ростом энергии. Поэтому вероятность (53) имеет максимум, который тем острее, чем больше система A, т. е. быстрее $\Omega(E)$ растет с увеличением энергии. Мы опять приходим к тем же выводам, которые были получены в п. 4.1 для макроскопической системы.

Если находящаяся в контакте с тепловым резервуаром система является макроскопической, то относительная величина флуктуаций ее энергии E настолько мала, что энергия системы практически всегда равна среднему значению энергии $\bar{E}$. С другой стороны, если устранить тепловой контакт системы с резервуаром и сделать ее термически изолированной, ее энергия вообще не будет флуктуировать. Различие обеих ситуаций настолько мало, что не имеет практического значения, в частности, средние значения всех физических параметров системы (таких, например, как среднее давление или средний магнитный момент) в обоих случаях совпадают. Поэтому эти средние могут быть вычислены двумя различными способами.

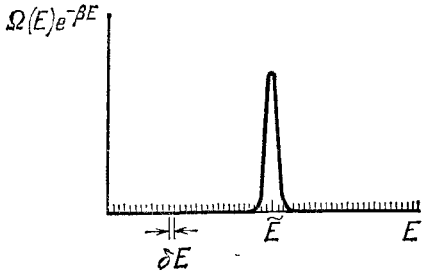

Рис. 4.7. Схема, показывающая зависимость функции $\Omega(E)\,e^{-\beta E}$ от энергии E для макроскопической системы, находящейся в контакте с тепловым резервуаром.

1. Можно рассматривать изолированную макроскопическую систему, энергия которой фиксирована и находится в узком интервале от E до $E+\delta E$.

2. Можно вести расчет для системы, находящейся в тепловом контакте с тепловым резервуаром такой температуры, что средняя энергия $\bar{E}$ системы равна E. Заметим, что второй способ упрощает вычисления, так как применение канонического распределения сводит вычисление средних значений к суммированию в (52) по всем состояниям без ограничений, тогда как подсчет числа состояний $\Omega(E)$, лежащих в *заданном* интервале энергий, является существенно более трудной задачей.

4.6. Парамагнетизм

Каноническое распределение можно использовать для решения ряда задач, представляющих большой физический интерес. В качестве первого применения мы исследуем магнитные свойства вещества, помещенного в магнитное поле **B** и содержащего в единице объема N_0 магнитных атомов. Мы рассмотрим особенно простой случай, когда спин каждого атома равен 1/2. Пусть магнитный момент атома равен μ_0. При квантовомеханическом описании магнитный момент каждого атома может быть направлен либо «вверх» (т. е. параллельно внешнему полю), либо «вниз» (антипараллельно полю). Вещество называется *парамагнитным*, если его магнитные свойства обусловлены ориентацией индивидуальных магнитных моментов. Допустим, что вещество находится при абсолютной температуре T. Нас интересует *среднее* значение $\bar{\mu}$ составляющей магнитного момента любого из атомов вдоль направления магнитного поля **B**.

Предположим, что взаимодействие каждого магнитного момента со всеми остальными атомами вещества невелико. В частности, допустим, что расстояние между атомами настолько велико, что можно пренебречь магнитным полем, которое данный атом создает

в местах расположения соседних атомов. При этих предположениях мы можем сосредоточить внимание на отдельном атоме, рассматривая его как малую систему, а остальные атомы вещества — как тепловой резервуар, находящийся при абсолютной температуре T *).

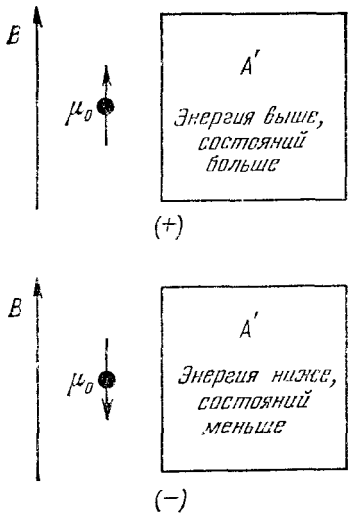

Рис. 4.8. Атом со спином $^1/_2$ в тепловом контакте с тепловым резервуаром A'. Когда магнитный момент атома направлен вверх, его энергия на $2\mu_0 B$ меньше энергии при противоположном направлении магнитного момента. Соответственно, энергия теплового резервуара в первом случае на $2\mu_0 B$ больше его энергии во втором случае. Большей энергии резервуара отвечает большее число состояний, поэтому ситуация, соответствующая магнитному моменту, направленному вверх, осуществляется с большей вероятностью, чем ситуация с противоположным направлением магнитного момента.

Обозначим два возможных состояния каждого атома через (+) (магнитный момент направлен вверх) и (—) (магнитный момент направлен вниз) и рассмотрим их одно за другим.

В состоянии (+) магнитный момент атома параллелен полю, так что $\mu = \mu_0$. Магнитная энергия атома при этом равна $\varepsilon_+ = -\mu_0 B$. Каноническое распределение (49) дает следующее значение вероятности P_+ нахождения атома в этом состоянии,

$$P_+ = Ce^{-\beta\varepsilon_+} = Ce^{\beta\mu_0 B}, \qquad (54)$$

где C — постоянная, а $\beta = (kT)^{-1}$. Это состояние с наименьшей энергией и поэтому в нем атом находится с наибольшей вероятностью.

В состоянии (—) магнитный момент атома антипараллелен полю и поэтому $\mu = -\mu_0$, а энергия атома равна $\varepsilon_- = +\mu_0 B$. Вероятность P_- найти атом в таком состоянии равна

$$P_- = Ce^{-\beta\varepsilon_-} = Ce^{-\beta\mu_0 B}. \qquad (55)$$

Это состояние обладает более высокой энергией и найти атом в таком состоянии менее вероятно.

Постоянную C легко найти из условия нормировки, заключающегося в том, что с вероятностью, равной 1, атом находится либо в состоянии (—), либо в состоянии (+). Имеем

$$P_+ + P_- = C\left(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}\right) = 1,$$

*) Такое рассмотрение предполагает возможность однозначно идентифицировать отдельный атом. Для этого необходимо, чтобы атомы занимали определенные места в решетке твердого тела или образовывали бы разреженный газ, где расстояние между атомами велико. В достаточно плотном газе атомы сблизятся настолько, что квантовомеханическое описание лишит нас возможности идентифицировать отдельный атом. В этом случае нужно рассмотреть более сложную картину явления, заключающегося в том, что весь газ в целом является небольшой макроскопической системой, находящейся в контакте с тепловым резервуаром.

откуда

$$C = \frac{1}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}}. \qquad (56)$$

Атом с бóльшей вероятностью находится в состоянии (+), где его магнитный момент параллелен полю **B**, поэтому *средний* магнитный момент атома $\bar{\mu}$ должен быть направлен по полю. Из формул (54) и (55) следует, что параметром, характеризующим ориентацию магнитного момента, является величина

$$w \equiv \beta\mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{kT}, \qquad (57)$$

равная отношению магнитной энергии $\mu_0 B$ к параметру kT, характеризующему энергию теплового движения. Очевидно, что если T очень велико (т. е. $w \ll 1$), то вероятности того, что магнитный момент атома направлен по полю или против поля, мало отличаются друг от друга. В этом случае магнитный момент ориентирован почти случайно и $\bar{\mu} \approx 0$. В противоположном случае, если T очень мало́ (т. е. $w \gg 1$), ориентация по полю значительно более вероятна, чем ориентация против поля. В этом случае $\bar{\mu} \approx \mu_0$.

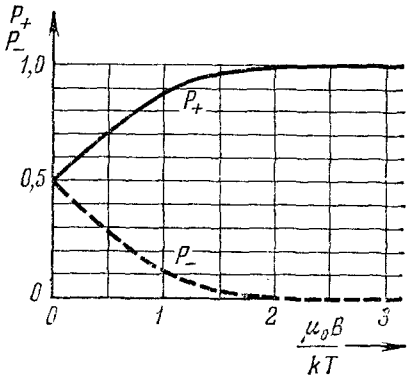

Рис. 4.9. Зависимость вероятности P_+ (P_-) того, что магнитный момент μ_0 направлен параллельно (антипараллельно) внешнему магнитному полю B, при данной абсолютной температуре T.

Всем этим качественным рассуждениям легко придать математическую форму, если вычислить среднее значение $\bar{\mu}$. Мы находим

$$\bar{\mu} \equiv P_+ \cdot (\mu_0) + P_- \cdot (-\mu_0) = \mu_0 \frac{e^{\beta\mu_0 B} - e^{-\beta\mu_0 B}}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}}. \qquad (58)$$

Этот результат можно записать в виде

$$\boxed{\bar{\mu} = \mu_0 \operatorname{th}\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right),} \qquad (59)$$

если воспользоваться определением гиперболического тангенса

$$\operatorname{th} w \equiv \frac{e^{w} - e^{-w}}{e^{w} + e^{-w}}. \qquad (60)$$

Таким образом, средний магнитный момент единицы объема вещества (эта величина называется *намагниченностью*) направлен по магнитному полю. Величина $\bar{M}_0$ намагниченности равна

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}, \qquad (61)$$

где N_0 — число магнитных атомов в единице объема.

Легко показать, что свойства $\bar{\mu}$, полученные выше для двух крайних случаев (малые и большие T), с помощью качественных рассуждений следуют из общей формулы (58). Если $w \ll 1$, то $e^{w}=1+w+\ldots$ и $e^{-w}=1-w+\ldots$ Поэтому

$$\text{для} \quad w \ll 1 \quad \operatorname{th} w = \frac{(1+w+\ldots)-(1-w+\ldots)}{2} = w.$$

В другом случае, когда $w \gg 1$, $e^{w} \gg e^{-w}$ и

$$\text{для} \quad w \gg 1 \quad \operatorname{th} w = 1.$$

Таким образом, из (59) мы получаем значение магнитных моментов в двух крайних случаях:

$$\text{для} \quad \mu_0 B \ll kT \quad \bar{\mu} = \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = \frac{\mu_0^2 B}{kT}; \tag{62}$$

$$\text{для} \quad \mu_0 B \gg kT \quad \bar{\mu} = \mu_0. \tag{63}$$

Если $\mu_0 B \ll kT$, величина $\bar{\mu}$ очень мала. Из (62) следует, что $\bar{\mu}$ меньше своего максимального значения μ_0 в $(\mu_0 B/kT)$ раз. Заметим, что в этом предельном случае $\bar{\mu}$ пропорционально величине магнитного поля B и обратно пропорционально абсолютной температуре T. Из формул (61) и (62) мы получаем намагниченность

$$\text{для} \quad \mu_0 B \ll kT \quad \bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} = \frac{N_0 \mu_0^2 B}{kT} \equiv \chi B, \tag{64}$$

где χ — не зависящий от B коэффициент пропорциональности, называемый *магнитной восприимчивостью вещества* *). Мы имеем, таким образом, значение магнитной восприимчивости, выраженное через макроскопические величины

$$\boxed{\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{kT}}. \tag{65}$$

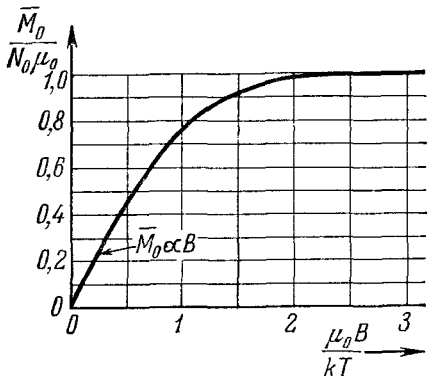

Рис. 4.10. Зависимость намагничения $\bar{M}_0$ от магнитного поля B и температуры T в случае слабо взаимодействующего атома со спином $^1/_2$ и магнитным моментом μ_0.

Факт обратной пропорциональности магнитной восприимчивости и абсолютной температуры называется *законом Кюри*.

Если $\mu_0 B \gg kT$, средний магнитный момент близок к своему максимальному возможному значению μ_0. Соответственно намагниченность равна

$$\text{для} \quad \mu_0 B \gg kT \quad \bar{M}_0 = N_0 \mu_0. \tag{66}$$

*) Обычно магнитная восприимчивость определяется с помощью магнитного поля H следующим образом: $\chi = M_0/H$. Мы предполагали, что концентрация магнитных атомов мала, поэтому с очень хорошим приближением $H = B$.

Это максимальное значение намагниченности не зависит ни от величины магнитного поля B, ни от температуры T. На рис. 4.10 показана зависимость намагниченности от B и T в общем случае.

4.7. Средняя энергия идеального газа

Рассмотрим газ, состоящий из N одинаковых молекул с массой m и заключенный в ящик со сторонами L_x, L_y и L_z. Допустим, что газ разрежен, т. е. что число молекул N в объеме $V=L_xL_yL_z$ достаточно мало́ для того, чтобы среднее расстояние между молекулами можно было считать большим. В этом случае возможны следующие упрощения:

1. Среднее значение потенциальной энергии взаимодействия между молекулами во много раз меньше среднего значения кинетической энергии молекул. (Такой газ мы называем *идеальным*.)

2. Каждую отдельную молекулу можно считать объектом, который может быть отождествлен, несмотря на полную неразличимость молекул. (Это значит, что газ *невырожден* *).)

Мы будем считать газ настолько разреженным, что оба эти упрощения справедливы **).

Предположим, что газ находится в равновесии при абсолютной температуре T. Если условие (2) выполнено, мы можем сосредоточить свое внимание на какой-то одной молекуле и рассматривать ее как малую систему, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром (при температуре T), каким являются все остальные молекулы газа. Вероятность найти нашу молекулу в каком-нибудь квантовом состоянии r, энергия которого ε_r, определяется каноническим распределением (49) или (51):

$$P_r=\frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum\limits_r e^{-\beta\varepsilon_r}}, \quad \text{где} \quad \beta\equiv\frac{1}{kT}. \tag{67}$$

Условие (1) разрешает нам пренебречь энергией взаимодействия молекулы со всеми остальными молекулами при вычислении энергии.

Рассмотрим в качестве примера особенно простой случай *одноатомного газа* [например, гелий (He) или аргон (Ar)]. Энергия атома

---

*) Последнее утверждение основано на том, что дебройлевская длина волны молекулы значительно меньше среднего расстояния между молекулами. Если такое условие не выполняется, то законы квантовой механики не позволяют рассматривать отдельную молекулу, и в этом случае необходимо квантовомеханическое рассмотрение системы, состоящей из неразличимых частиц. (Такой газ называется *вырожденным*, он подчиняется либо так называемой статистике Бозе — Эйнштейна, либо статистике Ферми — Дирака.)

**) Условие (2) выполняется практически для всех обычных газов. Условие его применимости будет рассмотрено в конце п. 6.3. Если мы будем увеличивать плотность газа (т. е. делать его менее разреженным), то условие (1) начнет нарушаться гораздо раньше, чем условие (2). Однако, если взаимодействие между молекулами очень мало́, газ может удовлетворять условию (1), т. е. быть идеальным, но условие (2) будет нарушено.