \langle (\Delta S)^2 \rangle &= kT \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S \left[\frac{T}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S + \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V^2 \right]^{-1}, \\ \langle \Delta S \Delta V \rangle &= - \left[\frac{T}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S + \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V^2 \right]^{-1} kT \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Видно, что «неудачный» выбор независимых переменных приводит к довольно громоздким выражениям, которые, естественно, приводятся к (4.27), (4.32) и (4.30) тождественными термодинамическими преобразованиями. Прежде всего обратим внимание на то, что знаменатель в этих формулах может быть записан в виде якобиана

$$\frac{T}{C_V} \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S + \left[\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V^2 = \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)},$$

в чем легко убедиться, раскрывая это равенство справа налево и учитывая, что $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$. Теперь, например, для $\langle (\Delta V)^2 \rangle$, получаем выражение, совпадающее с (4.27):

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = - \left[T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} \right]^{-1} kT^2 = - \frac{kT}{\partial(T, p) / \partial(T, V)} = -kT \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T.$$

Совершенно аналогично преобразуются и остальные два выражения (4.40).

4. Одной из основных причин молекулярного рассеяния света являются флуктуации плотности. В спектре рассеянного света

наблюдается триплет, центральная компонента которого обусловлена флуктуациями энтропии, а боковые (дублет Мандельштама–Бриллюэна), связанные с доплеровским смещением в звуковой волне — флуктуациями давления. Флуктуации энтропии при постоянном давлении не распространяются в нормальной (не сверхтекучей) среде и затухают лишь благодаря теплопроводности. Найти отношение интенсивности центральной компоненты к интенсивности компонент дублета.

Решение. Интенсивность рассеянного света в рассматриваемом случае пропорциональна среднему квадрату флуктуаций плотности:

$$I \sim \langle (\Delta\rho)^2 \rangle.$$

Для выполнения расчетов удобно выразить ее через флуктуацию объема. Поскольку

$$\Delta\rho = -\frac{m}{V^2} \Delta V, \quad \text{то} \quad I \sim \langle (\Delta V)^2 \rangle.$$

Выразим флуктуацию объема через флуктуации и давления:

$$\Delta V = \left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_p \Delta S + \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_S \Delta p.$$

Возводя все члены равенства в квадрат и учитывая, что $\langle \Delta S \Delta p \rangle = 0$, получаем для среднего значения квадрата флуктуации объема выражение

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_p^2 \langle (\Delta S)^2 \rangle + \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_S^2 \langle (\Delta p)^2 \rangle.$$

В соответствии со сказанным в условии задачи имеем для отношения интенсивностей центральной компоненты $I_{\text{ц}}$ к интенсивности компонент дублета $I_{\text{д}}$ выражение

$$\frac{I_{\text{ц}}}{I_{\text{д}}} = \frac{(\partial V / \partial S)_p^2 \langle (\Delta S)^2 \rangle}{(\partial V / \partial p)_S^2 \langle (\Delta p)^2 \rangle}. \quad (4.41)$$

Для $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ в задаче 1 получены выражения

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = kC_p, \quad \langle (\Delta p)^2 \rangle = -kT(\partial p / \partial V)_S.$$

Производную $(\partial V / \partial S)_p$ удобно преобразовать следующим образом:

$$\left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_p = \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, p)} = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \frac{T}{C_p}.$$

Аналогично для $(\partial V / \partial p)_S$ имеем

$$\left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \frac{C_V}{T} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \frac{T}{C_p} = \frac{C_V}{C_p} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T.$$

Подставляя приведенные выражения в соотношения (4.41), получаем

$$\frac{I_{\text{ц}}}{I_{\text{д}}} = -\frac{T}{C_V} \frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T}. \quad (4.42)$$

Входящее в (4.42) отношение производных, как следует из задачи 1.3, выражается через разность теплоемкостей $C_p - C_V$:

$$C_p - C_V = -T \frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T}.$$

Поэтому для отношения интенсивностей $I_{\text{ц}}/I_{\text{д}}$ окончательно получаем

$$\frac{I_{\text{ц}}}{I_{\text{д}}} = \frac{C_p - C_V}{C_V}.$$

Это соотношение называется формулой Ландау–Плачека.

5. Вычислить средний квадрат флуктуации энергии в рамках гауссовой теории флуктуаций и сравнить полученный результат с формулой (4.8).

Решение. Выберем в качестве независимых переменных V и T . Тогда для ΔE имеем

$$\Delta E = \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T \Delta V + \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V \Delta T.$$

Возводя это выражение в квадрат и учитывая, что флуктуации объема и температуры независимы ($\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$), получаем

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle + \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle. \quad (4.43)$$

Учитывая, что $\langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT(\partial V/\partial P)_T$, $\langle (\Delta T)^2 \rangle = kT^2/C_V$, и используя соотношения

$$\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V = C_V, \quad \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_T = T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - P,$$

получаем для $\langle (\Delta E)^2 \rangle$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -kT \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T \left[T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - P \right]^2 + kT^2 C_V. \quad (4.44)$$

Перепишем формулу (4.8) тождественно следующим образом:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = kT^2 C_V, \quad (4.45)$$

поскольку производная по β в (4.8) вычисляется при фиксированном объеме в соответствии с определением канонического ансамбля.

Видно, что формула (4.44) содержит лишнее слагаемое по сравнению с формулой (4.45). Дело в том, что соотношение

(4.43) определяет флуктуацию энергии системы в результате как флуктуации температуры, так и объема. В формуле (4.45) флуктуации объема не фигурируют вследствие того, что в каноническом ансамбле объем системы фиксирован. Чтобы в рамках такого подхода прийти к формуле (4.44), следует использовать изотермо-изобарический ансамбль.

Полученный в задаче результат имеет общий характер. Флуктуации, вычисляемые в рамках определенного ансамбля статистической физики, соответствуют условиям, в которых находится рассматриваемая система в данном ансамбле. В этом смысле формула (4.6) соответствует изотермо-изобарическому ансамблю, так как в ней не учитываются только флуктуации числа частиц в системе.

6. Получить соотношение (4.44) для флуктуации энергии, используя изотермо-изобарический ансамбль.

Решение. В рамках изотермо-изобарического ансамбля выражение для $\langle E \rangle$ дается формулой

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\mathcal{P}} \sum_{l, V} E_l e^{-\beta(E_l + pV)}, \quad (4.46)$$

где статистическая сумма \mathcal{P} есть

$$\mathcal{P} = \sum_{l, V} e^{-\beta(E_l + pV)}.$$

Дифференцирование выражения (4.46) для $\langle E \rangle$ по β и p приводит к соотношениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} &= -\langle E^2 \rangle - p\langle EV \rangle + \langle E \rangle^2 + p\langle E \rangle \langle V \rangle = -\langle (\Delta E)^2 \rangle - p\langle \Delta E \Delta V \rangle, \\ \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial p} &= -\beta \langle EV \rangle + \beta \langle E \rangle \langle V \rangle = -\beta \langle \Delta E \Delta V \rangle. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Умножая второе из уравнений (4.47) на p/β и вычитая полученное произведение из первого уравнения, получаем

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} + \frac{p}{\beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial p}.$$

Вводя обозначение $\langle E \rangle \equiv E$ и переходя к $T = 1/(\beta k)$, получаем

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_p + kTp \left[\frac{\partial E}{\partial p} \right]_T. \quad (4.48)$$

Используя фундаментальное равенство Гиббса для системы с постоянным числом частиц $dE = TdS - pdV$, перепишем (4.48) в виде

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -kT^2 p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p + kT^3 \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_p - kTp^2 \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T + kT^2 p \left[\frac{\partial S}{\partial p} \right]_T. \quad (4.49)$$

Воспользуемся формулой $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ и соотношением (4.31) между C_p и C_V и учтем равенство $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$, следующее из соотношения $d\Phi = -SdT + Vdp$. Тогда (4.49) переписывается следующим образом:

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = kT \left[TC_V - T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - p^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - 2Tp \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right].$$

В последнем слагаемом в правой части производную $(\partial V/\partial T)_p$ записываем в виде $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. В результате для флуктуации энергии имеем

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2 C_V - kT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right]^2,$$

что совпадает с формулой (4.44).

7. Вычислить среднее значение $\langle(\Delta E)^3\rangle$.

Решение. Прежде всего отметим, что искомую величину нельзя находить в рамках квазитермодинамической теории флуктуаций, поскольку фигурирующий в этой теории гауссов интеграл соответствует учету только квадратичных отклонений энтропии системы от ее равновесного значения. Поэтому вычисление следует проводить с помощью функции распределения в подходящем ансамбле равновесной статистической физики.

Каким же ансамблем воспользоваться? Проще всего вычисления будут выглядеть в каноническом ансамбле: в микроканоническом ансамбле флуктуации энергии отсутствуют, а во всех остальных ансамблях флуктуирует большее число параметров, чем в каноническом ансамбле. Итак, нас интересует величина $\langle(E - \langle E \rangle)^3\rangle$, которая в каноническом ансамбле вычисляется следующим образом. Перепишем формулу (4.8) в виде

$$-\langle(\Delta E)^2\rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = - \left[\left(\sum_l e^{-\beta E_l} \right)^{-1} \sum_l E_l^2 e^{-\beta E_l} + \left[\left(\sum_l e^{-\beta E_l} \right)^{-1} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} \right]^2 \right].$$

и продифференцируем это выражение по β . Учитывая, что получающиеся выражения соответствуют средним значениям разных степеней энергии, можно записать результат так:

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \langle E \rangle = \langle E^3 \rangle - \langle E^2 \rangle \langle E \rangle - 2 \langle E \rangle \langle E^2 \rangle + 2 \langle E \rangle^3.$$

Легко видеть, что правая часть этого выражения равна $\langle(E - \langle E \rangle)^3\rangle$. Поэтому можно написать

$$\langle(E - \langle E \rangle)^3\rangle = \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial \beta^2}.$$

Разумеется, при вычислении $\langle(\Delta E)^3\rangle$ в различных ансамблях будут получаться разные результаты.

8. Показать с помощью уравнения Ланжевена (4.11), что $\tau_1 = Bm$ есть время, в течение которого средняя скорость частиц $\langle v(t) \rangle$ уменьшается в e раз по сравнению с начальной скоростью v_0 . Найти $\langle v^2(t) \rangle$ и показать справедливость формулы (4.15) при выполнении условий (4.12) и (4.13).

Решение. Интегрируя уравнение (4.11) при начальном условии $v(0) = v_0$, имеем

$$v(t) = v_0 e^{-t/\tau_1} + e^{-t/\tau_1} \frac{1}{m} \int_0^t e^{u/\tau_1} F(u) du. \quad (4.50)$$

Производим усреднение по ансамблю реализаций случайных сил $F(t)$. Учитывая свойство (4.12), находим

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-t/\tau_1} + e^{-t/\tau_1} \frac{1}{m} \int_0^t e^{u/\tau_1} \langle F(u) \rangle du = v_0 e^{-t/\tau_1}. \quad (4.51)$$

Из выражения (4.51) следует приведенное в условии задачи утверждение о величине $\tau_1 = Bm$.

Теперь рассмотрим $\langle v^2(t) \rangle$. Возведем (4.50) в квадрат; тогда, снова учитывая свойство (4.12), получаем

$$\langle v^2(t) \rangle = v_0^2 e^{-2t/\tau_1} + e^{-2t/\tau_1} \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{(u+v)/\tau_1} \langle F(u)F(v) \rangle dudv. \quad (4.52)$$

Фигурирующий в (4.52) двойной интеграл легко вычисляется при использовании свойства (4.13) корреляционной функции:

$$C \int_0^t \int_0^t e^{(u+v)/\tau_1} \delta(u-v) dudv = \frac{C\tau_1}{2} \left[e^{2t/\tau_1} - 1 \right].$$

Теперь для $\langle v^2(t) \rangle$ имеем

$$\langle v^2(t) \rangle = v_0^2 e^{-2t/\tau_1} + \frac{C\tau_1}{2m^2} \left[1 - e^{-2t/\tau_1} \right]. \quad (4.53)$$

При достаточно большом времени ($t \rightarrow \infty$) влияние начальных условий сглаживается. При этом $\langle v^2(t) \rangle$ принимает равновесное значение, равное kT/m . Поэтому с помощью (4.53) находим

$$\langle v^2(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \langle v^2 \rangle = C\tau_1/2m^2 = kT/m.$$

Отсюда получаем

$$C = 2kTm/\tau_1 = 2kT/B.$$

Подставляя найденное значение C в соотношение (4.53), имеем

$$\langle v^2(t) \rangle = v_0^2 e^{-2t/\tau_1} + \frac{kT}{m} \left[1 - e^{-2t/\tau_1} \right]. \quad (4.54)$$

Из этого выражения следует, что равновесное значение среднего квадрата скорости броуновской частицы установится лишь по прошествии времени, значительно превышающего τ_1 : $t \gg \tau_1$.

9. Пользуясь уравнением Ланжевена (4.11), определить характер зависимости координаты броуновской частицы от времени.

Решение. Воспользуемся соотношением (4.50) для скорости броуновской частицы, получаемом при интегрировании уравнения (4.11). Интегрируя выражение (4.50) для $v(t)$ по времени при условии $x(0) = 0$, получаем

$$x(t) = \int_0^t v(u) du.$$

Возведя это равенство в квадрат и усреднив по ансамблю реализаций случайных сил $F(t)$, найдем

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_0^t \int_0^s \langle v(u) \rangle \langle v(s) \rangle ds du. \quad (4.55)$$

Выражение для корреляционной функции скоростей получается с помощью (4.50). Учитывая свойство (4.12), получаем

$$\begin{aligned} \langle v(u)v(s) \rangle &= v_0^2 e^{-(u+s)/\tau_1} + e^{-(u+s)/\tau_1} \times \\ &\times \frac{1}{m^2} \int_0^u \int_0^s d\xi d\zeta e^{(\xi+\zeta)/\tau_1} \langle F(\xi)F(\zeta) \rangle. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Учитывая (4.13) и (4.15), переписываем (4.56) в виде

$$\langle v(u)v(s) \rangle = v_0^2 e^{-(u+s)/\tau_1} + \frac{kT}{m} \left[e^{-|u-s|/\tau_1} - e^{-(u+s)/\tau_1} \right]. \quad (4.57)$$

При получении (4.57) мы перешли к новым переменным

$$\xi - \zeta = \alpha, \quad (1/2)(\xi + \zeta) = \beta, \quad (4.58)$$

так что $d\xi d\zeta = d\alpha d\beta$. Подставляем (4.57) в (4.51) и делаем замену переменных типа (4.58) при вычислении интеграла, содержащего $\exp(-|u-s|/\tau_1)$. Для этого интеграла получаем

$$\begin{aligned} \frac{kT}{m} \int_0^t \int_0^s ds du e^{-|u-s|/\tau_1} &= \frac{kT}{m} \int_0^t d\beta \int_{-\beta}^{\beta} d\alpha e^{-|\alpha|/\tau_1} = \\ &= \frac{2kT}{m} \tau_1 t - \frac{2kT}{m} \tau_1^2 \left[1 - e^{-t/\tau_1} \right]. \end{aligned}$$

Остальные два интеграла вычисляются элементарно. В результате находим

$$\langle x^2(t) \rangle = v_0^2 \tau_1^2 \left[1 - e^{-t/\tau_1} \right]^2 + \frac{kT}{m} \tau_1^2 \left[-3 + 4e^{-t/\tau_1} - e^{-2t/\tau_1} \right] + 2BkTt. \quad (4.59)$$

Интересно проанализировать эту формулу в случае больших ($t \gg \tau_1$) и малых ($t < \tau_1$) времен. В первом случае из (4.59) получаем

$$\langle x^2(t) \rangle = 2BkTt,$$

что соответствует стохастическому движению броуновской частицы. Во втором случае система обнаруживает динамическое поведение.

Разлагая в (4.59) экспоненту в ряд Тейлора и удерживая квадратичные по t члены, получаем

$$\langle x^2(t) \rangle = v_0^2 t^2.$$

10. Определить, как изменится спектральная плотность $J(\omega)$ случайного стационарного процесса $x(t)$, если показание прибора, измеряющего значение $x_{\text{изм}}(t)$, соответствует среднему значению этой величины за время каждого измерения τ :

$$x_{\text{изм}}(t) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} x(t') dt'. \quad (4.60)$$

Решение. Подставим в формулу (4.60) спектральное представление (4.16) для величины $x(t)$:

$$x_{\text{изм}}(t) = \frac{1}{\tau} \frac{1}{2\pi} \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega x(\omega) e^{-i\omega t'}. \quad (4.61)$$

Меняя в (4.61) порядок интегрирования и вычисляя интеграл по t' приходим к соотношению

$$x_{\text{изм}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega x(\omega) \frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} e^{-i\omega t}. \quad (4.62)$$

С другой стороны, непосредственно применяя к $x_{\text{изм}}(t)$ формулу (4.16), имеем

$$x_{\text{изм}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega x_{\text{изм}}(\omega) e^{-i\omega t}. \quad (4.63)$$

Сравнивая (4.62) и (4.63), получаем

$$x_{\text{изм}}(\omega) = x(\omega) \frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2}. \quad (4.64)$$

Так как процесс $x(t)$ и, следовательно, $x_{\text{изм}}(t)$ стационарный, то вследствие (4.19)

$$\langle x_{\text{изм}}(\omega) x_{\text{изм}}(\omega_1) \rangle = J_{\text{изм}}(\omega) \delta(\omega + \omega_1) \cdot 2\pi.$$

Поэтому $J(\omega)$ и $J_{\text{изм}}(\omega)$ связаны соотношением

$$J_{\text{изм}}(\omega) = J(\omega) \left[\frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} \right]^2. \quad (4.65)$$

Таким образом, прибор, усредняющий показания по интервалу τ , обрезает частоты $|\omega| > 2\pi/\tau$ в спектральной плотности исходного случайного процесса, т.е. обладает определенной «полосой пропускания». Если ширина спектральной плотности $J(\omega)$ исходного процесса $x(t)$ намного превышает $2\pi/\tau$, то в формуле (4.65) можно произвести замену $J(\omega) \rightarrow J(0)$. При этом структура $J_{\text{изм}}(\omega)$ определяется только параметрами прибора. От исходного случайного процесса остается только $J(0)$; вся остальная информация теряется.

Прибор, усредняющий показания по интервалу τ , дает «правильные» значения измеряемой величины и в случае достаточно большого времени корреляции, когда $\gamma \rightarrow 0$: $1/\gamma \gg \tau$.

11. Какую среднюю тепловую скорость броуновской частицы мы обнаружим при визуальном измерении за промежуток времени $\tau = 0,1$ с? Масса частицы $m \sim 10^{-12}$ г, линейный размер $R \sim 10^{-4}$ см, температура среды $T \sim 3 \cdot 10^{-12}$ К, вязкость среды $\eta \sim 10^{-2}$ г/(см·с).

Решение. В соответствии (4.19) и (4.65) для среднего измеряемого квадрата скорости $\langle v_{\text{изм}}^2 \rangle$ имеем

$$\langle v_{\text{изм}}^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \left[\frac{\sin(\omega\tau/2)}{\omega\tau/2} \right]^2. \quad (4.66)$$

Подставляя в (4.66) выражение (4.20) для спектральной плотности $J(\omega)$

$$J(\omega) = J(0) \gamma^2 / (\omega^2 + \gamma^2)$$

и вводя обозначения $u = \omega\tau$, $s = \gamma\tau$, получаем

$$\langle v_{\text{изм}}^2 \rangle = \frac{2}{2\pi} \frac{J(0)}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1 - \cos x}{x^2} \frac{s^2}{x^2 + s^2}. \quad (4.67)$$

Интеграл в (4.67) вычисляется.

В результате, учитывая, что $\langle v^2(t) \rangle = kT/m = J(0)\gamma/2$, получаем

$$\langle v_{\text{изм}}^2 \rangle / \langle v^2(t) \rangle = (2/\gamma\tau) \left[1 - (1 - e^{-\gamma\tau}) / (\gamma\tau) \right]. \quad (4.68)$$

Отметим, что при заданных в условии задачи значениях параметров время релаксации составляет $1/\gamma = \tau_1 = m/(6\pi\eta R) \sim \sim 5 \cdot 10^7$ с. Поэтому $\gamma\tau = \tau/\tau_1 \sim 2 \cdot 10^6$, и в формуле (4.66) сразу можно заменить $J(\omega)$ на $J(0) = (kT/m)(2/\gamma)$. Опуская в (4.68) второе слагаемое в скобках, находим

$$\langle v_{\text{изм}}^2(t) \rangle / \langle v^2(t) \rangle = 2/\gamma\tau \sim 10^{-6}.$$

Итак, измеряемое значение тепловой скорости броуновской частицы оказывается в 10^3 раз меньше истинного равновесного значения.

12. Рассмотреть тепловые флуктуации в замкнутой цепи, состоящей из сопротивления R и индуктивности L , помещенной в термостат с температурой T . Определить спектральную плотность теплового шума ЭДС \mathcal{E} и тока I в цепи. Найти выражение для корреляционной функции $\langle I(t+\tau) I(t) \rangle$.

Решение. Закон Ома для рассмотренной цепи можно записать в виде

$$L\dot{I} + IR = \mathcal{E}. \quad (4.69)$$

Это уравнение имеет такой же вид, как и уравнение для одномерного броуновского движения (4.11). Поэтому, предполагая, что флуктуации ЭДС \mathcal{E} имеют характер белого шума, можно с помощью соотношений (4.15) непосредственно написать

$$\langle \mathcal{E}(t+\tau) \mathcal{E}(t) \rangle = 2kTR \delta(\tau). \quad (4.70)$$

Согласно определению (4.19) имеем

$$(\mathcal{E}^2)_{\omega} = 2kTR \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \delta(t) = 2kTR, \quad (4.71)$$

где $(\mathcal{E}^2)_{\omega}$ определяется соотношением

$$\langle \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}(\omega_1) \rangle = 2\pi(\mathcal{E}^2)_{\omega} \delta(\omega+\omega_1). \quad (4.72)$$

Уравнение (4.69) в представлении Фурье может быть записано в виде

$$(-i\omega L + R)I(\omega) = \mathcal{E}(\omega).$$

Теперь с помощью формулы (4.72) можно написать

$$(I^2)_{\omega} = (\mathcal{E}^2)_{\omega} / (R^2 + L^2\omega^2).$$

Используя (4.71), перепишем это соотношение следующим образом:

$$(I^2)_{\omega} = 2kTR / (R^2 + L^2\omega^2). \quad (4.73)$$

Для вычисления корреляционной функции $\langle I(t+\tau) I(t) \rangle$ воспользуемся формулой (4.19) и соотношением (4.73). Имеем

$$\langle I(t+\tau) I(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{2kTR}{R^2 + L^2 \omega^2} e^{-i\omega\tau}.$$

Вычисляя интеграл по теории вычетов, находим

$$\langle I(t+\tau) I(t) \rangle = \frac{kT}{L} \exp\left(-\frac{R}{L}\tau\right).$$

13. Получить функцию распределения по флуктуациям энергии в гауссовом приближении, исходя из классической функции распределения в каноническом ансамбле.

Решение. С помощью соотношений (2.11) и (2.3) выражение для классической функции распределения записывается в виде

$$\rho(q, p) = \exp \frac{F - H(q, p)}{kT}. \quad (4.74)$$

Для перехода к функции распределения по энергии необходимо выполнить суммирование по тем элементам объема фазового пространства системы, которые реализуют состояние с заданным значением энергии E . Такое суммирование можно выполнить, домножив (4.74) на $\delta[E - H(q, p)]$ и проинтегрировав по фазовому пространству:

$$\rho(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta[E - H(q, p)] \exp \frac{F - H(q, p)}{kT}.$$

Благодаря наличию δ -функции множитель, содержащий экспоненту, можно вынести за знак интеграла, заменив в нем $H(q, p)$ на E :

$$\rho(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \exp \frac{F - E}{kT} \int d\Gamma \delta[E - H(q, p)].$$

Оставшийся интеграл соответствует статистической сумме системы в микроканоническом ансамбле и равен полному числу состояний с энергией E . Учитывая, что безразмерная энтропия определяется как логарифм числа состояний, перепишем последнее равенство в виде

$$\rho(E) = \exp \frac{F - E}{kT} \exp \frac{S(E)}{k}.$$

Далее, учитывая термодинамическое определение свободной энергии $F = \bar{E} - TS(\bar{E})$, где \bar{E} — среднее значение энергии системы в каноническом ансамбле, и раскладывая $S(E)$ в ряд Тейлора около значения \bar{E} :

$$S(E) = S(\bar{E}) + \frac{\partial S}{\partial E}(E - \bar{E}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}(E - \bar{E}) + \dots,$$

получаем для $\rho(E)$ в квадратичном по ΔE приближении следующее выражение:

$$\rho(E) = \exp\left[-\frac{(\Delta E)^2}{2kC_V T^2}\right]. \quad (4.75)$$

При получении (4.75) учтены соотношения

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{C_V T^2}.$$

Формула (4.75) представляет собой искомую функцию распределения по флуктуациям энергии в гауссовом приближении. Обратим внимание на то, что эту функцию необходимо заново нормировать, поскольку нормировка исходной функции распределения была нарушена при обрыве тейлоровского разложения для $S(E)$:

$$\rho(E) = A \exp\left[-\frac{(\Delta E)^2}{2kC_V T^2}\right], \quad \int dE \rho(E) = 1.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Для системы с фиксированным объемом вычислить флуктуации термодинамических величин $\langle(\Delta S)^2\rangle$, $\langle(\Delta\mu)^2\rangle$, $\langle(\Delta T)^2\rangle$, $\langle(\Delta N)^2\rangle$, $\langle\Delta N\Delta T\rangle$, $\langle\Delta T\Delta\mu\rangle$, $\langle\Delta N\Delta\mu\rangle$, $\langle\Delta\mu\Delta S\rangle$, $\langle\Delta S\Delta N\rangle$ и $\langle\Delta S\Delta T\rangle$, используя функцию распределения (4.7).

2. Вычислить флуктуацию энергии $\langle(\Delta E)^2\rangle$, используя функцию распределения (4.7) при фиксированном объеме.

3. Вычислить флуктуацию энергии $\langle(\Delta E)^2\rangle$ в большом каноническом ансамбле и сравнить ответ с результатом, полученным в предыдущей задаче.

5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

5.1. Фазовые переходы I и II рода

Превращение, при котором первые производные от химического потенциала по давлению и температуре испытывают скачок, называется фазовым переходом I рода. Условия фазового перехода I рода имеют вид

$$\mu_1 - \mu_2 = 0, \quad (5.1)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы разных фаз, и

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu_2}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu_2}{\partial p}.$$

Условиями фазового перехода II рода являются

$$\mu_1 - \mu_2 = 0, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial T} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial \mu_2}{\partial p},$$

что касается производных второго порядка, то они в разных фазах различны.

Для количественного описания поведения системы вблизи точки фазового перехода II рода вводится дополнительная величина η — параметр порядка, среднее значение которого равно нулю в симметричной фазе (обычно при температурах $T \gg T_c$, где T_c — критическая температура) и отлично от нуля в несимметричной, низкотемпературной фазе. Зависимость термодинамического потенциала от η имеет вид

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + a(p)t\eta^2 + B(p, T)\eta^4, \quad (5.2)$$

где $a(p)$ и $B(p, T)$ — слабо зависящие от давления и температуры положительные функции $t = T - T_c$.

Эта формула позволяет вычислить среднее значение параметра порядка, рассчитать скачки теплоемкости, сжимаемости и т.д. Аналогичного вида разложения используются также для описания фазовых переходов I рода, если теплота перехода очень мала.

В подобных случаях в разложении термодинамического потенциала по степеням параметра порядка, кроме членов, содержащих четные степени η , возникают члены с нечетными степенями. В частности, вводят кубический член, коэффициент при котором остается конечным в точке фазового перехода.

При более детальном описании фазовых переходов вводится плотность термодинамического потенциала $\Phi(\mathbf{r})$ так, что полный термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi_{\Pi} = \Phi_0 + \int dV [\alpha(p)t\eta^2(\mathbf{r}) + b(p,T)\eta^4(\mathbf{r}) + q(\nabla\eta(\mathbf{r}))^2], \quad (5.3)$$

где последний член в прямых скобках учитывает вклад в Φ за счет градиентов параметра порядка. С помощью этой формулы можно, в частности, вычислять флуктуации параметра порядка, учитывая, что вероятность флуктуации при заданных p и T пропорциональна $\exp[-(\Phi_{\Pi} - \Phi_0)/kT]$, находить корреляционную функцию, вычислять флуктуационные вклады в теплоемкость и т.д.

5.2. Численные методы

при рассмотрении фазовых переходов

Интенсивное развитие электронно-вычислительной техники позволило широко использовать численные методы при рассмотрении фазовых переходов. Существует два основных подхода — метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики. Первый в основном используется при исследовании равновесных свойств, а второй — как для изучения равновесных свойств, так и для исследования кинетики. Описание обоих методов дается в соответствующих задачах.

ЗАДАЧИ

1. Определить температурное поведение равновесного значения параметра порядка η в несимметричной фазе в модели, где зависимость термодинамического потенциала Φ от параметра порядка имеет вид (5.2).

Решение. Равновесное значение $\bar{\eta}$ параметра порядка η определяется из условия минимума термодинамического потенциала Φ , задаваемого формулой (5.2). Таким образом, $\bar{\eta}$ находится из уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 = 0. \quad (5.4)$$

Это уравнение имеет три решения:

$$\bar{\eta} = 0, \quad \bar{\eta} = \pm [a(T_c - T)/2B]^{1/2}. \quad (5.5)$$

Первое решение ($\bar{\eta} = 0$) относится к симметричной фазе, а второе и третье — к несимметричной. Отсюда получаем, дифференцируя (5.5) по температуре:

$$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T} = \mp \frac{1}{2} \left[\frac{a}{2B(T_c - T)} \right]^{1/2}. \quad (5.6)$$

Температурная зависимость равновесного значения параметра порядка $\bar{\eta}(T)$ определяет характер приближения системы к точке фазового перехода. Обратим внимание на то, что вследствие (5.6) производная от $\bar{\eta}$ по температуре имеет разрыв второго рода в точке перехода, в то время как сама $\bar{\eta}$ непрерывна.

2. Пусть разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка имеет вид

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + a(T - T^*)\eta^2 - C\eta^3 + B\eta^4, \quad (5.7)$$

где a , C и B — положительные константы. Найти равновесное значение параметра порядка; показать, что в такой системе имеет место фазовый переход I рода; определить температуру фазового перехода.

Решение. Условие минимума термодинамического потенциала по переменной η ($\partial\Phi/\partial\eta = 0$) дает

$$2A\eta - 3C\eta^2 + 4B\eta^3 = 0, \quad (5.8)$$

где $A = a(T - T^*)$.

Уравнение (5.8) имеет три решения:

$$\eta = 0, \quad \eta_{\pm} = \frac{3}{8} \frac{C}{B} \left[1 \pm \left[1 - \frac{32AB}{9C^2} \right]^{1/2} \right]. \quad (5.9)$$

Обратим внимание, что решение со знаком минус перед квадратным корнем не соответствует условию минимума термодинамического потенциала, поскольку в этом случае вторая производная от Φ оказывается отрицательной, в чем можно убедиться подстановкой этого корня в выражение

$$\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = 2a(T - T^*) - 6C\eta + 12B\eta^2.$$

Решение $\eta = 0$ соответствует симметричной фазе, а $\eta \neq 0$ — несимметричной фазе.

Существование отличного от нуля коэффициента при η^3 в (5.7) допускает возможность равенства термодинамических по-

тенциалов обеих фаз при некоторой температуре T_c , т.е.

$$a(T_c - T^*)\eta_c^2 - C\eta_c^3 + B\eta_c^4 = 0, \quad (5.10)$$

где значение $\eta_c = \eta_+|_{T=T_c}$ определяется формулой (5.9):

$$\eta_c = \frac{3}{8} \frac{C}{B} \left[1 + \left[1 - 32aB \frac{T_c - T^*}{9C^2} \right]^{1/2} \right]. \quad (5.11)$$

Поскольку $\eta_c \neq 0$, то вместо (5.10) имеем

$$a(T_c - T^*) - C\eta_c + B\eta_c^2 = 0. \quad (5.12)$$

Сравнивая уравнения (5.8) и (5.12) при $\eta = \eta_c$, имеем

$$2a(T_c - T^*) = C\eta_c.$$

Отсюда, подставляя выражение (5.11) для η_c , получаем уравнение для определения температуры фазового перехода

$$\left[16aB \frac{T_c - T^*}{3C^2} - 1 \right]^2 = 1 - 32aB \frac{T_c - T^*}{9C^2}.$$

Решая это уравнение, получаем

$$T_c = T^* + \frac{C^2}{4aB}.$$

Таким образом, температура фазового перехода I рода оказывается выше T^* .

3. Вычислить теплоту фазового перехода в модели, где зависимость термодинамического потенциала Φ от параметра порядка η имеет вид (5.7).

Решение. Теплота Q фазового перехода определяется изменением энтропии системы S при переходе:

$$Q = T_c \Delta S. \quad (5.13)$$

В симметричной фазе энтропия системы $S = -\partial\Phi/\partial T$ при учете (5.7) равна

$$S_{\text{сим}} = S_0 = -\partial\Phi_0/\partial T. \quad (5.14)$$

В несимметричной фазе аналогично имеем

$$S_{\text{несим}} = -\partial\Phi_0/\partial T - a\eta^2. \quad (5.15)$$

Для изменения энтропии ΔS на основе (5.14) и (5.15) получаем

$$\Delta S = S_{\text{сим}} - S_{\text{несим}} = a\eta^2. \quad (5.16)$$

Теперь с помощью (5.13) имеем

$$Q = T_c a\eta^2. \quad (5.17)$$

Для окончательного определения Q в (5.17) необходимо подставить значение η в точке фазового перехода $\eta|_{T=T_c}$. Для этого можно воспользоваться формулой (5.17) предыдущей задачи. В результате находим

$$Q = \frac{T_c a C^2}{4B^2} = \left[T^* + \frac{C^2}{4aB} \right] \frac{aC^2}{4B^2}.$$

4. Показать, что в модели, принятой в задачах 2 и 3, симметричная фаза абсолютно неустойчива при температурах $T < T^*$. Найти температуру T^{**} , при которой теряет устойчивость несимметричная фаза.

Решение. Симметричная фаза становится неустойчивой при таких температурах, когда вторая производная от термодинамического потенциала Φ по параметру порядка η отрицательна. Граничная температура T возникновения неустойчивости соответствует равенству нулю второй производной. Поскольку в симметричной фазе $\eta = 0$, то температура T , соответствующая потере устойчивости, согласно (5.7) определяется равенством

$$\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 = 2a(T - T^*) = 0. \quad (5.18)$$

Отсюда следует, что потеря устойчивости симметричной фазы происходит при $T = T^*$.

Для определения температуры T^{**} , при которой теряет устойчивость несимметричная фаза, следует таким же образом исследовать выражение для $\partial^2 \Phi / \partial \eta^2$ при $\eta \neq 0$. Однако результат можно получить и проще, если использовать полученное в задаче 2 явное выражение для равновесного значения параметра порядка $\bar{\eta}$ в несимметричной фазе (5.9). Поскольку $\bar{\eta}$ вещественно, то подкоренное выражение в (5.9) должно быть неотрицательно. Отсюда немедленно получаем

$$1 - 32(T - T^*)aB/9C^2 \geq 0. \quad (5.19)$$

Предельное значение температуры, удовлетворяющее соотношению (5.19), есть

$$T^{**} = T^* + 9C^2/(32aB). \quad (5.20)$$

5. В системах, размеры которых сравнимы с радиусом корреляции, при больших флуктуациях нельзя пренебречь членом порядка η^4 в разложении (5.3) для термодинамического потенциала. Вычислить среднее значение квадрата флуктуации параметра порядка $\langle \eta^2 \rangle$ в симметричной фазе для таких систем.

Решение. Прежде всего отметим, что в выражении (5.3) можно пренебречь градиентным членом, поскольку характерный размер области однородности системы, определяемый радиусом корреляции, в данном случае оказывается одного порядка с линейными размерами системы. Поэтому вероятность флуктуации параметра порядка η записывается в виде

$$\omega \sim \exp[(-a\tau\eta^2 - B\eta^4)/(kT)].$$

Записав условие нормировки плотности вероятности в виде

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp[(-a\tau\eta^2 - B\eta^4)/(kT)] = 1,$$

получим следующее выражение для $\langle \eta^2 \rangle$:

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \eta^2 \exp\left[-\frac{a\tau\eta^2 + B\eta^4}{kT}\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp\left[-\frac{a\tau\eta^2 + B\eta^4}{kT}\right]}. \quad (5.21)$$

Интегралы легко вычисляются с помощью формулы

$$\int_0^{\infty} dx x^{\nu-1} \exp(-\beta x^2 - \gamma x) = (2\beta)^{-\nu/2} \Gamma(\nu) \exp\left[\frac{\gamma^2}{8\beta}\right] D_{-\nu}\left[\frac{\gamma}{\sqrt{2\beta}}\right], \quad (5.22)$$

где D_n — функция параболического цилиндра. В результате

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{kT}{B}} \frac{D_{-3/2}(a\tau/\sqrt{2BkT})}{D_{-1/2}(a\tau/\sqrt{2BkT})}.$$

6. При постоянном объеме и температуре вероятность флуктуации может быть записана следующим образом:

$$\omega \sim \exp(-\Delta F/kT),$$

где ΔF — изменение свободной энергии, связанное с флуктуациями. Пусть

$$\Delta F = \int dV [a\eta^2(\mathbf{r}) + b(\nabla\eta(\mathbf{r}))^2]. \quad (5.23)$$

Вычислить среднеквадратичные флуктуации фурье-компонент $\eta_{\mathbf{q}}$ величины $\eta(\mathbf{r})$ в разложении

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \eta_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.24)$$

Решение. Коэффициенты $\eta_{\mathbf{q}}$ в разложении (5.24) определяются соотношением

$$\eta_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \int dV \eta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.25)$$

Подставляя разложение (5.24) для $\eta(\mathbf{r})$ в (5.23), получаем для изменения свободной энергии выражение

$$\Delta F = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}_1} \int dV (a - b\mathbf{q}\mathbf{q}_1) \eta_{\mathbf{q}} \eta_{\mathbf{q}_1} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}_1)\mathbf{r}]. \quad (5.26)$$

Интегрирование соотношения (5.26) по объему приводит к равенству

$$\int dV \exp[i(\mathbf{q}+\mathbf{q}_1)\mathbf{r}] = V\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}_1},$$

где $\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}_1}$ — символ Кронекера.

Теперь для ΔF имеем

$$\Delta F = V \sum_{\mathbf{q}} (a + bq^2) |\eta_{\mathbf{q}}|^2,$$

где для $|\eta_{\mathbf{q}}|^2 = \eta_{\mathbf{q}}\eta_{\mathbf{q}}^*$ справедливо равенство

$$|\eta_{\mathbf{q}}|^2 = \eta_{\mathbf{q}}\eta_{-\mathbf{q}}.$$

Так как $\eta(\mathbf{r})$ вещественно, то в силу (5.25) $\eta_{-\mathbf{q}} = \eta_{\mathbf{q}}^*$. Записав $\eta_{\mathbf{q}}$ в виде суммы вещественной и мнимой частей: $\eta_{\mathbf{q}} = \eta'_{\mathbf{q}} + i\eta''_{\mathbf{q}}$, получим

$$|\eta_{\mathbf{q}}|^2 = \eta'^2_{\mathbf{q}} + \eta''^2_{\mathbf{q}}. \quad (5.27)$$

Вероятность флуктуации ω окончательно определяется формулой

$$\omega \sim \exp[-V \sum_{\mathbf{q}} (a+bq^2) |\eta_{\mathbf{q}}|^2 / (kT)]. \quad (5.28)$$

Видно, что в соответствии с (5.27) она распадается на произведение вероятностей флуктуаций для вещественной и мнимой частей каждой фурье-компоненты

$$\omega = \prod_{\mathbf{q}} \omega(\eta_{\mathbf{q}}),$$

где для $\omega(\eta_{\mathbf{q}})$ с учетом того, что $|\eta_{\mathbf{q}}|^2$ входит в сумму по \mathbf{q} в (5.28) дважды (+ \mathbf{q} и $-\mathbf{q}$), имеем

$$\omega(\eta_{\mathbf{q}}) \sim \exp\left[-\frac{2V(a+bq^2)}{kT} (\eta'^2_{\mathbf{q}} + \eta''^2_{\mathbf{q}})\right].$$

Флуктуации $\eta'_{\mathbf{q}}$ и $\eta''_{\mathbf{q}}$ вычисляются независимо, и в соответствии с формулой (4.3) находим

$$\langle |\eta_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \langle \eta'^2_{\mathbf{q}} \rangle + \langle \eta''^2_{\mathbf{q}} \rangle = kT / [2V(a+bq^2)].$$

7. Существуют системы, в которых линия фазовых переходов II рода (на диаграммах p, T) переходит в линию фазовых переходов I рода. Точка перехода одной кривой в другую называется трикритической ($T_{\text{тр}}$). Вблизи трикритической точки разложение термодинамического потенциала по степеням параметра порядка имеет вид

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + A(p, T)\eta^2 + B(p, T)\eta^4 + D(p, T)\eta^6, \quad (5.29)$$

где функция $D(p, T)$ больше нуля и считается постоянной. Линия фазовых переходов II рода определяется условиями $A(T_c(p)) =$

$= 0$, $B > 0$. На линии переходов I рода $B < 0$, так что в трикритической точке $A = 0$, $B = 0$.

На линии фазовых переходов I рода T_{cl} найти среднее значение параметра порядка в несимметричной фазе и определить связь между коэффициентами A , B и D .

Решение. Как мы знаем, на линии фазовых переходов I рода находятся в равновесии симметричная и несимметричная фазы, т.е. выполняется условие

$$A(p, T_{cl}) + B(p, T_{cl})\eta^2 + D\eta^4 = 0. \quad (5.30)$$

Поскольку в несимметричной фазе $\bar{\eta} \neq 0$, мы произвели сокращение на η^2 . Второе условие состоит в том, что в равновесии термодинамический потенциал минимален. Дифференцируя (5.29):

$$A(p, T_{cl}) + 2B(p, T_{cl})\eta^2 + 3D\eta^4 = 0, \quad (5.31)$$

и вычитая (5.31) из (5.30), получаем

$$\eta^2 = -B(p, T_{cl})/D. \quad (5.32)$$

Подставляя это выражение в условие фазового равновесия (5.30), находим

$$4A(p, T_{cl})D = B^2(p, T_{cl}). \quad (5.33)$$

Соотношение (5.33) представляет собой уравнение линии переходов I рода.

8. В гауссовом приближении вычислить флуктуации параметра порядка в симметричной и несимметричной фазах на линии фазового перехода I рода.

Решение. При фиксированных p и T вероятность флуктуации определяется фактором

$$\exp(-\Delta\Phi/kT). \quad (5.34)$$

В гауссовом приближении в симметричной и несимметричной фазах

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{\text{сим}} &= A\delta\eta^2 \\ \Delta\Phi_{\text{несим}} &= A\delta\eta^2 + 12B\eta^2\delta\eta^2 + 30D\eta^4\delta\eta^2. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Подставляя сюда значение η^2 из формулы (5.32), получаем

$$\Delta\Phi_{\text{несим}} = \left[A + \frac{3}{2} \frac{B^2}{D} \right] \delta\eta^2,$$

или с учетом уравнения линии фазового равновесия (5.33)

$$\Delta\Phi_{\text{несим}} = 7A\delta\eta^2.$$

Вычисляя флуктуации в соответствии с правилами, изложенными в разд. 4, получаем

$$\langle (\delta\eta)^2 \rangle_{\text{сим}} = kT/(2A), \quad \langle (\delta\eta)^2 \rangle_{\text{несим}} = kT/(14A).$$

Видно, что в симметричной фазе флуктуации параметра порядка в семь раз больше.

9. При фазовом переходе II рода теплоемкость C_p испытывает скачок. В низшем по η приближении найти величину скачка и исследовать, как она меняется при приближении к трикритической точке.

Решение. Прежде всего вычислим изменение энтропии при фазовом переходе II рода. В несимметричной фазе с помощью (5.29) имеем

$$S = -(\partial\Phi/\partial T)_p = S_0 - a\eta^2 - b\eta^4, \quad (5.36)$$

где $a = (\partial A/\partial T)_p$, $b = (\partial B/\partial T)_p$, S_0 — энтропия в симметричной фазе.

Равновесное значение параметра порядка можно найти из требования минимума термодинамического потенциала $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. С помощью (5.29) получаем

$$A + 2B\eta^2 + 3D\eta^4 = 0. \quad (5.37)$$

Решая это уравнение относительно η^2 , находим равновесное значение

$$\eta_0^2 = \frac{1}{3D} \left[-B + \sqrt{B^2 - 3AD} \right]. \quad (5.38)$$

Подставляя (5.38) в (5.36) и дифференцируя по T , получаем для скачка теплоемкости

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= T \left[\frac{\partial(S - S_0)}{\partial T} \right]_p = -T(a + 2b\eta_0^2) \left[\frac{\partial\eta_0^2}{\partial T} \right]_p = \\ &= -T \left[a + \frac{2b}{3D} \left[-B + \sqrt{B^2 - 3AD} \right] \right] \frac{1}{3D} \left[-b + \frac{2Bb - 3aD}{\sqrt{B^2 - 3AD}} \right]. \quad (5.39) \end{aligned}$$

При вычислении (5.39) пренебрегается температурной зависимостью коэффициентов a и b по сравнению с более сильной зависимостью величин A и B , входящих в выражение для η_0^2 .

Поскольку вычисляется скачок теплоемкости, то все величины надо брать на линии фазового перехода II рода, где $A = 0$. При этом из (5.39) следует

$$\Delta C_p = Ta^2/(2B).$$

По мере приближения к трикритической точке со стороны фазовых переходов II рода положительный коэффициент B убывает, причем $B(T_{кр}) = 0$. Следовательно, скачок теплоемкости в трикритической точке обращается в бесконечность.

10. В теории фазовых переходов, основанной на модели эффективного гамильтониана, оказывается удобным представление термодинамического потенциала системы Ω в виде

$$\Omega = -kT \ln \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp \left[-\frac{\Omega[\eta]}{kT} \right], \quad (5.40)$$

где $\Omega[\eta]$ — термодинамический потенциал системы, представляющий собой функционал от параметра порядка η , взятый при фиксированном значении этого параметра. Опираясь на обычное определение термодинамического потенциала (2.4), (2.5), показать возможность представления его в виде (5.40).

Решение. В рассматриваемом случае формулы (2.4), (2.5) позволяют записать выражение для термодинамического потенциала в виде

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} \exp \frac{\mu N}{kT} \int d\Gamma_N \exp \left[-\frac{H_N(q, p)}{kT} \right] \right\}, \quad (5.41)$$

$$d\Gamma_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} d\Gamma.$$

Интегрирование по фазовому пространству системы можно провести в два этапа: сначала перебрать все возможные состояния при фиксированном значении параметра порядка η , а затем выполнить интегрирование по η :

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \sum_{N=0}^{\infty} \exp \frac{\mu N}{kT} \int d\Gamma_N(\eta) \exp \left[-\frac{H_N(q, p | \eta(q, p))}{kT} \right] \right\}, \quad (5.42)$$

где $H_N(q, p | \eta(q, p))$ — гамильтониан при фиксированном значении η , в котором допустимы только те значения динамических переменных q и p , которые реализуют заданное значение параметра порядка η . Технически такое двухэтапное вычисление термодинамического потенциала удобно осуществить, введя дополнительное интегрирование с δ -функцией вида $\delta(\eta - \eta(q, p))$:

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \sum_{N=0}^{\infty} \exp \frac{\mu N}{kT} \int d\Gamma_N \delta(\eta - \eta(q, p)) \exp \left[-\frac{H_N(q, p | \eta(q, p))}{kT} \right] \right\}. \quad (5.43)$$

Введя обозначение

$$\Omega[\eta] = -kT \ln \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} \exp \frac{\mu N}{kT} \int d\Gamma_N \delta(\eta - \eta(q, p)) \exp \left[- \frac{H_N(q, p, \eta(q, p))}{kT} \right] \right\}, \quad (5.44)$$

видим, что выражение (5.43) приводится к формуле (5.40).

При рассмотрении конкретных физических систем на основе соотношения (5.40) для $\Omega[\eta]$ обычно используется какое-либо модельное выражение.

11. Вычислить термодинамический потенциал системы, для которой

$$\Omega[\eta] = \tilde{\Omega}_0 + g\tau\eta^2 + G\eta^4,$$

где g и G — константы, $\tau = (T - T_c)/T_c$, $\tilde{\Omega}_0$ — слагаемое, не зависящее от параметра порядка.

Решение. Используя формулу (5.40) предыдущей задачи, имеем для термодинамического потенциала

$$\Omega = \tilde{\Omega}_0 - kT \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp \left[- \frac{g\tau\eta^2 + G\eta^4}{kT} \right] \right]. \quad (5.45)$$

Входящий в соотношение (5.45) интеграл выражается через функцию параболического цилиндра аналогично тому, как это было сделано в задаче 5. Используя соотношение (5.22), приводим выражение (5.45) к виду

$$\Omega = \tilde{\Omega}_0 - kT \ln \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{2G}{kT} \right)^{-1/4} D_{-1/2} \left[\frac{g\tau}{\sqrt{2kTG}} \right] \right] - \frac{g^2\tau^2}{8G}.$$

12. Вычислить термодинамический потенциал системы, в которой функционал от параметра порядка $\Omega[\eta]$ имеет вид

$$\Omega[\eta] = \int d\mathbf{r} [a\tau\eta^2(\mathbf{r}) + b(\nabla\eta(\mathbf{r}))^2]. \quad (5.46)$$

Решение. Для вычисления Ω воспользуемся формулой (5.40), учитывая, что интегрирование по параметру порядка η удобно выполнить с помощью фурье-разложения

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \eta_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (5.47)$$

Поступая так же, как в задаче 6, приходим к соотношению

$$\Omega[\eta] = V \sum_{\mathbf{q}} (a\tau + bq^2) |\eta_{\mathbf{q}}|^2. \quad (5.48)$$

Теперь выражение для Ω (5.40) принимает вид

$$\Omega = -kT \ln \prod_{\mathbf{q}} \int d\eta'_{\mathbf{q}} d\eta''_{\mathbf{q}} \exp \left[-V(a\tau + bq^2) (\eta'_{\mathbf{q}}{}^2 + \eta''_{\mathbf{q}}{}^2) / kT \right]. \quad (5.49)$$

При получении (5.49) использовано соотношение (5.27) и учтено, что интегрирование по η в (5.40) в рассматриваемом случае должно пониматься как интегрирование по всем независимым фурье-компонентам параметра порядка. Действительно, в отличие от формулы (5.40) здесь необходимо перебрать всевозможные пространственные конфигурации распределения параметра порядка, что после перехода к фурье-представлению соответствует интегрированию по всем фурье-компонентам. После выполнения интегрирования по η'_q и η''_q выражение (5.49) принимает вид

$$\Omega = kT \sum_q \ln \frac{V(a\tau + bq^2)}{\pi kT}. \quad (5.50)$$

Суммирование по q следует проводить, введя так называемый параметр обрезания — некоторое значение q_0 , малое по сравнению с обратным атомным размером, поскольку говорить о параметре порядка имеет смысл только на расстояниях, где еще применимо понятие о макроскопических свойствах вещества. Переходя от суммирования к интегрированию в (5.50) и вычисляя интеграл в сферической системе координат, находим

$$\Omega = kT \frac{2\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{q_0} dq q^2 \ln \frac{V(a\tau + bq^2)}{\pi kT} = \frac{kTV}{4\pi^2} \left\{ \frac{1}{3} q_0^3 \ln \frac{Vb}{\pi kT} + \frac{1}{3} \left[q_0^3 \ln \left[\frac{a\tau}{b} + q_0^2 \right] - \frac{2}{3} q_0^3 + \frac{2a\tau q_0}{b} - 2 \left[\frac{a\tau}{b} \right]^{3/2} \operatorname{arctg} \left[q_0 \sqrt{\frac{b}{a\tau}} \right] \right] \right\}.$$

Обратим внимание, что интегрирование производится только по половине q -пространства, поскольку η_q и η_{-q} независимы.

13. Исследовать методом Монте-Карло температурную зависимость намагниченности, восприимчивости и теплоемкости в двумерной квадратной решетке Изинга в окрестности точки фазового перехода II рода. В этой модели гамильтониан системы записывается в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j, \quad (5.51)$$

где μ_i и μ_j принимают только два значения: +1 и -1, а суммирование проводится по ближайшим соседям выделенного узла.

Решение. Описанная модель может быть достаточно просто рассчитана и проанализирована на ЭВМ. Задается квадратная плоская решетка с числом узлов $N = L \times L$. Можно рассматривать либо конечную решетку, либо решетку с периодическими граничными условиями, чтобы устранить влияние границ.

Второй способ предпочтительнее, поскольку при этом результаты значительно точнее. При периодических граничных условиях считается, что решетка окружена точно такими же копиями системы. Поэтому, если каждый спин задавать парой индексов x и y ($\mu_{x,y}$), где $1 < x < L$, $1 < y < L$, то

$$\mu_{x\pm L,y} = \mu_{x,y}, \quad \mu_{x,y\pm L} = \mu_{x,y}, \quad \mu_{x\pm L,y\pm L} = \mu_{x,y}.$$

Спины, находящиеся на границе, взаимодействуют с соседями основной решетки и с окружающими копиями.

Процедура, проводимая на машине, состоит в следующем. Произвольно задается начальная конфигурация спинов. Можно либо считать все μ равными $+1$ или -1 , либо использовать подпрограмму случайных чисел (для машины серии ЕС это подпрограмма RANDU), когда величина ξ меняется случайным образом на промежутке $[0, 1]$. Нетрудно для каждого узла реализовать программу типа бросания монеты:

$$\text{при } \xi \leq 0,5 \quad \mu_{x,y} = 1, \quad \text{при } \xi > 0,5 \quad \mu_{x,y} = -1.$$

Далее полезно напечатать начальное состояние, чтобы иметь возможность следить за его эволюцией. Параметрами, которые вычисляются для такой системы, будут: намагниченность $M = \sum_i \mu_i$ (полезно также иметь модуль этой величины $|M| = |\sum_i \mu_i|$), энергия системы, рассчитываемая по формуле (5.29) (ее удобно вычислять в единицах kT). Для этого вводится параметр $K = I/(kT)$ или K^{-1} — «безразмерная температура». При вычислениях следует иметь в виду, что при $I > 0$ система ферромагнитная, а при $I < 0$ антиферромагнитная. Восприимчивость χ определяется из формулы для флуктуации намагниченности

$$\chi = K (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2).$$

И наконец, зная энергию как функцию температуры, можно вычислить теплоемкость $C = dE/dT$.

Обратим внимание, что в точке фазового перехода при вычислении на ЭВМ χ и C должны иметь максимумы, а $\langle M \rangle$ — обращаться в нуль, если двигаться со стороны низких температур.

Вычисление средних значений проводится методом Монте-Карло. Он позволяет построить марковскую цепь так, чтобы конфигурации появлялись с весом $e^{-H/(kT)}$. Как альтернативный вариант можно было бы осуществить перебор всех возможных конфи-

гураций (их будет 2^N). Но при больших N такая процедура не рациональна.

Аппарат марковской цепи позволяет организовать последовательную процедуру перебора конфигураций с выбранными специальным образом переходными вероятностями от одной конфигурации к другой так, чтобы конфигурации после некоторого начального участка уже имели вероятности $e^{-H/(kT)}$.

Итак, у нас есть основная плоская ячейка размером $L \times L$. Прежде всего, с вероятностью $1/L$ для каждой из двух координат $\{x, y\}$ выбираем узел. Координаты каждого узла выбираем по формуле

$$p = \xi L + 1,$$

где ξL округляется до меньшего из двух целых чисел $A < \xi L < A + 1$. Пусть номер этого узла равен $N_0(x, y)$. Совершаем пробный переворот спина этого узла, т.е. заменяем μ_{N_0} на $-\mu_{N_0}$. Подсчитываем изменение энергии при таком перевороте:

$$\Delta U(\mu_{N_0} \rightarrow -\mu_{N_0}) = U(-\mu_{N_0}) - U(\mu_{N_0}).$$

При вычислении изменения энергии, естественно, принимаются во внимание только ближайшие соседи. Если $\Delta U \leq 0$, то переворот осуществляется, и мы приходим к новой конфигурации. Если $\Delta U > 0$, то переворот осуществляется с вероятностью $e^{-\Delta U/(kT)}$, которая лежит в интервале $0 < e^{-\Delta U/(kT)} < 1$. Для этого берется случайное число $0 < \xi < 1$ и сравнивается с $e^{-\Delta U/(kT)}$. Если $\xi < e^{-\Delta U/(kT)}$, то переворот осуществляется; если $\xi > e^{-\Delta U/(kT)}$, то перехода нет, и система остается в прежнем состоянии. Но это состояние учитывается фактически еще раз в счетчике числа конфигураций, и оно принимается во внимание при вычислении средних значений

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^G X_i / G,$$

где G — полное число конфигураций.

Поскольку начальное состояние задается произвольно, то с вероятностью, близкой к единице, оно сильно неравновесно. Для того чтобы его не учитывать, а также не рассматривать переходный процесс, надо задать определенное число шагов отсекания, когда процедура выполняется, но ничего не заносится в сумматор.

На каждом шаге вычислений определяются значения момента, квадрата момента и энергии. При анализе окрестности точки фазового перехода следует задать начальную температуру и затем двигаться с определенным шагом. В качестве опорной точки можно использовать критическую температуру T_c , которая известна из точного решения Онзагера

$$2\text{th}^2 \frac{I}{kT_c} = 1.$$

Даже для систем порядка 6×6 или 10×10 «машинное» решение уже близко к точному, особенно если применять описанные выше периодические граничные условия.

Составьте программу в соответствии с описанной процедурой расчета и проведите вычисления на ЭВМ.

14. Методом молекулярной динамики исследовать свойства системы из N частиц, взаимодействующих между собой посредством потенциала Леннарда–Джонса, помещенных в куб с ребром L , проверить установление в системе максвелловского распределения по скоростям, вычислить корреляционную функцию скорости $\langle v(0)v(t) \rangle$, рассчитать радиальную функцию распределения, вычислить энергию и теплоемкость C_V и исследовать поведение теплоемкости вблизи критической точки.

Решение. Для системы из N частиц записываются уравнения движения

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (5.52)$$

$$\mathbf{F}_i = - \sum_j \nabla \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

есть сила, действующая на i -частицу со стороны остальных частиц. Для устранения влияния стенок на систему накладываются периодические граничные условия, согласно которым считается, что куб находится в центре системы, состоящей из точно таких же кубов с тем же распределением частиц. При этом, если частица уходит из исследуемого куба, необходимо учесть, что из соседнего куба в него войдет частица. При вычислении сил \mathbf{F}_i необходимо учитывать только несколько ближайших соседей, т.е. учитывать взаимодействие в области с фиксированным радиусом R . Потенциал межмолекулярного взаимодействия в форме Леннарда–Джонса имеет вид

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right].$$

В начальный момент положения частиц задаются произвольно. Скорости выбираются таким образом, чтобы средняя кинетическая энергия соответствовала определенной температуре и $\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i = 0$, т.е. отсутствовали направленные потоки. Параметры интересующей системы можно найти по справочникам. Например, для жидкого аргона при температуре $T = 95$ К и плотности $\rho = 1,374$ г/см³ они равны

$$\frac{\varepsilon}{kT} = 1,26, \quad \frac{\sigma}{L} N^{1/3} = 0,934, \quad \left[\frac{\varepsilon}{m\sigma^2} \right]^{1/2} = 4,65 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}.$$

Численное интегрирование системы (5.52) проводится следующим образом. После l -го шага по времени известны совокупности координат $\{\mathbf{r}_i^{(l)}\}$, скоростей $\{\mathbf{v}_i^{(l)}\}$ и ускорений $\{\mathbf{a}_i^{(l)}\}$. Тогда скорости и координаты, спустя промежуток времени

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{i0}^{(l+1)} &= \mathbf{v}_i^{(l)} + \mathbf{a}_i^{(l)} \Delta t, \\ \mathbf{r}_{i0}^{(l+1)} &= \mathbf{r}_{i0}^{(l)} + \frac{1}{2} \Delta t \left[\mathbf{v}_{i0}^{(l+1)} + \mathbf{v}_i^{(l)} \right]. \end{aligned}$$

Этот результат обычно уточняется следующим образом. По значениям $\{\mathbf{r}_{i0}^{(l+1)}\}$ находятся новые ускорения $\{\mathbf{a}_i^{(l+1)}\}$. Затем скорости и координаты снова пересчитываются в предположении, что ускорение изменилось на этом шаге линейно:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i^{(l+1)} &= \mathbf{v}_i^{(l)} + \frac{1}{2} \left[\mathbf{a}_i^{(l)} + \mathbf{a}_i^{(l+1)} \right] \Delta t, \\ \mathbf{r}_i^{(l+1)} &= \mathbf{r}_{i0}^{(l+1)} + \frac{1}{6} \left[\mathbf{a}_i^{(l+1)} - \mathbf{a}_i^{(l)} \right] (\Delta t)^2. \end{aligned}$$

Число частиц выбирается равным 10–20, интервал времени $\Delta t \sim 10^{-13}$ с. Максвелловское распределение по скоростям, которое должно установиться через некоторое число шагов, проверяется по известным значениям моментов максвелловской функции распределения

$$\langle v^2 \rangle, \langle v^4 \rangle, \dots, \langle v^{2n} \rangle, \quad n = 4, 5.$$

Если значения, полученные на l -м шаге, совпадают с точно вычисляемыми с помощью функции распределения Максвелла с погрешностью порядка 10%, то распределение по скоростям можно считать установившимся. Необходимо также проверить, выполняется ли закон сохранения энергии. Если он начинает заметно нарушаться, то надо уменьшить временной шаг Δt .

Автокорреляционная функция скоростей $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$ вычисляется путем усреднения по всем частицам с начальным моментом

t_0 с последующим усреднением по разным начальным моментам $t_{01}, t_{02}, \dots, t_{0p}$:

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{1}{Np} \sum_{l=1}^p \sum_{i=1}^N v_i(t_{0l}) v_i(t_{0l}+t).$$

Радиальная функция распределения $g(r)$, которая имеет физический смысл плотности вероятности нахождения частицы на расстоянии r от данной, вычисляется следующим образом. Вокруг каждой частицы проводятся шаровые слои толщиной примерно $0,1-0,2$ диаметра частицы $g \sim \sigma$. Измеряется среднее число частиц в каждом слое. Функция $g(r)$ определяется как отношение этого числа частиц к числу частиц при средней плотности N/L^3 . Таким образом, при больших r величина $g(r)$ стремится к единице.

Энергия системы вычисляется по формуле

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2.$$

Для вычисления теплоемкости необходимо выполнить расчеты энергии при разных температурах.

Для исследования окрестности критической точки необходимо задать в системе критическую плотность и выполнить расчеты при температурах, близких к критической, но несколько превосходящих ее. Составьте программу в соответствии с описанной процедурой и проведите расчеты на ЭВМ.

Нарисуйте графики зависимости автокорреляционной функции скоростей от времени, радиальной функции распределения от расстояния и теплоемкости C_V от температуры.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сравните результаты, полученные в задаче 7, с точным решением Онзагера для двумерной решетки Изинга (см.: Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — С. 541). Насколько отличается получившееся поведение теплоемкости от логарифмического закона $C \sim |\ln|T - T_c||$? Согласуется ли температурная зависимость магнитного момента с выражением $\eta = \text{const} \cdot (T_c - T)^{1/8}$?

2. При расчетах методом молекулярной динамики (задача 8) определить число шагов, через которое устанавливается максвелловское распределение по скоростям.

6. ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЯВЛЕНИЙ

6.1. Уравнения Лиувилля и Неймана

Основу динамического подхода к описанию статистических свойств систем многих частиц составляют уравнения Лиувилля и Неймана для классических и квантовых систем соответственно. Уравнение Лиувилля, которому удовлетворяет n -частичная функция распределения $\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, p_1, \dots, p_n, t)$ имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [H, \rho] = 0, \quad (6.1)$$

где H — функция Гамильтона, а $[H, \rho]$ — классические скобки Пуассона:

$$[H, \rho] = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right). \quad (6.2)$$

Уравнение (6.1) удобно записывать в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + iL\rho = 0, \quad (6.3)$$

где $L = -i[H, \cdot]$ — самосопряженный оператор Лиувилля: $L = L^+$.

Основу описания свойств квантовых систем составляет уравнение Неймана

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[H, \rho] = 0, \quad (6.4)$$

где ρ — оператор (матрица) плотности системы n частиц, H — оператор Гамильтона, а $[H, \rho] = H\rho - \rho H$ — коммутатор операторов H и ρ .

Уравнения Лиувилля и Неймана соответствуют полному статистическому ансамблю, они обратимы во времени и обеспечивают стационарность энтропии системы $S = -\text{Sp}(\rho \ln \rho)$:

$$dS/dt = 0.$$

Переход к сокращенному описанию приводит, вообще говоря, к появлению макроскопической необратимости во времени. Оно осуществляется редуцированной функцией распределения ρ_1 (оператором плотности), которая соответствует неполному ан-

самблю. Основная проблема неравновесной статистической механики — получение и решение управляющих уравнений, т.е. замкнутых уравнений для $\rho_1(t)$. Уравнения для редуцированных функций распределения часто называются кинетическими уравнениями.

6.2. Приближение самосогласованного поля

Простейшее приближение для n -частичной функции распределения — это мультипликативное приближение

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \dots f(\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, t), \quad (6.5)$$

которое приводит к приближению самосогласованного поля, когда каждая частица системы движется в поле, создаваемом частицами системы и приложенным внешним полем. Уравнение, которому удовлетворяет одночастичная функция распределения $f_\alpha(\mathbf{r}\mathbf{p}t)$ частиц сорта a , называется уравнением Власова:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \sum_b \int d\mathbf{r}_b d\mathbf{p}_b U(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) f_b(\mathbf{r}_b, \mathbf{p}_b, t) = 0. \quad (6.6)$$

Здесь U — энергия взаимодействия частиц сорта a и b .

Уравнение Власова обратимо во времени. Иногда в правой части уравнения (6.6) оставляют «след» интеграла столкновений в приближении времени релаксации и записывают ее в виде $-\varepsilon (f_a - f_{a0})$, где $\varepsilon \rightarrow +0$, а f_{a0} — равновесная функция распределения.

В случае системы заряженных частиц уравнение Власова записывается в виде

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} + e_a \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}\mathbf{B}] \right] \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad (6.7)$$

Здесь $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ — кинетический импульс, а \mathbf{E} и \mathbf{B} определяются из системы уравнений Максвелла

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi \rho_{\text{эл}}, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Плотность заряда $\rho_{\text{эл}}$ и плотность тока \mathbf{j} выражаются через одночастичные функции распределения:

$$\rho_{\text{эл}}(\mathbf{r}, t) = \sum_a e_a \int d\mathbf{p} f_a(\mathbf{r}\mathbf{p}t), \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_a e_a \int d\mathbf{p} \mathbf{v} f_a(\mathbf{r}\mathbf{p}t). \quad (6.9)$$

Приближение самосогласованного поля особенно удобно для определения спектра коллективных возбуждений в системе. Он

находится из дисперсионного уравнения, получаемого с помощью уравнения Власова и системы уравнений Максвелла после перехода к фурье-представлению ($\sim \exp(ikr - i\omega t)$) и имеющего вид

$$\Delta(k, \Omega) = 0. \quad (6.10)$$

Здесь $\Omega = \omega + i\gamma$, причем $\gamma/\omega \ll 1$. Закон дисперсии колебаний $\omega(k)$ находится из уравнения

$$\operatorname{Re} \Delta(k, \omega) = 0, \quad (6.11)$$

а величина γ , соответствующая затуханию колебаний при $\gamma < 0$ и нарастанию при $\gamma > 0$, определяется соотношением

$$\gamma = - \left. \frac{\operatorname{Im} \Delta(k, \omega)}{\frac{\partial}{\partial \omega} \operatorname{Re} \Delta(k, \omega)} \right|_{\omega = \omega(k)}. \quad (6.12)$$

Определяемое из уравнения Власова затухание γ называется затуханием Ландау. Оно соответствует взаимодействию волна-частица типа взаимодействия Вавилова-Черенкова и не приводит к необратимой диссипации энергии волны.

ЗАДАЧИ

1. Среди полного набора динамических переменных системы можно выделить группу переменных X_1, \dots, X_n и Y_1, \dots, Y_m , характерные временные масштабы изменения которых резко различаются («медленные» и «быстрые» переменные). Обосновать возможность перехода к сокращенному описанию такой системы и получению управляющих уравнений, описывающих эволюцию во времени медленных переменных.

Решение. Для полного набора динамических переменных системы существует замкнутая система уравнений (например, уравнения гамильтонова типа)

$$\frac{dX}{dt} = f(X, Y, t), \quad \frac{dY}{dt} = g(X, Y, t), \quad (6.13)$$

где X и Y — векторы с компонентами X_1, \dots, X_n и Y_1, \dots, Y_m соответственно, f и g — векторные функции с компонентами f_1, \dots, f_n и g_1, \dots, g_m . Медленность изменения величин X по сравнению с изменением величин Y позволяет решать вторую группу уравнений (6.13) для Y , рассматривая в них X как фиксированные параметры. Такое положение оправданно, например, в случаях, когда время изменения величин Y оказывается существенно меньше времени изменения величин X , которые в

этом случае являются квазиинтегралами движения по отношению к переменным Y . При этом получаем

$$Y = G(X, t). \quad (6.14)$$

Подставляя выражения (6.14) в первую группу уравнений (6.13), получаем замкнутую систему уравнений для величин X :

$$\frac{dX}{dt} = f(X, G(X, t), t) = \varphi(X, t). \quad (6.15)$$

Система уравнений (6.15) — это и есть управляющие уравнения, определяющие медленную эволюцию системы. Фактическое использование выражений (6.14) требует знания начальных условий для величин Y , которые, разумеется, взять неоткуда. Поэтому для величин Y берутся квазиравновесные значения, соответствующие решениям уравнений (6.14) при $t \rightarrow \infty$: величины Y успевают релаксировать и прийти в квазиравновесное состояние, не зависящее от начальных условий, при фиксированных значениях величин X . Для величин X это означает переход к новому огрубленному масштабу времени. Поэтому фактически систему (6.15) следует понимать в смысле

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \varphi(X, t), \quad (6.16)$$

где Δt макроскопически мало, но все-таки много больше характерного времени «забывания» исходных значений Y . Величина Δt и играет в рассматриваемом случае роль времени корреляции t_c в иерархии временных масштабов Боголюбова. Для применимости управляющих уравнений (6.15) необходимо, чтобы время релаксации τ величин X было много больше времени корреляции t_c .

Таким образом, проблема получения управляющих уравнений в рамках динамического подхода заключается в нахождении квазиинтегралов движения в рассматриваемой системе, которые и играют роль медленно изменяющихся во времени величин X .

2. Получить уравнение для редуцированной функции распределения $\rho_1(t) = \mathcal{P}\rho(t)$, где \mathcal{P} — некоторый оператор проектирования, с помощью точного уравнения Лиувилля для полной функции распределения ρ и обсудить возможность перехода к управляющему уравнению, замкнутому относительно $\rho_1(t)$.

Решение. Введем функцию $\rho_2(t) = (1-\mathcal{P})\rho(t)$ и получим уравнения для ρ_1 и ρ_2 , действуя операторами \mathcal{P} и $(1-\mathcal{P})$ на уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + iL\rho = 0. \quad (6.17)$$

Имеем

$$i \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \mathcal{P}L(\rho_1 + \rho_2), \quad i \frac{\partial \rho_2}{\partial t} = (1 - \mathcal{P})L(\rho_1 + \rho_2). \quad (6.18)$$

Запишем второе уравнение из (6.17) в виде

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = M\rho_2 + \varphi(t), \quad (6.19)$$

где использованы обозначения

$$M = (1 - \mathcal{P})L, \quad \varphi(t) = (1 - \mathcal{P})L \rho_1(t).$$

Ищем решение уравнения (6.18) в виде

$$\rho_2(t) = e^{-itM} \psi(t). \quad (6.20)$$

Подставляя это выражение в уравнение (6.19), получаем

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -ie^{itM} \varphi(t), \quad \text{где} \quad \psi(0) = \rho_2(0).$$

Интегрируя по времени в пределах от нуля до t , находим

$$\psi(t) = \psi(0) - i \int_0^t d\tau e^{i\tau M} \varphi(\tau). \quad (6.21)$$

Подставляя (6.21) в (6.20) и совершая замену переменной $s = t - \tau$, приходим к следующему выражению для $\rho_2(t)$:

$$\rho_2(t) = e^{-itM} \rho_2(0) - i \int_0^t ds e^{-isM} \varphi(t-s),$$

или после подстановки выражений для M и φ

$$\rho_2(t) = \exp[-it(1 - \mathcal{P})L] \rho_2(0) - i \int_0^t ds \exp[-is(1 - \mathcal{P})L] (1 - \mathcal{P})L \rho_1(t-s).$$

Подставляем найденное значение $\rho_2(t)$ в первое уравнение из (6.18) для $\rho_1(t)$. Имеем

$$i \frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} = \mathcal{P}L \rho_1(t) + \mathcal{P}L \exp[-it(1 - \mathcal{P})L] \rho_2(0) - \\ - i \int_0^t ds \mathcal{P}L \exp[-is(1 - \mathcal{P})L] (1 - \mathcal{P})L \rho_1(t-s). \quad (6.22)$$

Уравнение (6.22) — это точное уравнение, ибо при его выводе на основе использования уравнения Лиувилля (6.17) не делалось никаких приближений. В отличие от уравнения (6.17) уравнение (6.22) для $\rho_1(t)$ имеет нелокальный во времени характер, т.е. обладает памятью. Стоящее под знаком интеграла перед функцией $\rho_1(t-s)$ ядро называется функцией памяти.

Для получения управляющего уравнения в уравнении (6.22) необходимо исключить (или задать в явном виде) $\rho_2(0)$ и обра-

туть в нуль функцию памяти за то время s , за которое функция $\rho_1(t-s)$ не меняется существенно. Физической основой замыкания уравнения эволюции на уровне сокращенного описания является иерархия временных масштабов Боголюбова, позволяющая ввести для $\rho_1(t)$ новую огрубленную временную шкалу, в которой указанные выше условия выполняются в каждый момент времени. Другими словами, система успевает «забыть» о начальном распределении быстро меняющихся параметров за время, малое по сравнению с характерным временем изменения функции $\rho_1(t)$. Из приведенного рассуждения видно, что основная трудность в получении управляющих уравнений на основе динамического подхода — выбор проектирующего оператора \mathcal{P} .

3. В приближении самосогласованного поля функция Гамильтона для системы заряженных частиц записывается в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right]^2 + \sum_{i=1}^N e_i \varphi(\mathbf{r}_i, t), \quad (6.23)$$

где (\mathbf{A}, φ) — четырехмерный потенциал самосогласованного электромагнитного поля, с помощью которого определяются напряженность \mathbf{E} электрического поля и индукция \mathbf{B} магнитного поля:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi, \quad \mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad (6.24)$$

\mathbf{p}_i — канонический импульс i -й частицы системы с зарядом e_i и массой m_i . В представлении канонического импульса уравнение Лиувилля имеет обычный вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right] = 0. \quad (6.25)$$

Записать уравнение Лиувилля в представлении кинетического импульса

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t), \quad (6.26)$$

вводя в него в явном виде векторы \mathbf{E} и \mathbf{B} .

Решение. Вычислим входящие в (6.25) производные от функции Гамильтона (6.23) по \mathbf{r} и \mathbf{p} , выразив результат через определяемый формулой (6.26) кинетический импульс \mathbf{P} . Имеем

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{1}{m_i} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right] = \frac{1}{m_i} \mathbf{P}_i(\mathbf{r}_i, t). \quad (6.27)$$

Для вычисления производной по \mathbf{r}_i воспользуемся формулой векторного анализа

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(\mathbf{a}\mathbf{b}) = (\mathbf{a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}) \mathbf{b} + (\mathbf{b} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}) \mathbf{a} + [\mathbf{a}, \operatorname{rot} \mathbf{b}] + [\mathbf{b}, \operatorname{rot} \mathbf{a}].$$

Получим

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{m_i} \left[\left[\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) - \\ - \frac{1}{m_i} \left[\left[\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right], \operatorname{rot} \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right] + e_i \varphi(\mathbf{r}_i, t).$$

С учетом второй формулы из (6.24) это выражение можно переписать в виде

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{e_i}{m_i c} \left[\mathbf{P}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) - \frac{e_i}{m_i c} \left[\mathbf{P}_i, \mathbf{B}(\mathbf{r}_i, t) \right] + e_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \varphi(\mathbf{r}_i, t). \quad (6.28)$$

Теперь нужно преобразовать производные от функции распределения ρ по \mathbf{r}_i и t в (6.25), вычисляемые при фиксированных \mathbf{p}_i , в производные, вычисляемые при фиксированных \mathbf{P}_i . Для этого запишем ρ в виде

$$\rho(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, t) = \rho \left[\mathbf{P}_i + \frac{e_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t), \mathbf{r}_i, t \right].$$

Прежде всего видно, что

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i}.$$

Далее,

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \right]_{\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i} = \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \right]_{\mathbf{P}_i, \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{c} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t), \quad (6.29)$$

так как, дифференцируя ρ по t при фиксированных \mathbf{P}_i , мы учитываем и зависимость от времени и величины $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$, которая отсутствует в левой части равенства при вычислении производной по t при фиксированных \mathbf{p}_i . Аналогично

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \right]_{t, \mathbf{p}_k} = \left[\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \right]_{t, \mathbf{P}_k} - \frac{e_i}{c} \sum_{\alpha=x, y, z} \frac{\partial \rho}{\partial P_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} A_{\alpha}(\mathbf{r}_i, t). \quad (6.30)$$

С помощью приведенных равенств (6.27)–(6.30) переписываем уравнение (6.25) следующим образом:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{c} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{P}_i}{m_i} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} \right] - \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{c} \left[\frac{\mathbf{P}_i}{m_i} \sum_{\alpha=x, y, z} \frac{\partial \rho}{\partial P_{i\alpha}} \frac{\partial A_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] + \\ + \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{m_i c} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i} \left[\mathbf{P}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) + \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{m_i c} \left[\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i} \left[\mathbf{P}_i, \mathbf{B}(\mathbf{r}_i, t) \right] \right] - \sum_{i=1}^N e_i \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}_i} = 0.$$

Здесь все производные по t и \mathbf{r}_i вычисляются при фиксированных \mathbf{P}_i . Второе и последнее слагаемые в правой части объединяются и выделяют напряженность электрического поля в соответствии с первой формулой из (6.24). Четвертое и пятое слагаемые, как нетрудно видеть, различаются только знаком.

Поэтому окончательно имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i}{m_i} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N e_i \left\{ \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, t) + \left[\frac{\mathbf{P}_i(\mathbf{r}_i, t)}{cm_i}, \mathbf{B}(\mathbf{r}_i, t) \right] \right\} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{P}_i} = 0. \quad (6.31)$$

Это уравнение Лиувилля для системы заряженных частиц, рассматриваемой в приближении самосогласованного поля и записанное в представлении кинетического импульса. Выбрав ρ в мультипликативном виде (6.5), с помощью (6.31) легко прийти к уравнению Власова (6.7).

4. Определить электрическое поле покоящегося точечного заряда q в однородной равновесной плазме в приближении самосогласованного поля.

Решение. Потенциал поля неподвижного заряда в равновесной плазме дает система уравнений, состоящая из кинетического уравнения в приближении самосогласованного поля, в котором обращен в нуль член с производной по времени:

$$\mathbf{v}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} - q_a \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}} = 0, \quad (6.32)$$

и уравнения Пуассона, которому удовлетворяет скалярный потенциал φ самосогласованного поля:

$$\Delta \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_a q_a \int d\mathbf{p} f_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - 4\pi q \delta(\mathbf{r}). \quad (6.33)$$

В этих уравнениях f_a — функция распределения частиц сорта a , q_a — заряд частицы сорта a . Равновесная плазма в целом электронейтральна в отсутствие внешнего заряда, который помещается в точку с $\mathbf{r} = 0$.

Решением уравнения (6.32), как можно убедиться непосредственной подстановкой, является выражение

$$f_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = F_a \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_a} + q_a \varphi(\mathbf{r}) \right], \quad (6.34)$$

где F_a — произвольная функция указанного аргумента. Учитывая, что при $r = \infty$ потенциал электрического поля равен нулю, а равновесная функция распределения — это максвелловская функция, зависящая только от импульса, найдем

$$f_a(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{n_a}{(2\pi m_a k T_a)^{3/2}} \exp \left[-\frac{1}{k T_a} \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_a} + q_a \varphi(\mathbf{r}) \right] \right], \quad (6.35)$$

где n_a — концентрация, а T_a — температура сорта a . Поскольку плазма в отсутствие внешнего заряда электронейтральна, то

$$\sum_a q_a n_a = 0. \quad (6.36)$$

Подставляя выражение (6.35) в уравнение (6.33), получаем

$$\Delta\varphi = -4\pi \sum_a q_a n_a \exp\left[-\frac{q_a \varphi}{\kappa T_a}\right] - 4\pi q \delta(\mathbf{r}). \quad (6.37)$$

На больших расстояниях $|q_a \varphi| \ll \kappa T_a$. Поэтому, разлагая экспоненту в ряд Тейлора и ограничиваясь линейными членами, находим при учете условия (6.36) выражение

$$\Delta\varphi - (1/r_D^2) \varphi = -4\pi q \delta(\mathbf{r}), \quad (6.38)$$

где радиус экранирования кулоновского взаимодействия r_D определен соотношением

$$r_D = \left[\sum_a \frac{4\pi q_a^2 n_a}{\kappa T_a} \right]^{-1/2}.$$

Уравнение (6.38) можно решать разложением в интеграл Фурье:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (6.39)$$

В этом случае вместо (6.38) имеем

$$(-k^2 - 1/r_D^2) \varphi(\mathbf{k}) = -4\pi q, \quad \text{откуда} \quad \varphi(\mathbf{k}) = \frac{4\pi q}{k^2 + 1/r_D^2}.$$

С помощью (6.39) получаем для потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ формулу $\varphi(\mathbf{r}) = (q/r) \exp(r/r_D)$.

5. Рассмотреть возможность существования продольных колебаний в электрон-ионной системе классической двухкомпонентной плазмы. Определить собственные частоты колебаний и их затухание.

Решение. Запишем кинетические уравнения Власова для электронной и ионной компонент плазмы в линейном по возмущению приближении, удерживая «след» интеграла столкновений в приближении времени релаксации

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta f^{(\alpha)} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta f^{(\alpha)} + e_\alpha \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}\mathbf{B}] \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f_0^{(\alpha)} = -\varepsilon \delta f^{(\alpha)}. \quad (6.40)$$

Здесь $\varepsilon \rightarrow +0$, E и B — соответственно напряженность электрического поля и индукция магнитного поля, создаваемых частицами системы. Если равновесная функция распределения $f_0^{(\alpha)}$ является изотропной функцией импульса, то магнитное поле выпадает из уравнения (6.40).

Действительно, в этом случае

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f_0^{(\alpha)} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon(\mathbf{p})} f_0^{(\alpha)} \mathbf{v}, \quad (6.41)$$

и смешанное произведение $[\mathbf{v}\mathbf{B}]\mathbf{v}$ обращается в нуль вследствие ортогональности векторов, фигурирующих в скалярном произведе-

дении. В силу линейности уравнения (6.40) по возмущению достаточно рассмотреть только одну фурье-компоненту. Поэтому, подставляя в уравнения (6.40) возмущения всех величин в виде

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

перепишем их следующим образом:

$$(\omega + i\varepsilon - \mathbf{k}\mathbf{v}) \delta f^{(\alpha)}(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega) = -ie_{\alpha} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f_0^{(\alpha)}(\mathbf{p}). \quad (6.42)$$

Продольные колебания в плазме соответствуют потенциальному полю: $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. Потенциал φ удовлетворяет уравнению Пуассона, которое в (\mathbf{k}, ω) -представлении имеет вид

$$k^2 \varphi(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi \rho(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.43)$$

Плотность заряда $\rho(\mathbf{k}, \omega)$ выражается через функции распределения частиц:

$$\rho(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \int d\mathbf{p} \delta f^{(\alpha)}(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega). \quad (6.44)$$

Выражая из уравнения (6.41) $\delta f^{(\alpha)}$ и учитывая потенциальный характер электрического поля, получаем с помощью (6.43) и (6.44) дисперсионное уравнение для спектра продольных колебаний двухкомпонентной плазмы, состоящей из электронов ($e_e = -e$) и однозарядных ионов ($e_i = e$):

$$1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{k} \partial f_0^{(e)} / \partial \mathbf{p}}{\omega + i\varepsilon - \mathbf{k}\mathbf{v}} + \frac{4\pi e^2}{k^2} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{k} \partial f_0^{(i)} / \partial \mathbf{p}}{\omega + i\varepsilon - \mathbf{k}\mathbf{v}} = 0. \quad (6.45)$$

Взяв в качестве равновесных функций распределения максвелловские функции

$$f_0^{(\alpha)}(\mathbf{p}) = \frac{n_{\alpha}}{(2\pi m_{\alpha} k T_{\alpha})^{3/2}} \exp\left[-\frac{\mathbf{p}^2}{2m_{\alpha} k T_{\alpha}}\right]$$

и используя формулу (6.41), можно записать дисперсионное уравнение (6.45) в таком виде:

$$1 - \frac{4\pi e^2}{k^2 \kappa} \left[\frac{1}{T_e} \int d\mathbf{p} \frac{f_0^{(e)} \mathbf{k}\mathbf{v}}{\omega + i\varepsilon - \mathbf{k}\mathbf{v}} + \frac{1}{T_i} \int d\mathbf{p} \frac{f_0^{(i)} \mathbf{k}\mathbf{v}}{\omega + i\varepsilon - \mathbf{k}\mathbf{v}} \right] = 0. \quad (6.46)$$

Рассмотрим высокочастотные колебания, фазовая скорость которых много больше характерных значений тепловых скоростей электронов и ионов, существенно представленных в системе $\langle v_e \rangle, \langle v_i \rangle \ll \omega/k$. В этом случае, удерживая вещественную часть в (6.46), вычисляем интегралы следующим образом:

$$I^{(\alpha)} \equiv \int d\mathbf{p} f_0^{(\alpha)} \frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}} \approx \frac{1}{\omega} \int d\mathbf{p} f_0^{(\alpha)} \left[1 + \frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{\omega} \right] \mathbf{k}\mathbf{v} = \frac{1}{\omega^2} \int d\mathbf{p} (\mathbf{k}\mathbf{v})^2 f_0^{(\alpha)}(\mathbf{p}).$$

Вводим сферическую систему координат в пространстве импульсов с полярной осью, направленной вдоль вектора \mathbf{k} . Интеграл по модулю импульса приводит к $\Gamma(5/2)$, и в результате находим

$$I^{(\alpha)} = \kappa T_{\alpha} \frac{k^2}{\omega^2 m_{\alpha}}. \quad (6.47)$$

Теперь с помощью (6.46) получаем уравнение для частоты колебаний:

$$1 - \frac{4\pi n e^2}{\omega^2 m_e} - \frac{4\pi n e^2}{\omega^2 m_i} = 0,$$

откуда с учетом неравенства $m_e/m_i \ll 1$ имеем

$$\omega^2 = \omega_p^2, \quad \omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m_e. \quad (6.48)$$

Очевидно, что такой же результат получится в модели однокомпонентной электронной плазмы, электронной нейтральность которой обеспечивается однородным положительно заряженным фоном. В двухкомпонентной плазме есть еще одна ветвь продольных колебаний, причем фазовая скорость волны ω/k лежит в промежутке между характерными тепловыми скоростями электронов и ионов:

$$\langle v_i \rangle \ll \omega/k \ll \langle v_e \rangle.$$

Для $I^{(i)}$ можно по-прежнему воспользоваться соотношением (6.47), а для $I^{(e)}$ имеем

$$I^{(e)} = \int d\mathbf{p} f_0^{(e)} \frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}} = - \int d\mathbf{p} f_0^{(e)} \frac{1}{1 - \omega/(\mathbf{k}\mathbf{v})} = - \int d\mathbf{p} f_0^{(e)} = -n.$$

Теперь дисперсионное уравнение принимает вид

$$1 - \frac{4\pi n e^2}{\omega^2 m_i} + \frac{4\pi n e^2}{k^2 \kappa T_e} = 0,$$

откуда

$$\omega_i^2 = \frac{4\pi n e^2}{m_i} \frac{1}{1 + 4\pi n e^2 / (k^2 \kappa T_e)}. \quad (6.49)$$

При $\omega^2 \ll \omega_{pi}^2 = 4\pi n e^2 / m_i$ формула (6.49) дает

$$\omega^2 = \Omega^2, \quad \Omega^2 = (\kappa T_e / m_i) k^2. \quad (6.50)$$

Это так называемый ионный звук. Акустический закон дисперсии обусловлен динамическим экранированием электронами кулоновского взаимодействия ионов. При $k > 1/r_{De} = \sqrt{\kappa T_e / (4\pi N e^2)}$ из (6.49) имеем

$$\omega^2 = \omega_{pi}^2.$$

На малых расстояниях, когда длина волны $\lambda \sim 1/k$ возмущения меньше дебаевского радиуса экранирования, экранировка отсутствует и ионы совершают плазменные колебания с частотой ω_{p_i} .

Для определения затухания найденных ветвей колебаний следует воспользоваться формулой Сохоцкого

$$\frac{1}{x \pm i\epsilon} = \mathcal{P} \left[\frac{1}{x} \right] \mp i\pi \delta(x)$$

при вычислении интегралов в (6.46). Тогда, используя формулу Ландау (6.12), найдем для ветви колебаний (6.48)

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi}{2} \right]^{1/2} \frac{\omega_p}{kr_{De}} \exp \left[-(2k^2 r_{De}^2)^{-1} \right].$$

Для ветви акустических колебаний указанная процедура приводит к результату

$$\gamma = \Omega (\pi m_e / 8 m_i)^{1/2}.$$

6. Получить уравнение для одночастичной квантовой функции распределения Вигнера $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, используя уравнение Неймана для одночастичной матрицы плотности ρ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, \rho] = 0, \quad (6.51)$$

где H — одночастичный оператор энергии.

Решение. Раскрывая в явном виде коммутатор $[H, \rho] = H\rho - \rho H$, запишем (6.51) в координатном представлении:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle + \frac{i}{\hbar} (\langle \mathbf{r} | H \rho | \mathbf{r}' \rangle - \langle \mathbf{r} | \rho H | \mathbf{r}' \rangle) = 0. \quad (6.52)$$

Учитывая полноту базиса разложения

$$\int d\mathbf{r}'' |\mathbf{r}''\rangle \langle \mathbf{r}''| = 1,$$

где $|\mathbf{r}''\rangle$ — дираковский вектор состояния, перепишем (6.52) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle + \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{r}'' \left[\langle \mathbf{r} | H | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \rho | \mathbf{r}' \rangle - \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | H | \mathbf{r}' \rangle \right] = 0. \quad (6.53)$$

В силу эрмитовости оператора энергии $\langle \mathbf{r}'' | H | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r}' | H^* | \mathbf{r}'' \rangle$, где звездочкой обозначено комплексное сопряжение. В собственном представлении любой оператор диагонален. Поэтому справедливо равенство

$$\langle \mathbf{r} | H | \mathbf{r}' \rangle = H(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Теперь уравнение (6.53) переписывается следующим образом:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(\mathbf{r}) + H^*(\mathbf{r}') \right] \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = 0. \quad (6.54)$$

В подробной записи имеем

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 - \nabla_1^2) - U(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}') \right] \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = 0,$$

где U — оператор потенциальной энергии (например, потенциал самосогласованного поля). Подставляя сюда выражение для $\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle$ через квантовую функцию распределения Вигнера:

$$\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = \int d\mathbf{p}' \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] f \left[\frac{\mathbf{r} + \mathbf{r}'}{2}, \mathbf{p}', t \right],$$

совершая замену переменных $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \hbar \vec{\tau}$, $(\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2 = \mathbf{R}$ и учитывая равенство $\nabla^2 - \nabla_1^2 = 2\nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\vec{\tau}} / \hbar$, получим

$$\int d\mathbf{p}' \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar}{m} \nabla_{\mathbf{R}} \nabla_{\vec{\tau}} - U \left[\mathbf{R} + \frac{\hbar \vec{\tau}}{2} \right] + U \left[\mathbf{R} - \frac{\hbar \vec{\tau}}{2} \right] \right] e^{i\mathbf{p}' \vec{\tau}} f(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) = 0.$$

или

$$\int d\mathbf{p}' \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar \frac{\mathbf{p}'}{m} \nabla_{\mathbf{R}} - U \left[\mathbf{R} + \frac{\hbar \vec{\tau}}{2} \right] + U \left[\mathbf{R} - \frac{\hbar \vec{\tau}}{2} \right] \right] e^{i\mathbf{p}' \vec{\tau}} f(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) = 0.$$

Умножая это уравнение на $\exp(-i\mathbf{p}' \vec{\tau}) / (2\pi)^3$ и интегрируя по $\vec{\tau}$, найдем

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{R}} \right] f(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{i\hbar} \int \frac{d\vec{\tau} d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \left[U \left[\mathbf{R} + \frac{\hbar \vec{\tau}}{2} \right] - U \left[\mathbf{R} - \frac{\hbar \vec{\tau}}{2} \right] \right] \times \\ \times e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \vec{\tau}} f(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t). \quad (6.55)$$

Уравнение (6.55) — это квантовое кинетическое уравнение в приближении одночастичного гамильтониана (например, в приближении самосогласованного поля). Это квантовый аналог уравнения Власова. Уравнение (6.55) особенно удобно для получения разложений по степеням \hbar . В низшем приближении, ограничиваясь линейными по $\hbar \tau$ членами в разложении потенциальной энергии U в ряд Тейлора, приходим к классическому уравнению Власова.

Действительно, в этом случае правая часть уравнения (6.55) равна

$$\frac{1}{i\hbar} \int \frac{d\vec{\tau} d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \hbar \vec{\tau} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \vec{\tau}} f(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) = - \int \frac{d\vec{\tau} d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \vec{\tau}} f(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) = \\ = - \int d\mathbf{p}' \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') f(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}.$$

Уравнение (6.55) принимает вид

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{R}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] f(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = 0.$$

7. Используя линеаризованное по возмущению квантовое кинетическое уравнение для функции распределения Вигнера в

приближении самосогласованного поля

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{R}}\right) \delta f(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{i\hbar} \int \frac{d\mathbf{p}' d\vec{\tau}}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\vec{\tau}} f_0(\mathbf{p}') \times \\ \times \left[U_{\text{эф}}\left[\mathbf{R} + \frac{\hbar\vec{\tau}}{2}, t\right] - U_{\text{эф}}\left[\mathbf{R} - \frac{\hbar\vec{\tau}}{2}, t\right] \right], \quad (6.56)$$

где

$$U_{\text{эф}}(\mathbf{R}, t) = \int \frac{d\mathbf{R}' d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} v(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta f(\mathbf{R}', \mathbf{p}, t), \quad (6.57)$$

v — потенциал межчастичного взаимодействия, рассмотреть спектр коллективных возбуждений в вырожденной ферми-системе. Сравнить результаты для кулоновской системы, когда $v(\mathbf{R}) = e^2/R$, и системы нейтральных частиц, взаимодействующих посредством короткодействующего потенциала.

Решение. Для определения спектра коллективных возбуждений системы необходимо с помощью (6.56) и (6.57) получить дисперсионное уравнение. Отметим, что в случае системы нейтральных частиц это будут продольные колебания, характерные для пространственно однородной системы. Для системы заряженных частиц это также будут продольные колебания, поскольку соотношение (6.57) при подстановке в него выражения $v(\mathbf{R}) = e^2/R$ превращается в решение уравнения Пуассона.

В силу линейности уравнений каждую фурье-компоненту возмущения можно рассматривать независимо. Поэтому выберем возмущение в виде

$$\delta f(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R} - i\omega t}.$$

Уравнение (6.56) теперь переписывается следующим образом:

$$\left[\omega - \frac{\mathbf{k}\mathbf{p}}{m}\right] \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\hbar} \left[f_0\left[\mathbf{p} - \frac{\hbar\mathbf{k}}{2}\right] - f_0\left[\mathbf{p} + \frac{\hbar\mathbf{k}}{2}\right] \right] U_{\text{эф}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.58)$$

В выражении (6.57) стоит свертка по \mathbf{R}' величин $v(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ и $\delta f(\mathbf{R}')$, которая приводит к произведению их фурье-образов:

$$U_{\text{эф}}(\mathbf{k}, \omega) = v(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \delta f(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega). \quad (6.59)$$

Выражаем $\delta f(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega)$ из (6.58) и подставляем в соотношение (6.59). Приходим к дисперсионному уравнению

$$1 - v(\mathbf{k}) P(\mathbf{k}, \omega) = 0, \quad (6.60)$$

где поляризационный оператор $P(\mathbf{k}, \omega)$ определен выражением

$$P(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\hbar} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f_0(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{k}/2) - f_0(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}/2)}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{p}/m}. \quad (6.61)$$

Для вырожденной ферми-системы равновесная функция распределения — это фермиевская ступенька. При этом

$$f_0\left[p - \frac{\hbar k}{2}\right] - f_0\left[p + \frac{\hbar k}{2}\right] \approx \frac{\hbar k p}{m} \delta\left[\frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m}\right].$$

Интеграл в (6.61) легко вычисляется. Для $\omega = \omega + i\varepsilon$, где $\varepsilon \rightarrow +0$, получаем

$$P(k\omega) = -\frac{m p_F}{\pi^2 \hbar^3} \left\{ 1 + \frac{m\omega}{2k p_F} \left[\ln \left| \frac{k p_F - m\omega}{k p_F + m\omega} \right| + i\pi \theta(k p_F - m\omega) \right] \right\}, \quad (6.62)$$

где p_F — импульс Ферми, а $\theta(x)$ — ступенчатая функция:

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

Для исследования дисперсионного уравнения (6.60) удобно ввести безразмерные переменные

$$x = k p_F / (m\omega), \quad q = m p_F / (\pi^2 \hbar^2).$$

Теперь вещественная часть уравнения (6.60) записывается следующим образом:

$$\left[2 + \frac{2}{v(k)q} \right] x = \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right|. \quad (6.63)$$

Уравнение (6.63) удобно представить графически. График логарифма выходит из нуля с тангенсом угла наклона касательной, равным двум, а тангенс угла наклона прямой $[2 + 2/(v(k)q)]x$ при $v(k) > 0$ (что соответствует отталкиванию частиц друг от друга) больше двух и становится равным двум при $v(k) \rightarrow \infty$. Как видно из рис. 2, уравнение (6.63) имеет три корня. Корень $x = 0$ физического смысла не имеет. Корень, обозначенный

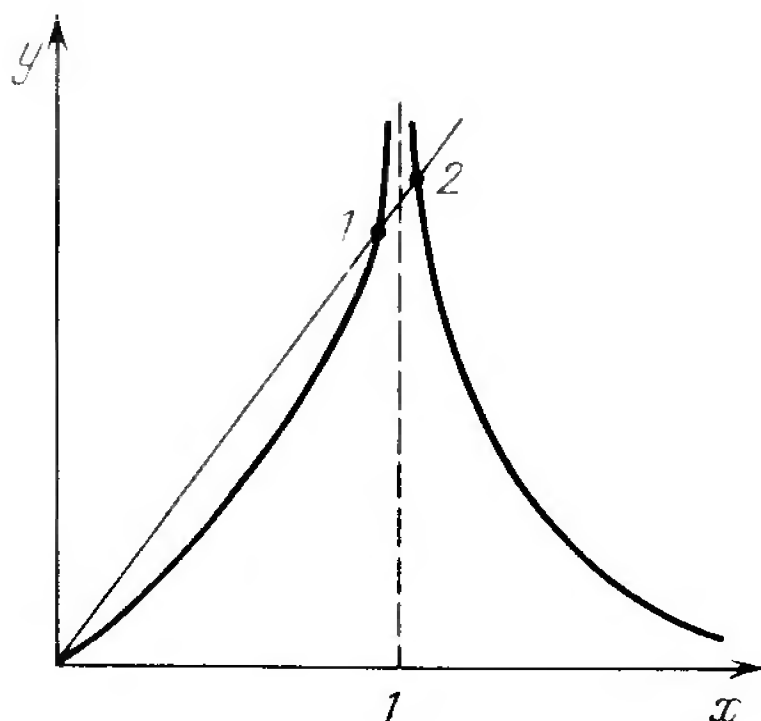


Рис. 2. Графическое решение уравнения (6.63)

точкой 2, соответствует затухающим по Ландау колебаниям, ибо при $x > 1$ в уравнении (6.60) отлична от нуля и не мала мнимая часть. Корень, обозначенный точкой 1, соответствует не затухающим по Ландау колебаниям в системе. Рассмотрим его поведение в зависимости от вида потенциала взаимодействия $v(k)$. Если $v(k)$ стремится к положительной константе при $k \rightarrow 0$ (короткодействующий потенциал) и $v(k)q \leq 1$, то пересечение графиков логарифма и прямой происходит в непосредственной близости $x = 1$.

Из уравнения (6.63) в этом случае находим для частоты колебаний

$$\omega = \frac{k p_F}{m} \left\{ 1 + 2 \exp \left[- \left[2 + \frac{2}{v(k)q} \right] \right] \right\}. \quad (6.64)$$

Эта ветвь спектра коллективных возбуждений вырожденной ферми-системы нейтральных частиц представляет собой нулевой звук Ландау, который существует в системах с отталкивательным взаимодействием между частицами. Подчеркнем, что исходное уравнение соответствует приближению $\omega\tau \gg 1$ (τ — время релаксации), когда столкновения не играют существенной роли в процессе распространения колебаний, в то время как в обычном звуке (при $\omega\tau \ll 1$) столкновения успевают устанавливать термодинамическое равновесие в каждом малом по сравнению с длиной волны λ элементе объема жидкости. В случае кулоновского потенциала $v(k) = 4\pi e^2/k^2 \rightarrow \infty$ при $k \rightarrow 0$. Точка 1 при этом смещается в область $x \geq 0$. Проводя в (6.63) разложение логарифма, получаем

$$\omega^2 = \frac{4\pi e^2}{m} + \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{m^2} k^2, \quad (6.65)$$

где $p_F^3 = \hbar^3 \cdot 3\pi^2 n$. Формула (6.65) определяет квадрат частоты плазменных колебаний, главное значение которой оказывается таким же, как и у классической системы. С ростом k точка пересечения поднимается вверх. Исследование уравнения (6.63) показывает, что при выполнении условия

$$\left[4\pi e^2 / (\pi \hbar p_F) \right]^{1/2} \ll k/p_F \ll 1$$

в системе возможны колебания с практически линейным по волновому числу законом дисперсии

$$\omega = \frac{k p_F}{m} \left\{ 1 + 2 \exp \left[-2 \left[1 + \frac{\pi k^2}{4\pi e^2 p_F} \right] \right] \right\}.$$

Таким образом, плазменные колебания в системе заряженных частиц соответствуют нуль-звуковой моде колебаний в нейтральных системах. При $k \rightarrow 0$ линейный спектр, характерный для нейтральных систем, заменяется практически постоянной частотой. Математически это различие обусловлено сингулярным характером кулоновского потенциала.

8. Используя уравнение (6.4) для одночастичной матрицы плотности в координатном представлении, получить квантовое кинетическое уравнение для функции распределения Вигнера для электронной системы металлических пленок в условиях квантового размерного эффекта, когда движение электронов поперек пленки квантуется размерами образца.

Решение. В рассматриваемом случае система не является пространственно однородной в направлении поперек пленки, поэтому определенная обычным образом функция Вигнера будет зависеть от поперечной координаты даже в равновесии. Представим оператор потенциальной энергии электрона в пленке в виде суммы двух частей:

$$U(\mathbf{r}t) = U(z) + \delta U(\mathbf{r}t), \quad (6.66)$$

где $U(z)$ — эффективное поле, действующее на электрон в равновесном состоянии, складывающееся из кристаллического пленочного потенциала и самосогласованного равновесного поля электрона, а δU — неравновесная добавка к эффективному полю.

Уравнение для одночастичной матрицы плотности $\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle$ в координатном представлении (6.4) теперь можно представить в виде

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla^2 - \nabla_1^2 \right] - U(z) + U(z') - \delta U(\mathbf{r}t) + \delta U(\mathbf{r}'t) \right] \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = 0. \quad (6.67)$$

В равновесии движение электронов поперек пленки описывается уравнением Шрёдингера с потенциалом $U(z)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \right] \psi_l(z) = \varepsilon_l \psi_l(z). \quad (6.68)$$

Вводим новые двумерные переменные в плоскости пленки:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{r}} + \tilde{\mathbf{r}}'), \quad \hbar \vec{t} = \tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}',$$

где $\mathbf{r} = (\tilde{\mathbf{r}}, z)$. Представим матричный элемент $\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle$ в виде интеграла Фурье по переменным, лежащим в плоскости пленки, и

двойного ряда Фурье по функциям $\psi_l(z)$ из (6.68):

$$\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{s,t} \psi_s(z) \psi_t^*(z') \int d\mathbf{p}' \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot (\tilde{\mathbf{r}} - \tilde{\mathbf{r}}')\right] f_{st}^* \left[\frac{\tilde{\mathbf{r}} + \tilde{\mathbf{r}}'}{2}, \mathbf{p}', t \right]. \quad (6.69)$$

Здесь \mathbf{p}' — двумерный вектор импульса, параллельного плоскости пленки. Подставляем выражение (6.69) в (6.67). Умножаем получившееся соотношение на $\psi_l^*(z) \psi_n(z') \exp(-i\mathbf{p}\tilde{\mathbf{r}})/(2\pi)^2$ и интегрируем по $\tilde{\mathbf{r}}$, z и z' . С учетом уравнения (6.68) получаем

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{R}} + i(\epsilon_l - \epsilon_n) \right] f_{ln}(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{i\hbar} \int \frac{d\tilde{\mathbf{r}} d\mathbf{p}'}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\tilde{\mathbf{r}}} \times \\ \times \sum_s \left[\delta U_{ls} \left[\mathbf{R} + \frac{\hbar\tilde{\mathbf{r}}}{2}, t \right] f_{sn}(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) - f_{ls}(\mathbf{R}, \mathbf{p}', t) \delta U_{sn} \left[\mathbf{R} - \frac{\hbar\tilde{\mathbf{r}}}{2}, t \right] \right], \quad (6.70)$$

где

$$\delta U_{ln}(\mathbf{R}, t) = \int dz \psi_l^*(z) \delta U(\mathbf{R}, z, t) \psi_n(z). \quad (6.71)$$

Рассмотрим уравнение, получающееся из (6.70) при линеаризации по отклонению от равновесия:

$$f_{ln}(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = f_{ln}(\mathbf{p}) + \delta f_{ln}(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t).$$

В нулевом приближении из (6.70) имеем

$$(\epsilon_l - \epsilon_n) f_{ln}(\mathbf{p}) = 0,$$

откуда

$$f_{ln}(\mathbf{p}) = f_l(\mathbf{p}) \delta_{ln}. \quad (6.72)$$

В линейном по возмущению приближении из (6.70) с учетом равенства (6.72) имеем

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{R}} + i(\epsilon_l - \epsilon_n) \right] \delta f_{ln}(\mathbf{R}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{i\hbar} \int \frac{d\tilde{\mathbf{r}} d\mathbf{p}'}{(2\pi)^2} e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p})\tilde{\mathbf{r}}} \times \\ \times \left[\delta U_{ln} \left[\mathbf{R} + \frac{\hbar\tilde{\mathbf{r}}}{2}, t \right] f_n(\mathbf{p}') - f_l(\mathbf{p}') \delta U_{ln} \left[\mathbf{R} - \frac{\hbar\tilde{\mathbf{r}}}{2}, t \right] \right]. \quad (6.73)$$

Рассматривая одну фурье-компоненту возмущения

$$\delta U_{ln}(\mathbf{R}, t) = \delta U_{ln}(\mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R} - i\omega t},$$

что соответствует плоской волне в направлении вдоль пленки и произвольной зависимости от поперечной координаты, получим с помощью уравнения (6.73)

$$\left[\omega - \frac{\mathbf{k}\mathbf{p}}{m} - \epsilon_l + \epsilon_n \right] \delta f_{ln}(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega) = \left[f_n \left[\mathbf{p} - \frac{\hbar\mathbf{k}}{2} \right] - f_l \left[\mathbf{p} + \frac{\hbar\mathbf{k}}{2} \right] \right] \delta U_{ln}(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.74)$$

В приближении самосогласованного поля величина $\delta U_{ln}(\mathbf{k}, \omega)$ при кулоновском потенциале межчастичного взаимодействия представляет собой решение уравнения Пуассона. Поэтому ана-

логично (6.57) и (6.59) в выбранном здесь представлении ее можно записать в следующем виде:

$$\delta U_{ln}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{r,s} B_{lnrs}(\mathbf{k}) \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^2} \delta f_{2s}(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \omega), \quad (6.75)$$

где $B_{lnrs}(\mathbf{k})$ — матричный элемент двумерного фурье-образа кулоновского потенциала межчастичного взаимодействия $v(|z|, \mathbf{k})$:

$$B_{lnrs}(\mathbf{k}) = \int dz dz_1 \psi_l(z) \psi_n^*(z) v(|z-z_1|, \mathbf{k}) \psi_r(z_1) \psi_s^*(z_1). \quad (6.76)$$

Двумерный фурье-образ потенциала взаимодействия определен равенством

$$v(|z|, \mathbf{k}) = \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} v(|z|, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \frac{e^2}{(z^2 + R^2)^{1/2}}. \quad (6.77)$$

Система уравнений (6.74) вместе с равенствами (6.75)–(6.77) может служить основой для описания неравновесных явлений в тонких пленках, в частности для определения ветвей продольных колебаний спектра коллективных возбуждений системы.

9. Определить спектр продольных колебаний электрон-ионной системы (ионный звук) размерно-квантованной металлической пленки.

Решение. Для получения дисперсионного уравнения воспользуемся квантовым кинетическим уравнением (6.74). При учете ионной системы кристалла действующее на электроны эффективное поле состоит из двух вкладов — электронного и ионного. Поэтому для $\delta U_{ln}(\mathbf{k}, \omega)$ имеем

$$\delta U_{ln}(\mathbf{k}, \omega) = \delta U_{ln}^{\text{эл}}(\mathbf{k}, \omega) + \delta U_{ln}^{\text{ион}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (6.78)$$

Разумеется, движение ионов не квантуется даже в самых тонких пленках. Однако для единообразия выкладок при изучении двухкомпонентной системы удобно рассматривать электроны и ионы в одинаковом представлении. В этом случае, считая ионы для определенности однозарядными, будем иметь формулы типа (6.74)–(6.77) как для электронных, так и для ионных характеристик системы.

Дисперсионное уравнение для определения спектра продольных колебаний в системе получается с помощью соотношений (6.74)–(6.77) и соответствующих выражений для ионов в виде условия существования нетривиальных решений у бесконечной

однородной системы линейных алгебраических уравнений

$$\delta U_{nr}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{s, t} \left[B_{nrst}^{\text{эл}}(\mathbf{k}) \Pi_{st}^{\text{эл}}(\mathbf{k}\omega) + B_{nrst}^{\text{ион}}(\mathbf{k}) \Pi_{st}^{\text{ион}}(\mathbf{k}\omega) \right] \delta U_{st}(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.79)$$

где, например, выражение для электронного поляризационного оператора $\Pi_{nr}^{\text{эл}}(\mathbf{k}\omega)$ имеет вид

$$\Pi_{nr}^{\text{эл}}(\mathbf{k}\omega) = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^2} \frac{f_r(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k}/2) - f_n(\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}/2)}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{p}/m_{\text{эл}} - \varepsilon_n + \varepsilon_r}. \quad (6.80)$$

Решение дисперсионного уравнения в общем виде сводится к исследованию определителя бесконечного порядка и представляет собой сложную задачу. Эта задача существенно упрощается в длинноволновом приближении, когда $kL \ll 1$, где l — толщина пленки.

Вычислим прежде всего двумерный фурье-образ кулоновского потенциала межчастичного взаимодействия, определяемый формулой (6.77). Фигурирующий там интеграл вычисляется с помощью интегрального представления функций Бесселя $I_n(a)$:

$$I_n(a) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iasin\varphi - in\varphi}$$

и формулы преобразования Ганкеля первого порядка

$$\int_0^{\infty} \frac{dx x I_0(xy)}{(x^2 + c^2)^{1/2}} = \frac{e^{-cy}}{y}, \quad \text{Re } c > 0, \quad y > 0.$$

В результате имеем

$$v(|z|, \mathbf{k}) = \frac{2\pi e^2}{k} e^{-k|z|}. \quad (6.81)$$

При $kL \ll 1$ экспоненту в формуле (6.81) можно заменить единицей. Тогда при любом выборе равновесного потенциала в пленке $U(z)$ (и, следовательно, волновых функций $\psi_l(z)$) имеем, например, с помощью (6.76)

$$B_{nrst}^{\text{эл}}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi e^2}{k} \delta_{nr} \delta_{st}.$$

Теперь бесконечная система уравнений (6.79) приводит к дисперсионному уравнению

$$\frac{2\pi e^2}{k} \sum_s \left[\Pi_{ss}^{\text{эл}}(\mathbf{k}\omega) + \Pi_{ss}^{\text{ион}}(\mathbf{k}\omega) \right] = 1. \quad (6.82)$$

Фазовая скорость ионного звука ω/k лежит в промежутке между характерными скоростями движения электронов и ионов

$$p/m_{\text{ион}} \ll \omega/k \ll p/m_{\text{эл}}.$$

При вычислении ионного поляризационного оператора $\Pi_{nn}^{\text{ион}}(k\omega)$ раскладываем равновесные ионные функции распределения f_n в ряд Тейлора по степеням k и учитываем, что средняя равновесная концентрация электронов n_s , находящихся на s -м пленочном уровне, равна

$$n_s = \frac{1}{L} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^2} f_s(\mathbf{p}). \quad (6.83)$$

При выполнении условия $k\mathbf{p}/(m_{\text{ион}}\omega) \ll 1$ получаем

$$\sum_s \Pi_{ss}^{\text{ион}}(k\omega) = \frac{nL}{m_{\text{ион}}\omega^2} k^2, \quad (6.84)$$

где n — концентрация заряженных частиц, одинаковая для электронов и ионов.

Вычисление электронного поляризационного оператора при условии $k\mathbf{p}/(m_{\text{эл}}\omega) \gg 1$ приводит с учетом равенства (6.83) к следующему результату:

$$\sum_s \Pi_{ss}^{\text{эл}}(k\omega) = -L \left[\frac{\partial n}{\partial \mu} \right]_T, \quad (6.85)$$

где μ — химический потенциал системы электронов. Концентрация электронов n при абсолютном нуле температуры определяется соотношением, следующим из (6.83) после вычисления интеграла по импульсной переменной:

$$n = \frac{m_{\text{эл}}}{\pi L \hbar^2} \sum_{n=1}^{n_F} (\mu - \varepsilon_n), \quad (6.86)$$

где n_F — число заполненных энергетических уровней в планке. Поэтому с помощью (6.85) получаем

$$\sum_s \Pi_{ss}^{\text{эл}}(k\omega) = -m_{\text{эл}} n_F / (\pi L \hbar^2). \quad (6.87)$$

Закон дисперсии ионно-звуковых колебаний, получаемый при подстановке выражений (6.84) и (6.87) в дисперсионное уравнение (6.82) имеет вид

$$\omega^2 = \left[\pi \hbar^2 n L / (m_{\text{эл}} m_{\text{ион}} n_F) \right] k^2. \quad (6.88)$$

Скорость распространения таких колебаний в условиях размерного квантования движения носителей оказывается, как видно из (6.88), осциллирующей функцией толщины пленки. Действительно, с ростом L скачками увеличивается число заполненных при абсолютном нуле температуры пленочных энергетических уровней n_F .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Показать более аккуратным вычислением поляризационного оператора (6.61), что спектр нульзвуковых колебаний в ферми-системе нейтральных частиц лежит выше верхней энергетической границы спектра квазичастичных возбуждений

$$\omega = k p_F / m + \hbar k^2 / (2m)$$

и дается выражением

$$\omega = \left[\frac{k p_F}{m} + \frac{\hbar k^2}{2m} \right] \left\{ 1 + 2 \exp \left[-2 \left[1 + \frac{1}{v(k)q} \right] \right] \right\}.$$

2. Рассмотреть двухкомпонентную электронейтральную в целом вырожденную ферми-систему (например, электронно-дырочный газ в полупроводнике) и показать, что при $\hbar k \leq p_k$ в системе существует ветвь колебаний с акустическим законом дисперсии. Убедиться, что происхождение этой ветви колебаний связано с динамическим экранированием кулоновского взаимодействия тяжелых частиц в системе, что делает ее похожей на ферми-систему частиц, взаимодействующих посредством короткодействующего потенциала.

3. Найти закон дисперсии для плазменных колебаний электронов в размерно-квантованной пленке.

7. ОПИСАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЯВЛЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ УПРАВЛЯЮЩИХ УРАВНЕНИЙ

7.1. Кинетическое уравнение Больцмана

В кинетическом уравнении Больцмана учитываются только столкновения двух частиц друг с другом и пренебрегается влиянием на такое соударение остальных частиц газа:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + v_a \frac{\partial f_a}{\partial r_a} + F_a \frac{\partial f_a}{\partial p_a} = \left(\frac{\partial f_a}{\partial t} \right)_{ст}. \quad (7.1)$$

Индекс a указывает сорт частиц газа, F_a — внешняя сила, действующая на частицы a , $f_a(p, r, t)$ — одночастичная функция распределения. Интеграл столкновений Больцмана $(\partial f_a / \partial t)_{ст}$ в случае упругих соударений частиц записывается в виде

$$\left(\frac{\partial f_a}{\partial t} \right)_{ст} = \sum_b I_{ab} [f_a, f_b] = \sum_b \int dp_b d\sigma_{ab} v_{ab} (f'_a f'_b - f_a f_b), \quad (7.2)$$

где $d\sigma_{ab}$ — дифференциальное сечение рассеяния частиц сорта a и b ; v_{ab} — модуль их относительной скорости; f'_a и f'_b — функции распределения частиц a и b , зависящие от импульсов p'_a и p'_b после соударения: $f'_a = f_a(p'_a)$, $f'_b = f_b(p'_b)$; f_a и f_b — функции импульсов p_a и p_b до соударения. Координаты частиц при столкновениях не меняются.

Интеграл столкновений Больцмана применим в случае короткодействующих потенциалов взаимодействия. Для кулоновского потенциала полное сечение рассеяния оказывается расходящимся. При применении уравнения Больцмана к газу заряженных частиц от этой расходимости избавляются путем учета экранирования кулоновского взаимодействия.

Уравнение Больцмана (7.1) — это уравнение баланса. Описываемые им переходы идут с соблюдением микроскопической обратимости и законов сохранения числа частиц, импульса и энергии. Это нелинейное интегродифференциальное уравнение марковского типа.

7.2. Уравнение кинетического баланса Паули

Уравнение Паули, называемое часто уравнением кинетического баланса или master equation, имеет вид

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \sum_j (P_{ij} w_j - P_{ji} w_i). \quad (7.3)$$

Здесь w_i — вероятность нахождения системы в состоянии, характеризуемом набором квантовых чисел i , P_{ij} — вероятность перехода в единицу времени из состояния j в состояние i ; $P_{ij} \geq 0$. Микроскопическая обратимость переходов в замкнутой системе выражается соотношением

$$P_{ij} = P_{ji}. \quad (7.4)$$

Величины w_i могут трактоваться как диагональные элементы редуцированного статистического оператора в представлении, диагонализующем этот оператор:

$$w_i = \langle i | \rho | i \rangle, \quad \text{или} \quad \rho = \sum_i |i\rangle w_i \langle i|.$$

Уравнение Паули сохраняет нормировку распределения вероятностей, обеспечивает монотонный рост энтропии системы и является уравнением релаксационного типа.

7.3. Уравнение Фоккера–Планка

Уравнение Фоккера–Планка используется для статистического описания динамических систем с флуктуирующими параметрами (например, броуновского движения). Рассматривается нелинейная динамическая система, описываемая величиной $\vec{\xi}(t) = \{\xi_1(t), \dots, \xi_n(t)\}$, удовлетворяющей системе динамических уравнений

$$\dot{\xi}_i(t) = v_i(\vec{\xi}, t) + f_i(\vec{\xi}, t). \quad (7.5)$$

Здесь v_i — определенные (заданные) функции, а f_i — случайные функции со свойствами $\langle f_i(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$, где угловыми скобками обозначено усреднение по ансамблю реализаций функций f_i . Статистические характеристики $f_i(\vec{\xi}, t)$ определяются заданием корреляционного тензора

$$B_{ij}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = \langle f_i(\mathbf{r}, t) f_j(\mathbf{r}', t') \rangle. \quad (7.6)$$

В теории, основанной на уравнении Фоккера–Планка, различаются два характерных временных параметра: τ_0 — радиус корреляции случайных сил f_i по временной переменной и T — время корреляции величин ξ_i . Для большого класса физических сис-

тем $T \gg \tau_0$ и существует малый безразмерный параметр τ_0/T , который может быть использован для построения приближенного решения. В простейшем приближении $\tau_0 = 0$ и величина B_{ij} выбирается в виде

$$B_{ij}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = 2\delta(t-t') F_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t). \quad (7.7)$$

Такое приближение называется приближением диффузионного случайного процесса. Оно приводит к уравнению Фоккера–Планка для плотности вероятности $P_t(\mathbf{r})$ реализации решения $\vec{\xi}(t)$ системы уравнений (7.5):

$$P_t(\mathbf{r}) = \langle \delta(\mathbf{r} - \vec{\xi}(t)) \rangle, \quad (7.8)$$

где $\vec{\xi}(t)$ — решение системы (7.5) для какой-либо определенной реализации случайных сил $f_i(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_t(\mathbf{r}) = -\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \left[v_k(\mathbf{r}, t) + A_k(\mathbf{r}, t) \right] P_t(\mathbf{r}) \right\} + \sum_{k,l} \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} \left[F_{kl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t) P_t(\mathbf{r}) \right], \quad (7.9)$$

$$\mathbf{r} = \{x_1, \dots, x_n\}, \quad A_k = \frac{\partial}{\partial x_i} F_{ki}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$$

Уравнение (7.9) решается с начальным условием $P_0(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \vec{\xi}_0)$ или с условием более общего вида $P_0(\mathbf{r}) = W_0(\mathbf{r})$, где $\vec{\xi}_0$ соответствует определенным значениям переменной $\vec{\xi}(t)$ в начальный момент времени.

Если поле случайных сил стационарно, то F_{kl} и A_k не зависят от времени. Если к тому же f_i однородны и изотропны по всем пространственным координатам, то $F_{kl} = \text{const}$, а $A_k = 0$.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что интеграл столкновений Больцмана обладает свойством

$$\sum_a \int d\mathbf{p}_a (\alpha_0 + \alpha_1 \mathbf{p}_a + \alpha_2 p_a^2) \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = 0, \quad (7.10)$$

где $\alpha_i = \alpha_i(\mathbf{r}, t)$ — произвольные функции \mathbf{r} и t .

Решение. Возьмем интеграл столкновений Больцмана (7.2)

$$\left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = \sum_b \int d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} v_{ab} (f'_a f'_b - f_a f_b)$$

и рассмотрим интеграл

$$I = \int d\mathbf{p}_a \varphi(\mathbf{p}_a) \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = \sum_b \int d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} v_{ab} \varphi(\mathbf{p}_a) (f'_a f'_b - f_a f_b). \quad (7.11)$$

где $\varphi(\mathbf{p})$ — произвольная функция импульсов. Модуль относительной скорости v_{ab} и сечение рассеяния $d\sigma_{ab}$ одинаковы для прямых и обратных соударений, а фазовый объем при столкновении сохраняется:

$$d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b.$$

Чтобы убедиться в справедливости этого соотношения, перейдем к новым переменным: $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b)/2$, $\mathbf{p} = \mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b$.

Элементарным вычислением якобиана преобразования убеждаемся в том, что

$$d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b = d\mathbf{P} d\mathbf{p}.$$

Аналогично можно записать выражение

$$d\mathbf{p}'_a d\mathbf{p}'_b = d\mathbf{P}' d\mathbf{p}',$$

причем $\mathbf{P} = \mathbf{P}'$, так как импульс при столкновениях сохраняется. Таким образом, дело сводится к доказательству соотношения $d\mathbf{p} = d\mathbf{p}'$. Вследствие закона сохранения энергии при упругих соударениях справедливо $|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'|$ и связь между \mathbf{p} и \mathbf{p}' осуществляется обычным преобразованием поворота в пространстве. Отсюда следует, что $d\mathbf{p}' = d\mathbf{p}$.

В силу указанных свойств выражение (7.11) можно переписать в симметризованном виде:

$$I = \frac{1}{4} \sum_b \int d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} v_{ab} \left[\varphi(\mathbf{p}_a) + \varphi(\mathbf{p}_b) - \varphi(\mathbf{p}'_a) - \varphi(\mathbf{p}'_b) \right] (f'_a f'_b - f_a f_b). \quad (7.12)$$

Выберем φ в виде

$$\varphi = \alpha + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2. \quad (7.13)$$

Поскольку при соударении двух частиц выполняются законы сохранения импульса и кинетической энергии:

$$\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b = \mathbf{p}'_a + \mathbf{p}'_b, \quad \frac{p_a^2}{2m_a} + \frac{p_b^2}{2m_b} = \frac{p'^2_a}{2m_a} + \frac{p'^2_b}{2m_b},$$

то

$$\varphi(\mathbf{p}_a) + \varphi(\mathbf{p}_b) = \varphi(\mathbf{p}'_a) + \varphi(\mathbf{p}'_b).$$

Таким образом, выражение (7.12) при выборе φ в виде (7.13) одновременно и симметрично, и антисимметрично по отношению к замене $\mathbf{p}_a \rightleftharpoons \mathbf{p}'_a$, $\mathbf{p}_b \rightleftharpoons \mathbf{p}'_b$. Значит, оно равно нулю, что и доказывает соотношение (7.10).

2. Исходя из уравнения Больцмана получить систему уравнений гидродинамики для плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_a n_a m_a, \quad n_a(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{p} f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad (7.14)$$

и гидродинамической скорости $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho} \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a \rangle, \quad \langle \mathbf{v}_a \rangle = \frac{1}{n} \int_a d\mathbf{p} \mathbf{v}_a f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t). \quad (7.15)$$

Решение. Проинтегрируем уравнение Больцмана (7.1) по импульсу. Учитывая определения (7.14), (7.15) и свойство (7.10) интеграла столкновений Больцмана, получаем

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (n_a \langle \mathbf{v}_a \rangle) = 0, \quad (7.16)$$

поскольку $f_a(\mathbf{p}) = 0$ при $|\mathbf{p}| = \infty$. Удобно ввести скорость локального теплового движения $\mathbf{V}_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{V}_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_a - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (7.17)$$

Тогда $\langle \mathbf{V}_a \rangle = \frac{1}{n} \int_a d\mathbf{p} \mathbf{V}_a f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ и справедливо равенство

$$\sum_a n_a m_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a \rangle - \mathbf{u} \sum_a n_a m_a = 0. \quad (7.18)$$

Подставляя в (7.16) соотношение $\langle \mathbf{v}_a \rangle = \mathbf{u} + \langle \mathbf{V}_a \rangle$, переписываем его в виде

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \text{div} (n_a \mathbf{u} + n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle) = 0. \quad (7.19)$$

Умножая (7.19) на m_a и суммируя по сортам частиц, получаем с учетом определений (7.14) и (7.15) и свойства (7.18)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (7.20)$$

Соотношение (7.20) представляет собой уравнение непрерывности гидродинамического потока газа.

Для получения уравнения движения газа умножим кинетическое уравнение (7.1) на $m_a \mathbf{V}_a = m_a (\mathbf{v}_a - \mathbf{u})$, проинтегрируем по импульсам и просуммируем по сортам частиц. Учитывая свойство (7.10), результат можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_a m_a n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle + \frac{\partial}{\partial r_i} \sum_a m_a n_a \langle v_{ai} \mathbf{V}_a \rangle - \\ - \sum_a n_a \left\{ m_a \left\langle \frac{\partial \mathbf{V}_a}{\partial t} \right\rangle + m_a \langle v_{ai} \frac{\partial \mathbf{V}_a}{\partial r_i} \rangle + \mathbf{F}_a \right\} = 0. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Рассмотрим отдельные слагаемые в соотношении (7.21). Введем тензор давлений $P_{ik}(\mathbf{r}, t)$:

$$P_{ik}(\mathbf{r}, t) = \sum_a m_a n_a \langle V_{ai} V_{ak} \rangle. \quad (7.22)$$

В силу свойства (7.18) это выражение можно записать и так:

$$P_{ik}(\mathbf{r}, t) = \sum_a m_a n_a \langle v_{ai} V_{ak} \rangle.$$

Далее, используя (7.17), находим

$$\sum_a m_a n_a \left\langle \frac{\partial V^a}{\partial t} \right\rangle = - \sum_a m_a n_a \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}. \quad (7.23)$$

Наконец, снова учитывая (7.17), имеем

$$\sum_a m_a n_a \left\langle v_{ai} \frac{\partial V^a}{\partial r_i} \right\rangle = - \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r_i} \sum_a m_a n_a \langle v_{ai} \rangle = - \rho u_i \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r_i}. \quad (7.24)$$

Подставляя соотношения (7.22)–(7.24) в (7.21) и учитывая свойство (7.18), получаем уравнение движения газа в гидродинамическом приближении:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \left[\mathbf{u} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] u_i = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r_k} ik + \frac{1}{\rho} \sum_a n_a F_{ai}.$$

3. Используя кинетическое уравнение Больцмана, получить уравнение баланса энергии, вводя локальную температуру $T(\mathbf{r}t)$ с помощью равенства

$$\frac{3}{2} nkT = \frac{1}{2} \sum_a m_a n_a \langle V_a^2 \rangle, \quad (7.25)$$

где V_a определяется формулой (7.17), а $n = \sum_a n_a$.

Решение. Умножим кинетическое уравнение (7.1) на $m_a V_a^2/2$, проинтегрируем по импульсам и просуммируем по всем сортам частиц. Учитывая свойство (7.10) интеграла столкновений Больцмана, запишем результат в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \langle V_a^2 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a V_a^2 \rangle - \\ - \frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \left\{ \left\langle \frac{\partial V_a^2}{\partial t} \right\rangle + \langle \mathbf{v}_a \frac{\partial V_a^2}{\partial \mathbf{r}} \rangle + \mathbf{F}_a \left\langle \frac{\partial V_a^2}{\partial \mathbf{p}_a} \right\rangle \right\} = 0. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Преобразуем отдельные слагаемые в (7.26). Вводим тепловой поток \mathbf{q} относительно гидродинамического течения:

$$\mathbf{q} = \sum_a \mathbf{q}_a = \frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \langle V_a^2 \mathbf{V}_a \rangle, \quad (7.27)$$

где

$$\langle V_a^2 \mathbf{V}_a \rangle = \frac{1}{n} \int d\mathbf{p} V_a^2 \mathbf{V}_a f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t).$$

Тогда в силу (7.25) и (7.27) имеем

$$\frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a V_a^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \langle (\mathbf{u} + \mathbf{V}_a) V_a^2 \rangle = \mathbf{q} + \mathbf{u} \cdot \frac{3}{2} nkT. \quad (7.28)$$

Далее с учетом (7.17) и (7.18) имеем

$$-\frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \left\langle \frac{\partial V_a^2}{\partial t} \right\rangle = \sum_a n_a m_a \left\langle \mathbf{V}_a \frac{\partial V_a^2}{\partial t} \right\rangle = - \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = 0. \quad (7.29)$$

Аналогично, учитывая (7.22) для тензора давлений, найдем

$$\frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \langle \mathbf{v}_a \frac{\partial V_a^2}{\partial \mathbf{r}} \rangle = - \frac{\partial u_i}{\partial r_k} \sum_a n_a m_a \langle v_{ak} V_{ai} \rangle = - \frac{\partial u_i}{\partial r_k} P_{ik}. \quad (7.30)$$

И наконец, вследствие (7.17) и соотношения $\mathbf{p}_a = m_a \mathbf{v}_a$, имеем

$$\frac{1}{2} \sum_a n_a m_a \mathbf{F}_a \langle \frac{\partial V_a^2}{\partial \mathbf{p}} \rangle = \sum_a n_a \mathbf{F}_a \langle \mathbf{V}_a \rangle. \quad (7.31)$$

Подставляя соотношения (7.28)–(7.31) в (7.26) и учитывая определение (7.25), получаем уравнение баланса энергии в гидродинамическом приближении:

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot \frac{3}{2} n k T + \operatorname{div} \{ \mathbf{q} + \mathbf{u} \cdot \frac{3}{2} n k T \} + \frac{\partial u_i}{\partial r_k} P_{ik} - \sum_a n_a \mathbf{F}_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = 0. \quad (7.32)$$

Учитывая, что вследствие (7.16) и (7.17) справедливо

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \operatorname{div} \left[n \mathbf{u} + \sum_a n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle \right],$$

можно переписать уравнение (7.32) в виде

$$\frac{3}{2} n k \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) = - \operatorname{div} \mathbf{q} - \frac{\partial u_i}{\partial r_k} P_{ik} + \sum_a n_a \mathbf{F}_a \langle \mathbf{V}_a \rangle + \frac{3}{2} k T \operatorname{div} \left[\sum_a n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle \right].$$

4. Показать, что кинетическое уравнение Больцмана приводит к возрастанию плотности энтропии системы

$$S = - \sum_a \int d\mathbf{p} f_a \ln f_a \quad (7.33)$$

при любом неравновесном начальном распределении.

Решение. Запишем уравнение Больцмана в виде

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}} + \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}}. \quad (7.34)$$

Вычислим производную по времени от выражения

$$\frac{\partial S}{\partial t} = - \sum_a \int d\mathbf{p} (1 + \ln f_a) \frac{\partial f_a}{\partial t}.$$

Подставляя сюда выражение для $\partial f_a / \partial t$ из (7.34), получаем

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \sum_a \int d\mathbf{p} (1 + \ln f_a) \left[\mathbf{v} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}} - \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}} \right]. \quad (7.35)$$

Рассмотрим отдельные слагаемые в правой части этого соотношения. Непосредственной проверкой легко убедиться в справедливости равенств

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p} (1 + \ln f_a) \mathbf{v} \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}} &= \int d\mathbf{p} \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (f_a \ln f_a), \\ \mathbf{F}_a \int d\mathbf{p} (1 + \ln f_a) \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}} &= \mathbf{F}_a \int d\mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (f_a \ln f_a) = 0, \end{aligned} \quad (7.36)$$

так как $f_a = 0$ при $|p| = \infty$. Как мы видели ранее, интеграл столкновений Больцмана обладает свойством

$$\int dp \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = 0. \quad (7.37)$$

Вводим величину $\Delta\sigma$, называемую производством энтропии:

$$\Delta\sigma = -\sum_a \int dp \ln f_a \left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}}. \quad (7.38)$$

С учетом соотношений (7.36)–(7.38) выражение (7.35) для $\partial S/\partial t$ переписывается следующим образом:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \text{div} \sum_a \int dp \mathbf{v}_a f_a \ln f_a + \Delta\sigma. \quad (7.39)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения представляет собой плотность потока энтропии \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = -\sum_a \int dp \mathbf{v}_a f_a \ln f_a. \quad (7.40)$$

Теперь соотношение (7.39) переписывается в виде

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \text{div} \mathbf{T} = \Delta\sigma. \quad (7.41)$$

Уравнение (7.41) представляет собой уравнение баланса энтропии. При равной нулю правой части соотношение (7.41) имеет форму закона сохранения. Нетрудно показать, что производство энтропии $\Delta\sigma \geq 0$ для интеграла столкновений Больцмана равно

$$\left[\frac{\partial f_a}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = \sum_b \int dp_b d\sigma_{ab} v_{ab} (f'_a f'_b - f_a f_b).$$

Действительно, для $\Delta\sigma$ имеем

$$\Delta\sigma = -\sum_{ab} \int dp_a dp_b d\sigma_{ab} v_{ab} \ln \left[f_a (f'_a f'_b - f_a f_b) \right].$$

Это выражение можно переписать в симметричном виде по отношению к сортам частиц a и b и импульсам частиц до соударения (нештрихованным) и после соударения (штрихованным) вследствие одинаковости относительной скорости v_{ab} и сечения рассеяния $d\sigma_{ab}$ для прямых и обратных соударений и равенства $dp_a dp_b = dp'_a dp'_b$:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{4} \sum_{ab} \int dp_a dp_b d\sigma_{ab} v_{ab} (f'_a f'_b - f_a f_b) \ln \frac{f'_a f'_b}{f_a f_b}.$$

Знак правой части этого выражения определяется знаком функции

$$(x - y) \ln \frac{x}{y} \geq 0,$$

причем знак равенства достигается при $x = y$. Итак,

$$\Delta\sigma \geq 0, \quad (7.42)$$

и из соотношения (7.41) с учетом (7.42) следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \text{div} \mathbf{T} \geq 0.$$

Наконец, для пространственно однородной системы $\text{div} \mathbf{T} = 0$ и, следовательно, справедливо неравенство

$$\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0.$$

5. Показать, что уравнение кинетического баланса Паули (7.3) сохраняет нормировку вероятности

$$\sum_i w_i = 1. \quad (7.43)$$

Решение. Рассмотрим производную по времени от выражения от суммы вероятностей (7.43):

$$\frac{d}{dt} \sum_i w_i = \sum_i \frac{\partial w_i}{\partial t}.$$

Подставляя сюда производную $\partial w_i / \partial t$ из уравнения Паули, получаем

$$\frac{d}{dt} \sum_i w_i = \sum_{ij} (P_{ij} w_j - P_{ji} w_i) = 0$$

вследствие свойства $P_{ij} = P_{ji}$. Поэтому $\sum_i w_i = \text{const}$, и при выполнении условия нормировки (7.43) в начальный момент времени оно остается справедливым и в последующие времена.

6. Показать, что уравнение Паули (7.3) приводит к возрастанию энтропии системы при любом неравновесном начальном распределении.

Решение. Энтропия системы

$$S = -\langle \ln w \rangle = -\sum_i w_i \ln w_i.$$

Вычислим производную по времени от S :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{d}{dt} \sum_i w_i \ln w_i = -\sum_i (1 + \ln w_i) \frac{\partial w_i}{\partial t}. \quad (7.44)$$

В силу сохранения условия нормировки (7.43) $\sum_i \partial w_i / \partial t = 0$.

Поэтому, используя (7.44) и уравнение Паули, имеем

$$\frac{dS}{dt} = -\sum_i \ln w_i \frac{\partial w_i}{\partial t} = -\sum_{ij} (P_{ij} w_j - P_{ji} w_i) \ln w_i = \sum_{ij} P_{ij} (w_i - w_j) \ln w_i.$$

Симметризуем это выражение по индексам i и j :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{ij} P_{ij} \left[(w_i - w_j) \ln w_i + (w_j - w_i) \ln w_j \right] = \frac{1}{2} \sum_{ij} P_{ij} (w_i - w_j) \ln \frac{w_i}{w_j}.$$

Полученное выражение неотрицательно, поэтому $dS/dt \geq 0$. Знак равенства имеет место при $\omega_i = \omega_j$ для любых i и j . Этот случай соответствует равновесному состоянию в микроканоническом ансамбле, описывающем замкнутую систему. Итак, при любом начальном неравновесном распределении, когда $\omega_i \neq \omega_j$, имеем

$$dS/dt > 0.$$

7. Показать, что при любом начальном распределении вероятностей $\omega_i(0)$ уравнение Паули (7.3) является уравнением релаксационного типа.

Решение. Введем вектор состояния W с компонентами ω_i и запишем уравнение Паули в матричном виде

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \Lambda W, \quad (7.45)$$

где Λ — матрица перехода с элементами

$$\Lambda_{ij} = P_{ij} - \delta_{ij} \sum_k P_{ik}. \quad (7.46)$$

Из вещественности вероятностей переходов P_{ij} и микроскопической обратимости следует, что матрица Λ эрмитова:

$$\Lambda^+ = \Lambda.$$

Это свойство позволяет утверждать, что собственные значения матрицы Λ вещественны, а собственные векторы ортогональны:

$$\Lambda \Phi_n = \Lambda_n \Phi_n, \quad \Lambda_n^* = \Lambda_n,$$

где Φ_n — вектор с компонентами $\Phi_k^{(n)}$. Записав формальное решение уравнения (7.45) в виде

$$W(t) = e^{t\Lambda} W(0),$$

где $W(0)$ — начальный вектор состояния, можно разложить $W(0)$ по собственным векторам матрицы Λ :

$$W(0) = \sum_n C_n \Phi_n, \quad \text{или} \quad \omega_k(0) = \sum_n C_n \Phi_k^{(n)}.$$

Теперь вектор $W(t)$ можно представить в следующем виде:

$$W(t) = \sum_n C_n \Phi_n e^{t\Lambda_n}, \quad \text{или} \quad \omega_k(t) = \sum_n C_n \Phi_k^{(n)} e^{t\Lambda_n}. \quad (7.47)$$

Покажем, что все $\Lambda_n < 0$ и $\Lambda_0 = 0$. Для собственных функций Φ_n и спектра Λ_n справедливы равенства

$$(\Phi_n, \Phi_m) = \delta_{nm}, \quad \Lambda_n = (\Phi_n, \Lambda \Phi_n),$$

где символом (A, B) обозначено скалярное произведение A и B , определенное равенством

$$(A, B) = \sum_i A_i^* B_i.$$

Найдем знак выражения $(\Phi, \Lambda \Phi)$, где Φ — произвольный вектор: $\Phi = \{\Phi_i\}$. Имеем

$$\begin{aligned} (\Phi, \Lambda \Phi) &= \sum_{ij} \Phi_i^* (P_{ij} \Phi_j - P_{ji} \Phi_i) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} P_{ij} \left[\Phi_i^* (\Phi_j - \Phi_i) + \Phi_j^* (\Phi_i - \Phi_j) \right] = -\frac{1}{2} \sum_{ij} P_{ij} |\Phi_i - \Phi_j|^2 \leq 0. \end{aligned} \quad (7.48)$$

Знак равенства имеет место при $\Phi_i = \Phi_j$. Этот случай соответствует собственному значению $\Lambda_0 = 0$ и собственному вектору Φ_0 . Все Λ_n при $n \neq 0$ в силу (7.48) отрицательны. Теперь имеем вместо (7.47) выражение

$$W(t) = C_0 \Phi_0 + \sum_{n \neq 0} C_n \Phi_n e^{-t/|t_n|}, \quad (7.49)$$

где $t_n = \Lambda_n^{-1}$ — спектр времен релаксации системы. Видно, что с течением времени система необратимо релаксирует к не зависящему от времени равновесному состоянию:

$$W(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} C_0 \Phi_0.$$

8. Решить уравнение кинетического баланса Паули (7.3) для двухуровневой системы с начальным условием $\omega_1(0) = 1$, $\omega_2(0) = 0$.

Решение. Обозначим вероятность перехода через $P_{12} = P_{21} = p$. Матрица перехода Λ в рассматриваемом случае с учетом соотношения (7.46) записывается в виде

$$\Lambda = \begin{bmatrix} p & p \\ p & -p \end{bmatrix}.$$

Для нахождения собственных значений матрицы Λ приравняем нулю определитель:

$$\begin{vmatrix} -p - \lambda & p \\ p & p - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

раскрывая который находим $\Lambda_0 = 0$, $\Lambda_1 = -2p$.

Нормированный собственный вектор Φ_0 матрицы Λ , принадлежащий собственному значению $\Lambda_0 = 0$, есть

$$\Phi_0 = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{bmatrix},$$

а собственный вектор Φ_1 , принадлежащий значению $\Lambda_1 = -2\rho$, равен

$$\Phi_1 = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}.$$

Начальный вектор $W(0)$ распределения вероятностей по условию равен

$$W(0) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Раскладывая вектор $W(0)$ по собственным векторам матрицы перехода Λ :

$$W(0) = C_0\Phi_0 + C_1\Phi_1,$$

находим $C_0 = C_1 = 1/\sqrt{2}$.

Итак, в соответствии с формулой (7.49) вероятность заполнения состояний в произвольный момент времени t определяется выражением

$$W(t) = C_0\Phi_0 + C_1\Phi_1 e^{t\Lambda_1},$$

или

$$w_1(t) = -(1 + e^{-2\rho t}), \quad w_2(t) = -(1 - e^{-2\rho t}).$$

Видно, что предельные значения вероятностей при $t \rightarrow \infty$ одинаковы:

$$w_1(\infty) = w_2(\infty) = \frac{1}{2}.$$

9. Решить уравнение кинетического баланса Паули (7.3) для n -уровневой системы с начальным распределением вероятностей $w_1(0) = 1$, $w_k(0) = 0$ ($k = 2, 3, \dots, n$), считая для простоты, что все вероятности переходов между различными состояниями одинаковы: $P_{ij} = p\delta_{ij}$. Считать, что $n \gg 1$, однако произведение np конечно.

Решение. Матрица перехода Λ в соответствии с (7.46) имеет вид

$$\Lambda = \begin{bmatrix} -(n-1)p & p & p & \dots & p \\ p & -(n-1)p & p & \dots & p \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ p & p & p & \dots & -(n-1)p \end{bmatrix}.$$

Симметрия матрицы позволяет легко найти ее собственные значения:

$$\Lambda_0 = 0, \quad \Lambda_k = -np, \quad k = 1, 2, \dots, n-1.$$

Таким образом, есть одно невырожденное собственное значение $\Lambda_0 = 0$ и $(n-1)$ -кратно вырожденное собственное значение

$\Lambda_1 = -nr$. Нормированный собственный вектор Φ_0 есть

$$\Phi_0 = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{n} \\ 1/\sqrt{n} \\ \dots \\ 1/\sqrt{n} \end{bmatrix}.$$

Собственные векторы, соответствующие $(n-1)$ -кратно вырожденному собственному значению $\Lambda_1 = -nr$, можно записать в виде

$$\Phi_1 = \begin{bmatrix} [n(n-1)]^{-1/2} \\ -[(n-1)/n]^{1/2} \\ [n(n-1)]^{1/2} \\ \dots \\ [n(n-1)]^{1/2} \end{bmatrix}, \quad \Phi_2 = \begin{bmatrix} [n(n-1)]^{-1/2} \\ [n(n-1)]^{-1/2} \\ -[(n-1)/n]^{1/2} \\ \dots \\ [n(n-1)]^{-1/2} \end{bmatrix}, \dots,$$

$$\Phi_{n-1} = \begin{bmatrix} [n(n-1)]^{-1/2} \\ [n(n-1)]^{-1/2} \\ \dots \\ -[(n-1)/n]^{-1/2} \end{bmatrix}.$$

Эти векторы нормированы на единицу, ортогональны вектору Φ_0 и ортогональны друг другу с точностью до членов порядка $1/\sqrt{n}$. В соответствии с формулой (7.47), учитывая вырождение Λ_i ($i \neq 0$), можно записать выражения для $\omega_i(t)$ в виде

$$\omega_1(t) = C_0 \frac{1}{\sqrt{n}} + C_1 \frac{n-1}{\sqrt{n(n-1)}} e^{-npt},$$

$$\omega_k(t) = C_0 \frac{1}{\sqrt{n}} + C_1 \left[\frac{n-2}{\sqrt{n(n-1)}} - \sqrt{\frac{n-1}{n}} \right] e^{-npt}, \quad k = 2, 3, \dots, n$$

или, вычисляя выражение в квадратных скобках,

$$\omega_k(t) = C_0 \frac{1}{\sqrt{n}} + C_1 \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} e^{-npt}, \quad k = 2, 3, \dots, n.$$

Коэффициенты C_0 и C_1 находятся из начальных условий

$$\frac{C_0}{\sqrt{n}} + \frac{C_1(n-1)}{\sqrt{n(n-1)}} = 1, \quad \frac{C_0}{\sqrt{n}} - \frac{C_1}{\sqrt{n(n-1)}} = 0.$$

Решая эту систему, находим

$$C_0 = \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad C_1 = \sqrt{\frac{n-1}{n}}.$$

Итак,

$$\omega_1(t) = \frac{1}{n}[1+(n-1)e^{-npt}], \quad \omega_k(t) = \frac{1}{n}(1-e^{-npt}), \quad k = 2, 3, \dots, n.$$

(7.50)

При $n \gg 1$ отсюда находим

$$\omega_1(t) = \frac{1}{n} + e^{-npt}, \quad \omega_k(t) = \frac{1}{n}(1 - e^{-npt}), \quad k = 2, 3, \dots, n.$$

Эту задачу можно, разумеется, решить, непосредственно обращаясь к уравнению (7.3). Поскольку все ω_i равны ω_j при $i, j \neq 1$, то это уравнение преобразуется к виду

$$\dot{\omega}_1(t) = p(n-1)(\omega_k - \omega_1), \quad \dot{\omega}_k(t) = p(\omega_1 - \omega_k), \quad k = 2, 3, \dots, n. \quad (7.51)$$

Ищем решение в форме

$$\omega_1(t) = C_1 e^{\alpha t}, \quad \omega_k(t) = C_2 e^{\alpha t}, \quad k = 2, 3, \dots, n.$$

Подстановка этих выражений в уравнения (7.52) приводит к следующему условию существования нетривиальных решений:

$$\begin{vmatrix} \alpha + p(n-1) & -p(n-1) \\ p & \alpha - p \end{vmatrix} = 0,$$

откуда $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = -np$. Найденные значения α позволяют записать выражения для вероятностей $\omega_i(t)$ в виде

$$\omega_1(t) = B_1 + B_2 e^{-npt}, \quad \omega_k(t) = B_1 - \frac{B_2}{n-1} e^{-npt}. \quad (7.52)$$

Использование начальных условий дает следующие значения B_1 и B_2 :

$$B_1 = 1/n, \quad B_2 = 1 - 1/n,$$

и выражения (7.52) совпадают с (7.50).

10. Записать уравнение Фоккера–Планка для маятника с одной степенью свободы, помещенного в термостат, состоящий из молекул газа, непрерывно бомбардирующих маятник.

Решение. Уравнение движения маятника имеет вид

$$J\ddot{\varphi} + k\dot{\varphi} + mgl \sin\varphi = N + N_1(t), \quad (7.53)$$

где J — момент инерции, m — масса маятника, l — расстояние от точки подвеса до центра масс. Угол φ характеризует отклонение маятника от вертикали, k описывает сопротивление движению маятника, пропорциональное скорости, N и $N_1(t)$ — соответственно заданный момент внешних сил и момент случайных сил, действующих со стороны молекул.

Корреляционная функция случайных сил аналогично (7.7) записывается следующим образом:

$$\langle N_1(t) N(t') \rangle = \frac{2JkT}{\tau} \delta(t-t'). \quad (7.54)$$

Вводим обозначения

$$\omega^2 = mgl/J, \quad 1/\tau = \kappa/J.$$

Теперь уравнение (7.53) переписывается в виде

$$\ddot{\varphi} + \frac{1}{\tau} \dot{\varphi} + \omega^2 \sin\varphi = \frac{1}{J} (N + N_1(t)). \quad (7.55)$$

Перейдем от (7.55) к системе уравнений первого порядка. Вводим момент импульса L как производную от кинетической энергии по угловой скорости движения $\dot{\varphi}$:

$$L = \partial E_k / \partial \dot{\varphi} = J\dot{\varphi}.$$

Теперь вместо (7.55) имеем

$$\dot{\varphi} = \frac{L}{J}, \quad \dot{L} = -\frac{L}{\tau} - J\omega^2 \cos\varphi + N + N_1(t). \quad (7.56)$$

Если ввести функцию Гамильтона

$$H = E_k + E_n = \frac{L^2}{2J} - mgl \cos\varphi - N\varphi, \quad (7.57)$$

то системе уравнений (7.56) можно придать вид системы уравнений Гамильтона:

$$\dot{\varphi} = \frac{\partial H}{\partial L}, \quad \dot{L} = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} - \frac{L}{\tau} + N_1(t). \quad (7.58)$$

Соответствующее системе (7.58) уравнение Фоккера–Планка, согласно (7.57), записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_t(L, \varphi) + \frac{L}{J} \frac{\partial}{\partial \varphi} P_t(L, \varphi) - \frac{\partial H}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial L} P_t(L, \varphi) - \\ - \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial L} [L P_t(L, \varphi)] = \frac{JkT}{\tau} \frac{\partial^2}{\partial L^2} P_t(L, \varphi). \end{aligned} \quad (7.59)$$

11. Рассмотреть броуновское движение маятника, описываемое уравнением (7.59), в отсутствие внешних сил ($E_n = \text{const}$). Считать, что в начальный момент имеется равномерное распределение по углу φ : $P_0(L, \varphi) = P_0(L)$.

Решение. Уравнение Фоккера–Планка (7.59) в рассматриваемом случае принимает вид

$$\frac{\partial P_t}{\partial t} + \frac{L}{J} \frac{\partial P_t}{\partial \varphi} - \frac{1}{\tau} P_t - \frac{L}{\tau} \frac{\partial P_t}{\partial L} = \frac{JkT}{\tau} \frac{\partial^2 P_t}{\partial L^2}. \quad (7.60)$$

Из уравнения (7.60) видно, что равномерное распределение по углу φ сохранится и во все последующие времена: $P_t(L, \varphi) = P_t(L)$. Теперь имеем вместо (7.60)

$$\frac{\partial P_t}{\partial t} - \frac{1}{\tau} P_t - \frac{L}{\tau} \frac{\partial P_t}{\partial L} = \frac{JkT}{\tau} \frac{\partial^2 P_t}{\partial L^2}. \quad (7.61)$$

Тепловое движение молекул в конце концов приведет к установлению максвелловского распределения по скоростям. Поэтому ищем решение уравнения (7.61) в виде

$$P_t(L) = \frac{\alpha(t)}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\alpha^2(t)L^2\right]. \quad (7.62)$$

Предэкспоненциальный множитель в (7.62) выбран таким образом, чтобы в любой момент времени было выполнено условие нормировки плотности вероятности $P_t(L)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dL P_t(L) = \frac{\alpha(t)}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dL \exp\left[-\alpha^2(t)L^2\right] = 1.$$

Подставляя выражение (7.62) для $P_t(L)$ в (7.61), получаем уравнение для $\alpha(t)$:

$$\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} - \frac{1}{\tau} + \frac{2JkT}{\tau} \alpha^2 = 0. \quad (7.63)$$

Стационарное ($\dot{\alpha} = 0$) решение уравнения (7.63) $\alpha(\infty) = 1/\sqrt{2\pi JkT}$ дает равновесное максвелловское распределение по моменту импульса L :

$$P_{\infty}(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi JkT}} \exp\left[-\frac{L^2}{2JkT}\right]. \quad (7.64)$$

Нестационарное решение уравнения (7.63) следует искать с учетом вида начального распределения $P_0(L)$. Если, например, $P_0(L) = \delta(L)$, то уравнение (7.63), как видно из (7.62), нужно решить с начальным условием $\alpha^{-1}(t) = 0$ при $t = 0$. Такое решение имеет вид

$$\frac{1}{\alpha^2(t)} = 2JkT \left[1 - e^{-2t/\tau}\right]. \quad (7.65)$$

Действительно, переписав уравнение (7.63) в виде

$$\frac{\dot{\alpha}}{\alpha^3} - \frac{1}{\tau\alpha^2} + \frac{2JkT}{\tau} = 0,$$

убеждаемся, что оно эквивалентно уравнению

$$\frac{1}{2} \dot{\psi} + \frac{1}{\tau} \psi + \frac{2JkT}{\tau} = 0, \quad (7.66)$$

где $\psi = -1/\alpha^2$, причем $\psi(0) = 0$. Уравнение (7.66) легко решается; в результате приходим к выражению (7.65). При подстановке выражения (7.65) в (7.61) получившееся решение описывает установление максвелловского распределения. Характерное время установления такого распределения составляет $\tau/2$.

12. Рассмотрим броуновское движение маятника, описываемое уравнением (7.59), считая, что при $t = 0$ имеется равно-

весное максвелловское распределение по моменту импульса L , но неравновесное распределение по углу φ : $P_0(L, \varphi) = P_\infty(L) \times \delta(\varphi)$. Внешние силы отсутствуют.

Решение. В рассматриваемом случае уравнение Фоккера–Планка имеет вид (7.60). Ищем его решение в виде

$$P_t(L, \varphi) = P_\infty(L) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \beta(t) \exp\left\{-\beta^2(t) \left[\varphi - \frac{L}{J\tau} \gamma(t)\right]^2\right\}. \quad (7.67)$$

Такое выражение выбирается для выполнения условия сохранения нормировки плотности вероятности $P_t(L, \varphi)$ в любой момент времени, так как для входящего в (7.67) множителя, зависящего от φ , справедливо равенство

$$\frac{\beta(t)}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \exp\left\{-\beta^2(t) \left[\varphi - \frac{L}{J\tau} \gamma(t)\right]^2\right\} = 1.$$

Выражение в квадратных скобках в показателе экспоненты соответствует тепловому развитию δ -образного начального распределения по углу за счет движения молекул термостата. Очевидно, что при $t = 0$ должно быть выполнено условие $\gamma(0) = 0$, $1/\beta(0) = 0$.

Подставляем (7.67) в уравнение (7.59). После несложных алгебраических преобразований получим

$$\left[\dot{\beta} + \frac{2\tau kT}{J} \beta^2 \gamma^2\right] \left[1 - 2\beta^2 \left[\varphi - \frac{L}{J\tau} \gamma\right]^2\right] + 2\beta^2 \frac{L}{J} \left[\varphi - \frac{L}{J\tau} \gamma\right] (\tau \dot{\gamma} + \gamma - 1) = 0.$$

Отсюда следует, что β и γ удовлетворяют уравнениям

$$\dot{\beta}/\beta^3 = -(2\tau kT/J) \gamma^2, \quad (7.68)$$

$$\gamma + \gamma/\tau = 1/\tau. \quad (7.69)$$

Соответствующее начальному условию $\gamma(0) = 0$ решение уравнения (7.69) записывается в виде

$$\gamma(t) = 1 - e^{-t/\tau}. \quad (7.70)$$

Подставляя (7.70) в (7.68) и выполняя интегрирование по t от нуля до t , получаем при учете начального условия $1/\beta = 0$:

$$\frac{1}{\beta^2(t)} = \frac{4\tau kT}{J} \left[t - \frac{\tau}{2} \left[3 - 4e^{-t/\tau} + e^{-2t/\tau}\right]\right]. \quad (7.71)$$

С помощью выражения (7.67) можно найти среднее значение квадрата угла поворота маятника из положения $\varphi = 0$, существовавшего при $t = 0$, к моменту времени t :

$$\langle \varphi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dL P_\infty(L) \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \frac{\beta(t)}{\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\beta^2(t) \left[\varphi - \frac{L}{J\tau} \gamma(t)\right]^2\right\} \varphi^2.$$

Интеграл по φ вычисляется после замены переменной $\varphi' = \varphi - (L/J)\tau \gamma(t)$. После этого легко вычисляется интеграл по L . В результате, подставляя выражение (7.70) для $\gamma(t)$, имеем

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{2\tau kT}{J} \left[t - \tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \right]. \quad (7.72)$$

При малых временах t , когда $t \ll \tau$, поведение системы имеет динамический характер. Действительно, в этом случае из (7.72), раскладывая экспоненту в ряд Тейлора и ограничиваясь квадратичными по t членами, имеем

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{kT}{J} t^2.$$

При больших временах, когда $t \gg \tau$, средний квадрат углового смещения пропорционален первой степени времени, что характерно для случайных блужданий.

13. Рассмотрим броуновское движение маятника, описываемое уравнением (7.60), считая, что начальное распределение плотности вероятности имеет вид

$$P_0(L, \varphi) = \delta(L) \delta(\varphi), \quad (7.73)$$

что соответствует неподвижным, вертикально расположенным маятникам.

Решение. Будем искать решение уравнения Фоккера–Планка (7.60) в виде

$$P_t(L, \varphi) = \frac{1}{\pi} \alpha(t) e^{-\alpha^2(t)L^2} \beta(t) \exp\left\{-\beta^2(t) \left[\varphi - \frac{L}{J}\tau \gamma(t) \right]^2\right\}, \quad (7.74)$$

причем вследствие начального условия (7.73) при $t = 0$ должны обращаться в нуль $1/\alpha(0)$, $1/\beta(0)$ и $\gamma(0)$. Подставляя выражение (7.74) в (7.60), получаем после несложных алгебраических преобразований

$$\left[\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} - \frac{1}{\tau}(1-2JkT\alpha^2) \right] (1-2\alpha^2 L^2) + \left[\frac{\dot{\beta}}{\beta} + \frac{2\tau kT}{J} \beta^2 \gamma^2 \right] \left[1 - 2\beta^2 \left[\varphi - \frac{L}{J}\tau \gamma \right] \right] + \\ \times 2\beta^2 \frac{L}{J} \left[\varphi - \frac{L}{J}\tau \gamma \right] \left[\tau \dot{\gamma} - (1-4\alpha^2 JkT)\gamma - 1 \right] = 0.$$

Отсюда следуют уравнения для функций α , β и γ :

$$\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} - \frac{1}{\tau} + \frac{2JkT}{\tau} \alpha^2 = 0, \quad (7.75)$$

$$\frac{\dot{\beta}}{\beta} + \frac{2\tau kT}{J} \beta^2 \gamma^2 = 0, \quad (7.76)$$

$$\tau \dot{\gamma} + (4JkT\alpha^2 - 1)\gamma - 1 = 0. \quad (7.77)$$

Уравнение (7.75) совпадает с уравнением (7.63). Его решение, соответствующее начальному условию (7.73), имеет вид

(7.65). Таким образом, и в этом случае за время $\tau/2$ происходит установление равновесного максвелловского распределения по моменту импульса. Это распределение устанавливается независимо от характера начального распределения по углу φ . Подставляя $\alpha(t)$ из (7.65) в (7.77), получаем следующее уравнение для $\gamma(t)$:

$$\tau \dot{\gamma} + \gamma \operatorname{cth}(t/\tau) - 1 = 0. \quad (7.78)$$

Его решение, удовлетворяющее условию $\gamma(0) = 0$, записывается следующим образом:

$$\gamma(t) = \operatorname{cth}(t/\tau) - \frac{1}{\operatorname{sh}(t/\tau)}. \quad (7.79)$$

Отметим, что $\gamma(t) \rightarrow 1$ при $t \gg \tau$. Используя выражение (7.79), легко проинтегрировать уравнение (7.76) для $\beta(t)$:

$$\frac{1}{\beta^2(t)} = \frac{4\tau kT}{J} [t - 2\tau\gamma(t)]. \quad (7.80)$$

Соотношения (7.79) и (7.80) соответствуют медленной диффузии в координатном пространстве.

14. Показать, что при произвольной потенциальной энергии $E_{\text{п}}(\varphi)$ броуновское движение маятника приводит к установлению стационарного распределения по моменту импульса независимо от вида начальных условий.

Решение. Будем искать установившееся при $t \rightarrow \infty$ стационарное решение $P_{\infty}(L, \varphi)$ уравнения Фоккера–Планка (7.59) в факторизованном виде:

$$P_{\infty}(L, \varphi) = P(L) \sigma(\varphi). \quad (7.81)$$

Подставляя выражение (7.81) в уравнение (7.59) и интегрируя по углу φ , получаем, считая функции $P(L)$ и $\sigma(\varphi)$ нормированными:

$$JkT \frac{d^2}{dL^2} P(L) + (L - L_0) \frac{d}{dL} P(L) + P(L) = 0, \quad (7.82)$$

$$L_0 = -\tau \left\langle \frac{\partial H}{\partial \varphi} \right\rangle = -\tau \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi \sigma(\varphi) \frac{\partial H}{\partial \varphi} \quad (7.83)$$

представляет собой усредненный по углу φ момент импульса, соответствующий «дрейфу» под действием момента силы $-\partial H/\partial \varphi$. Непосредственной подстановкой в уравнение (7.82) можно убедиться, что решением (7.82), ограниченным при $L \rightarrow \pm\infty$, является функция

$$P(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi JkT}} \exp\left[-\frac{(L - L_0)^2}{2JkT}\right]. \quad (7.84)$$

Это распределение максвелловского вида, центрированное около значения $L = L_0$, определяемого дрейфом в поле внешних сил. Очевидно, что стационарное среднее значение L равно L_0 :

$$\langle L \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dL P(L)L = L_0.$$

Таким образом, для нахождения среднего значения момента импульса L_0 (или среднего значения $\varphi = L/J$) необходимо знать стационарное распределение по углу $\sigma(\varphi)$. Напротив, средний квадрат флуктуации момента импульса L можно определить, не решая уравнения для $\sigma(\varphi)$. С помощью (7.84) находим

$$\langle (L-L_0)^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi JkT}} \int_{-\infty}^{\infty} dL \exp\left[-\frac{(L-L_0)^2}{2JkT}\right] (L-L_0)^2 = JkT.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Пользуясь уравнением Больцмана, получить равновесную функцию распределения для системы, находящейся в постоянном во времени внешнем поле.

2. Показать, что уравнение Больцмана необратимо, т.е. если $f(\mathbf{x}, t)$ — решение, то $f(-\mathbf{x}, -t)$ не обязано быть таковым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахиезер А.И., Пелетминский С.В.* Методы статистической физики. — М.: Наука, 1977. — 367с.
2. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 310с.
3. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1. — М.: Мир, 1978. — 405 с.; Т.2. М.: Мир, 1978. — 399с.
4. *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды по статистической физике. — М.: МГУ, 1979. — 342с.
5. *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. — М.: Наука, 1966. — 351с.
6. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971. — 415с.
7. *Исихара А.* Статистическая физика. — М.: Мир, 1973. — 471с.
8. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 559с.
9. *Хуанг Керзон.* Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520с.
10. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика — М.: Наука, 1977. — 336с.
11. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. — М.: Наука, 1982. — 608с.
12. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. — М.: Наука, 1981. — 351с.
13. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983. — 416с.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч.1. — М.: Наука, 1976. — 584с.
15. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. — М.: Наука, 1979. — 528с.
16. *Силин В.П.* Введение в кинетическую теорию газов. — М.: Наука, 1977. — 331с.
17. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. — М.: Мир, 1965. — 307с.
18. *Фейнман Р.* Статистическая механика. — М.: Мир, 1975 — 407с.

FIZMATLIT. NAUKA PUBLISHERS

15 Leninski prospekt, Moscow 117071 USSR

A.S.KONDRATYEV, V.P.ROMANOV

PROBLEMS IN STATISTICAL PHYSICS

1992, 152 pages, ISBN 5-02-014682-X

Readership: Students of universities, pedagogical institutes and high schools with advanced courses on physics, postgraduate students, high school teachers and scientific workers.

The book: The book consists of more than one hundred problems. The most part of them is original. The problems reflect all main directions in statistical thermodynamics and the methods used. The solving of these problems will provide the development of an active usage of the statistical thermodynamics methods. The main attention is paid to the maximal connection with the modern scientific problems.

Contents: Part 1 of the book is devoted to the phenomenological thermodynamics. The properties of simple systems, dielectrics and magnetics are investigated. The following two parts deal with the equilibrium properties of classical and quantum systems. Statistical integrals, distribution functions, properties of Fermi and Bose gases and mixtured representation in quantum statistics are revealed. Part 4 is devoted to the fluctuation theory. Quasi thermodynamical and statistical fluctuation theories, the foundations of the theory of dynamical systems with fluctuating parameters are presented. Part 5 deals with phase transitions. The modern approach to the theory of phase transitions of the first and second order and the numerical methods (Monte-Carlo and molecular dynamics) are considered. The last two parts are devoted to the non-equilibrium statistical mechanics. The equations exposed are Liouville and Neumann equations, the self-consistent field approximation and kinetic equations of Boltzmann, Pauli and Fokker-Planck.

The authors: *A.S.Kondratyev*, Professor of Leningrad State University and Pedagogical Institute, a specialist in quantum theory of many-body systems, author of two monographs «The Electron Liquid of Normal Metals» and «The Electron Liquid of Magnetoordered Metals» and the textbook «Physics in Examples and Problems». *V.P.Romanov*, Professor of Leningrad State University, a specialist in the theory of condensed matter, the author of a large number of works published in Soviet Physics — JETP.