

[B]

34. Показать, что если среднее по времени от $X = \partial \mathcal{H}(p, q, x)/\partial x$ равно фазовому среднему (1.13) (эргоидическая теорема), то величина $\Omega_0(E, x)$ инвариантна при квазистатическом адиабатическом процессе, в котором x меняется очень медленно.

35. Предположим, что система из N частиц, каждая из которых может находиться только в двух квантовых состояниях с энергиями $\pm \epsilon_0$ (например, система спинов), переведена каким-либо способом в состояние, полная энергия которого E положительна. К какому результату мы придем, если приведем эту систему в контакт с газовым термометром?

36. Пусть пространственное распределение частиц с зарядом e определяется плотностью числа частиц $n(\mathbf{r})$. Если внешнее поле характеризуется потенциалом Φ_{ext} , то полная потенциальная энергия равна

$$U = \frac{1}{2} e^2 \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + e \int n(\mathbf{r}) \Phi_{\text{ext}} d\mathbf{r}.$$

Предполагая, что энтропия системы определяется выражением

$$S = -k \int n(\mathbf{r}) \{\ln n(\mathbf{r}) - 1\} d\mathbf{r},$$

найти уравнения, которым удовлетворяют плотность $n(\mathbf{r})$ и статический потенциал $\Phi(\mathbf{r})$ в равновесном состоянии.

РЕШЕНИЯ

1. Соотношение (1), полученное в решении примера 1, справедливо также и в том случае, когда имеются молекулы нескольких типов:

$$p = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \overline{\sum_r \sum_i \frac{p_{ri}^2}{2m_r}}, \quad (1)$$

где m_r — масса молекул r -го типа и p_{ri} — импульс i -й молекулы r -го типа. Далее,

$$p_r = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \overline{\sum_i \frac{p_{ri}^2}{2m_r}}$$

есть давление, которое оказывают молекулы r -го типа в объеме V на стекки сосуда и которое имеет то же самое значение, что и в отсутствие молекул других типов; иными словами, p_r представляет собой парциальное давление газа r -го типа. Полное

давление, согласно (1), является суммой парциальных давлений:

$$p = \sum_r p_r.$$

2. Пусть $\delta\sigma$ — элемент поверхности в газе и n — нормаль к нему. Если обозначить через δP_n нормальную компоненту импульса, переносимую через поверхность за время δt , то давление p будет равно

$$p = \frac{\delta P_n}{\delta \sigma \delta t}. \quad (1)$$

В идеальном газе этот перенос импульса вызван движением молекул.

Молекула, движущаяся со стороны A на сторону B (нормаль n направлена от A к B), переносит свой импульс на сторону B , в то время как молекула, движущаяся от B к A , отдает импульс p стороне A , или, другими словами, переносит импульс $-p$ на сторону B .

За время δt пересекают элемент поверхности $\delta\sigma$ из молекул со скоростью v , которые находятся в косом цилиндре, имеющем основание $\delta\sigma$ и образующую $v\delta t$, как это изображено на фиг. 20. Число этих молекул, выраженное через плотность числа молекул $n(v)$, равно $n(v) \delta\sigma v\delta t$. (Мы выбрали ось x вдоль нормали к элементу поверхности $\delta\sigma$.) Поскольку нормальная компонента импульса такой молекулы равна mv_x , то импульс $\delta_1 P_n$, передаваемый молекулами, движущимися от A к B , равен

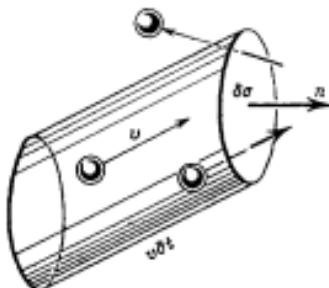
$$\delta_1 P_n = \sum_{v_x > 0} n(v) \delta\sigma v_x \delta t m v_x.$$

Тем же способом можно рассмотреть движение молекул с импульсом mv ($v_x < 0$) от B к A . Число их равно $n(v) \delta\sigma |v_x| \delta t = -n(v) \delta\sigma v_x \delta t$ и каждая из них переносит импульс $-mv$ на сторону B . Следовательно, импульс $\delta_2 P_n$, передаваемый молекулами при переходе со стороны B на A , равен

$$\delta_2 P_n = \sum_{v_x < 0} n(v) \delta\sigma v_x \delta t m v_x.$$

Отсюда получаем

$$\delta P_n = \delta_1 P_n + \delta_2 P_n = \sum_{\text{Все } v} n(v) m v_x^2 \delta\sigma \delta t.$$



Фиг. 20

Таким образом, согласно (1), давление p равно

$$p = \sum_v n(v) m v_x^2 = n m \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} n m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{2}{3} n \bar{v}^2,$$

что согласуется с формулой Бернулли. При этом мы предположили, что распределение скоростей изотропно, так что $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$. В случае максвелловского распределения скоростей (1.100) получаем

$$\begin{aligned} p &= n m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 d v_x \int_{-\infty}^{\infty} d v_y \int_{-\infty}^{\infty} d v_z \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{3/2} \times \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{m}{2 k T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] = n k T, \end{aligned} \quad (2)$$

где были использованы известные формулы

$$\sqrt{\frac{a}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = 1, \quad (3a)$$

$$\sqrt{\frac{a}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{a}. \quad (3b)$$

3. Будем рассуждать так же, как и в предыдущей задаче. Поскольку, однако, в данном случае нет молекул, движущихся снаружи внутрь сосуда, то число молекул, вылетающих из отверстия за время δt , равно

$$-\delta N = \sum_{v_x > 0} n(v) A v_x \delta t.$$

Следовательно, скорость истечения молекул

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{dt} &= A \int_0^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v_x n f(v) = \\ &= A n \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x e^{-(m/2 k T)v_x^2} dv_x = \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= A n \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-(m/2 k T)v_x^2} d \left(\frac{v_x^2}{2} \right) = \\ &= A n \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m}} = A \sqrt{\frac{n p}{2 \pi m}}, \end{aligned} \quad (2)$$

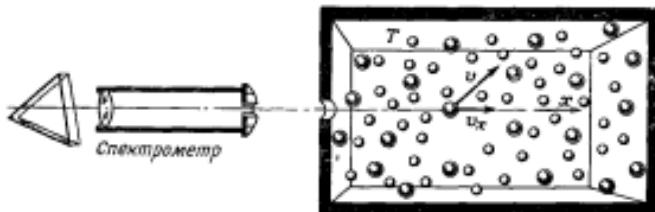
(так как $p = nkT$). Распределение скоростей молекул, вылетающих из отверстия, определяется подынтегральным выражением в (1), так что вероятность найти молекулу с x -компонентой скорости, лежащей в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, пропорциональна

$$v_x \exp \left(-\frac{m}{2kT} v_x^2 \right) dv_x.$$

Нормируя это распределение, получаем

$$f(v_x) dv_x = \frac{m}{kT} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x. \quad (3)$$

4. Если через окошко в печи наблюдать свет с длиной волны λ_0 , испущенный молекулой, компонента скорости которой вдоль направления светового луча равна v_x , как показано на фиг. 21,



Фиг. 21

то вследствие эффекта Доплера наблюдатель воспримет свет с длиной волны $\lambda = \lambda_0 (1 + v_x/c)$. Разрешая относительно v_x , получаем

$$v_x = c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}. \quad (1)$$

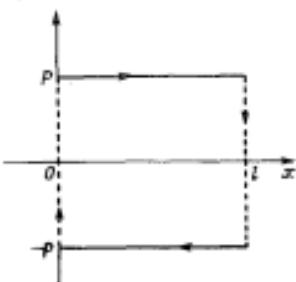
Измеряемая спектрометром интенсивность света $I(\lambda)$ как функция длины волны λ пропорциональна числу молекул, которые могут послать в сторону спектрометра свет с длиной волны λ . Такие молекулы должны иметь компоненту скорости v_x . Следовательно, используя распределение Максвелла и полагая плотность числа молекул в печи равной n , получаем

$$\begin{aligned} I(\lambda) &\sim \frac{n}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\} dv_y dv_z = \\ &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) \sim \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

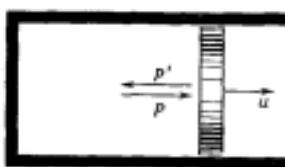
Подставляя сюда (1), получаем нужное соотношение. Отметим, что оно представляет собой гауссово распределение относительно длины волны λ и характеризуется шириной порядка

$$\lambda_0 \sqrt{\frac{kT}{mc^2}}.$$

5.1. Если обозначить импульс рассматриваемой точечной массы при ее движении в положительном направлении через p , то при движении массы в отрицательном направлении импульс ее равен $-p$, так как предполагается, что при $x = l$ происходит



Фиг. 22а



Фиг. 22б

упругое отражение от стенки. Импульс не зависит от x в интервале $0 < x < l$. Следовательно, траектория фазовой точки имеет вид, приведенный на фиг. 22а.

2. Энергия точечной массы равна $E = p^2/2m$ и монотонно возрастает с p . Следовательно,

$$\Gamma_0(E) = l \cdot 2p = 2l \sqrt{2mE}.$$

3. Если стенка $x = l$ движется со скоростью u (фиг. 22б), то $(p/m) - u = (p'/m) + u$, так как отражения происходят упруго. Следовательно, при каждом столкновении величина импульса меняется от p до $p' = p - 2mu$. Если в течение времени $\delta t/u$ положение стенки изменится на δl , то частица испытает $(\delta l/u) : 2l/(p/m) = \delta l/(2mu)$ столкновений. В результате этого величина импульса изменится на $\delta p = -2mu\delta l/(2mu) = -p\delta l/l$. Следовательно, $\delta p + p\delta l = \delta(p l) = 0$. Таким образом, с учетом результата п. 2 получаем $\delta\Gamma_0(E) = 0$.

4. Уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x).$$

Его общее решение есть $\Psi(x) = A \sin(\sqrt{2mEx/\hbar}) + B \cos(\sqrt{2mEx/\hbar})$. Учитывая, что $\Psi(0) = 0$, получаем $B = 0$. Кроме того, имеем

$\psi(l) = 0$, откуда $\sqrt{2mE}l/\hbar = \pi n$, $n = 1, 2, \dots$. Следовательно, собственные значения энергии равны

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8ml^2} n^2, \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Согласно (1.20а), получаем

$$\Omega_0(E) = \sum_{E_n \leq E} 1 = \left[\sqrt{\frac{8ml^2}{\hbar^2}} E \right],$$

где квадратные скобки означают ближайшее целое число, меньшее числа в скобках. При больших значениях E для числа состояний имеем $\Omega_0(E) \approx 2l \sqrt{2mE}/\hbar = \Gamma_0(E)/\hbar$.

6. Уравнение Шредингера записывается как

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi. \quad (1)$$

Если предположить, что решение имеет вид

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z),$$

то получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2X/dx^2}{X} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2Y/dy^2}{Y} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2Z/dz^2}{Z} = E.$$

Каждый член в левой части является функцией соответственно только x , y или z , и их сумма равна постоянной E в любой точке (x, y, z) в объеме V . Следовательно, каждый член должен быть постоянным:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2X}{dx^2} = E^{(1)}X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2Y}{dy^2} = E^{(2)}Y, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2Z}{dz^2} = E^{(3)}Z$$

и $E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} = E$.

Используя решение предыдущей задачи для каждого члена в отдельности, получаем

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (n_i = 1, 2, \dots). \quad (2)$$

Соответствующая волновая функция равна

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = A \sin \frac{n_1 \pi x}{l} \sin \frac{n_2 \pi y}{l} \sin \frac{n_3 \pi z}{l}.$$

Необходимо было бы также доказать, что этим исчерпываются все возможные квантовые состояния, но мы опустим здесь это доказательство. Следовательно,

$$\Omega_0(E) = \sum_{E_n \leq E} 1 = \sum_{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq \frac{8ml^2}{\hbar^2} E} 1. \quad (3)$$

В декартовой системе координат (n_1, n_2, n_3) каждая точка решетки, все координаты которой равны целым числам, соответствует одному из квантовых состояний. Тогда число состояний $\Omega_0(E)$ равно числу точек решетки внутри сферы с радиусом $\sqrt{8ml^2E/h^2}$. Следовательно, для больших E число состояний приближенно равно $1/8$ объема этой сферы. Таким образом,

$$\Omega_0(E) \approx \frac{\frac{4}{3} \pi [8ml^2E/h^2]^{3/2}}{8} = \frac{4}{3} \pi \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2}. \quad (4)$$

Объем классического фазового пространства просто равен

$$\Gamma_0(E) = \int_{|p| \leq \sqrt{2mE}} d\mathbf{p} d\mathbf{q} = V \int d\mathbf{p} = V \cdot \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2}. \quad (5)$$

Если E велико, то действительно получаем $\Omega_0(E) \approx \Gamma_0(E)/h^3$. Из (4) определяем плотность состояний:

$$\Omega(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE} = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}. \quad (6)$$

З а м е ч а н и е (см. книгу Шиффа [1], гл. 2). В этой задаче мы предположили, что стены сосуда являются жесткими и частицы не могут проникать внутрь их, и поэтому потребовали, чтобы волновая функция обращалась в нуль на их поверхности. Вместо этих граничных условий часто пользуются *периодическими граничными условиями*. При этих граничных условиях требуют, чтобы значения волновой функции повторялись с периодом l в любом направлении x, y, z . В этом случае решение ψ уравнения (1) имеет вид

$$\begin{aligned} \psi &= A \exp \left[2\pi i \left(\frac{n_1 x}{l} + \frac{n_2 y}{l} + \frac{n_3 z}{l} \right) \right] = \\ &\equiv A \exp [i(k_x x + k_y y + k_z z)], \quad k_x = \frac{2\pi n_1}{l} \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

и энергия определяется соотношением

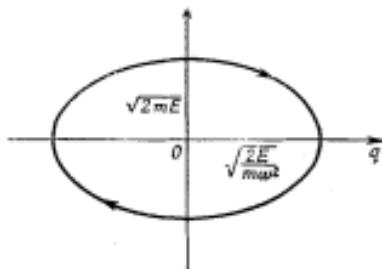
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (2')$$

где n_1, n_2, n_3 — положительные или отрицательные целые числа. Чтобы вычислить $\Omega_0(E)$, необходимо, как и раньше, подсчитать число узлов решетки внутри сферы радиусом $\sqrt{8ml^2E/h^2}$. В данном случае, однако, постоянная решетки равна $2\pi/l$, т. е. в 2 раза больше, чем в предыдущем случае. Но, поскольку рассматривается объем всей сферы, число состояний $\Omega_0(E)$ оказывается тем же самым.

7. Обозначая через m , q и p соответственно массу, координату q и импульс p , запишем гамильтониан осциллятора

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m(2\pi\nu)^2 q^2.$$

Пользуясь каноническими уравнениями (1.1), можно показать, что этот гамильтониан действительно описывает гармонический



Фиг. 23

осциллятор с частотой ν . Таким образом, поверхность постоянной энергии $\mathcal{H}(q, p) = E$ определяется уравнением

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{m(2\pi\nu)^2}{2E} q^2 = 1.$$

Это эллипс с осями, совпадающими с осями q и p , на которых он отсекает отрезки длиной $\sqrt{2E/m(2\pi\nu)^2}$ и $\sqrt{2mE}$ соответственно (фиг. 23). Следовательно, объем фазового пространства, соответствующий энергии, меньшей E , равен

$$\Gamma_0(E) = \pi \sqrt{\frac{2E}{m(2\pi\nu)^2}} \sqrt{2mE} = \frac{E}{\nu}. \quad (1)$$

Отметим, что это выражение не содержит массы m . Действительно, с помощью канонического преобразования

$$\frac{p}{\sqrt{m}} = P, \quad q\sqrt{m} = Q,$$

$$(P\delta q - P\delta Q = 0)$$

можно получить гамильтониан, который не будет содержать массу m в явном виде. Хотя форма энергетической поверхности меняется при этом преобразовании (оставаясь, однако, по-прежнему эллиптической), величина $\Gamma_0(E)$ инвариантна.

Энергия квантового состояния осциллятора равна

$$E_n = \frac{1}{2} h\nu + nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Следовательно,

$$\Omega_0(E) = \sum_{n \leq E} 1 = \left[\frac{E + \frac{1}{2}h\nu}{h\nu} \right],$$

где квадратные скобки означают наибольшую целую часть числа в скобках. Поскольку при больших значениях E величиной $h\nu/2$ можно пренебречь, получаем $\Omega_0(E) \approx E/h\nu$. Так как $\Gamma_0(E) = E/\nu$, то

$$\frac{\Gamma_0(E)}{h} \approx \Omega_0(E).$$

8. 1. Если полная энергия системы N осцилляторов равна $E = \frac{1}{2}Nh\nu + Mh\nu$, то термодинамический вес этого состояния системы равен [см. решение примера 3, соотношение (1)]

$$W_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}.$$

Далее, если данный осциллятор имеет энергию $\epsilon_n = h\nu/2 + nh\nu$, то подсистема, состоящая из оставшихся $(N-1)$ осцилляторов, имеет энергию $E' = E - \epsilon_n = (\frac{1}{2})(N-1)h\nu + (M-n)h\nu$. Следовательно, термодинамический вес ее состояния равен

$$W_{M-n} = \frac{(M+N-n-2)!}{(M-n)!(N-2)!}.$$

Согласно принципу равной вероятности, искомая вероятность обнаружения одного из осцилляторов в квантовом состоянии n равна

$$Pr(n) = \frac{W'_{M-n}}{W_M} = \frac{M(M-1)\dots(M-n+1)(N-1)}{(M+N-1)\dots(M+N-n-1)}.$$

Предполагая теперь $N \gg 1$ и $M \gg n$, приближенно получаем

$$Pr(n) \approx \frac{M^n N}{(M+N)^{n+1}} = \frac{N}{M+N} \left(\frac{M}{M+N} \right)^n.$$

Если ввести $M/N = m$, то средняя энергия на осциллятор во всей системе окажется равной $\frac{1}{2}h\nu + mh\nu$. Пользуясь числом m , запишем вышеприведенную формулу в виде

$$Pr(n) = \frac{1}{1+m} \left(\frac{m}{1+m} \right)^n, \quad (1)$$

или иначе

$$Pr(n) = \frac{e^{-\beta nh\nu}}{e^{\beta nh\nu} - 1}, \quad (1')$$

где мы ввели величину β , положив

$$\frac{m}{1+m} = e^{-\beta nh\nu}, \text{ или } m = \frac{1}{e^{\beta nh\nu} - 1}. \quad (2)$$

Отметим, что, хотя мы пользовались приближениями при выводе соотношения (1), оно удовлетворяет условиям нормировки, а именно

$$\sum_{n=0}^{\infty} Pr(n) = \frac{1}{1+m} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{m}{1+m} \right)^n = 1.$$

2. Если полная энергия системы N частиц приближенно равна E , то термодинамический вес ее состояния, согласно формуле (3) в решении примера 2, равен

$$W(E, N) = \Omega'_0(E, N) \delta E = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{3}{2} N \frac{(2\pi m E)^{3/2N}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)} \frac{\delta E}{E}.$$

Если обозначить энергию одной частицы через ε , то термодинамический вес состояния оставшихся $N-1$ частиц будет равен $W(E-\varepsilon, N-1)$. Следовательно, вероятность обнаружить частицу в микроскопическом состоянии с энергией ε равна

$$p(\varepsilon) = \frac{W(E-\varepsilon, N-1)}{W(E, N)} \sim \left[\frac{E-\varepsilon}{E} \right]^{3/2N} = \exp \left\{ \frac{3}{2} N \ln \left(1 - \frac{\varepsilon}{E} \right) \right\}.$$

Здесь мы перешли к пределу $E \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$ при $E/N \rightarrow 3/2kT$. Разлагая логарифм в ряд и сохраняя члены, линейные по ε/E , получаем $p(\varepsilon) \rightarrow \exp(-\varepsilon/kT)$.

[Легко получить нормированное распределение вероятности, если сохранить все множители в $W(E-\varepsilon, N-1)/W(E, N)$, часть которых была опущена в вышеприведенной формуле.]

9. 1. Вероятность найти молекулу в объеме v равна $p = v/V$, а вероятность найти ее в объеме $V-v$, очевидно, равна $1-p$. Вероятность обнаружения n молекул среди полного числа N в объеме v и оставшихся $N-n$ молекул в объеме $(V-v)$ определяется формулой

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (1)$$

(поскольку пространственные координаты молекул не зависят друг от друга и мы не уточняем, какие молекулы находятся в объеме v).

2. При вычислении средних значений удобно воспользоваться производящей функцией. Если мы определим функцию

$$F(x) = \sum_{n=0}^N f(n) x^n \quad (2)$$

и подставим в нее (1), то с помощью биномиальной теоремы получим

$$F(x) = \{(1-p) + px\}^N. \quad (3)$$

Поскольку $F(1) = \sum f(n)$ и $F'(1) = \sum n f(n)$, имеем

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^N f(n) n = \frac{d}{dx} F(x) \Big|_{x=1} = N p \{1 - p + px\}_{x=1}^{N-1} = N p = \frac{Nv}{V}, \quad (4)$$

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=2}^N f(n) n(n-1) = \frac{d^2}{dx^2} F(x) \Big|_{x=1} = \\ = N(N-1) p^2 \{1 - p + px\}_{x=1}^{N-2} = N(N-1) p^2. \quad (5)$$

Поскольку $\overline{(n-\bar{n})^2} = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2$, из (4) и (5) находим $(n-\bar{n})^2 = N(N-1)p^2 + Np - N^2p^2 = Np(1-p) = \frac{N}{V}v\left(1 - \frac{v}{V}\right)$.

$$(6)$$

3. Предполагая, что N и n достаточно велики, и пользуясь формулой Стирлинга, получаем

$$\ln f(n) \approx N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + \\ + n \ln p + (N-n) \ln(1-p) \equiv \varphi(n). \quad (7)$$

Следовательно, то значение $n = n^*$, при котором функция $f(n)$ имеет максимум, можно определить из условия

$$\varphi'(n^*) = 0,$$

или

$$-\ln \frac{n^*}{N-n^*} + \ln \frac{p}{1-p} = 0,$$

откуда

$$n^* = Np. \quad (8)$$

Разлагая функцию $\varphi(n)$ вблизи n^* , имеем

$$\begin{aligned} \varphi(n) &= \varphi(n^*) + \frac{1}{2} \varphi''(n^*) (n - n^*)^2 + \dots = \\ &= \varphi(n^*) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n^*} + \frac{1}{N-n^*} \right) (n - n^*)^2 + \dots . \end{aligned} \quad (9)$$

Члены более высокого порядка в разложении пропорциональны $(n - n^*)^m O(N^{-m+1})$, так что в области, где $(n - n^*) = O(N^{1/2})$, ими можно пренебречь. Следовательно, в этой области мы можем положить

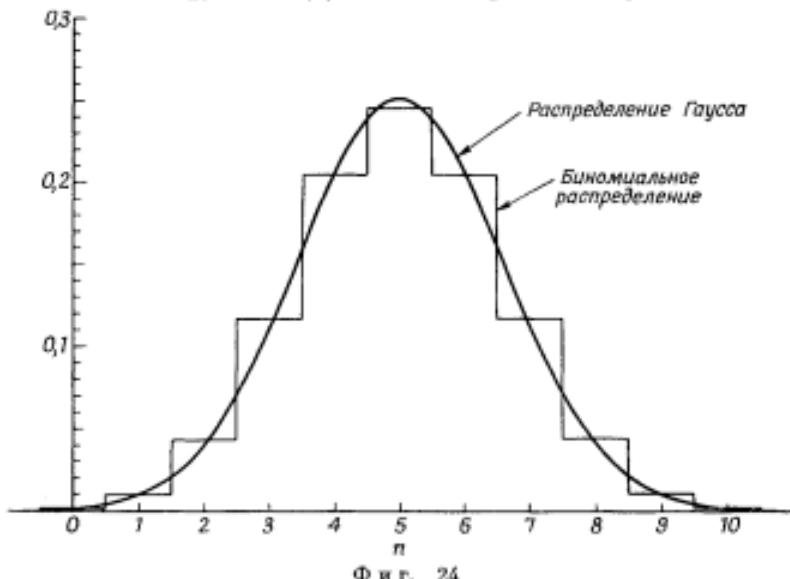
$$f(n) \sim \exp \left[-\frac{1}{2\Delta^2} (n - n^*)^2 \right] \quad (10)$$

(гауссово распределение, фиг. 24), где Δ — дисперсия распределения, равная, согласно (9),

$$\Delta^2 = \frac{n^*(N-n^*)}{N} = Np(1-p).$$

Как n^* , так и Δ^2 соответствуют формулам (4) и (6).

4. При рассмотрении предельного случая удобно найти предел производящей функции (3), а затем определить предельный вид



Фиг. 24

функции $f(n)$ как коэффициента в разложении (2). Таким образом, напишем

$$\begin{aligned}\lim F(x) &= \bar{F}(x) = \lim \exp \{N \ln [(1-p) + px]\} = \\ &= \exp \{\lim N \ln [1 - p(1-x)]\} = \\ &= \exp \{\lim [-Np(1-x) + NO(p^2)]\}.\end{aligned}$$

Поскольку $Np = Nv/V \rightarrow \bar{n}$ и $NO(p^2) = NO(v^2/V^2) \rightarrow 0$,

$$\bar{F}(x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \bar{f}(n) x^n = \exp [-\bar{n}(1-x)]. \quad (11)$$

Следовательно,

$$\bar{f}(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}}.$$

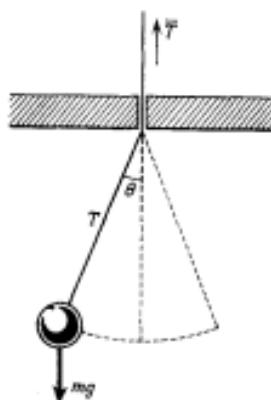
Это и есть распределение Пуассона.

Замечание. Формулы (4) и (5) можно вывести более элементарным способом. Например,

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum_{n=1}^N n f(n) = N p \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)! (N-n)!} p^{n-1} (1-p)^{N-n} = \\ &= N p \{p + (1-p)\}^{N-1} = N p.\end{aligned}$$

10. Будем отсчитывать потенциальную энергию от ее значения на уровне точки подвеса маятника. Если предположить, что угол отклонения θ мал, то полная энергия E_t равна

$$E_t \equiv E - mgl = \frac{1}{2} ml^2 \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} mgl\theta^2 - mgl, \quad (1)$$



Фиг. 25

где E — часть энергии, связанная с колебательным движением ($-mgl$ — потенциальная энергия в положении равновесия). Для простых гармонических колебаний среднее по времени от кинетической энергии (взятое за один период) равно среднему от потенциальной энергии

$$\overline{l\dot{\theta}^2} = g\overline{\theta^2}.$$

Следовательно,

$$E \equiv E_t + mgl = mgl\overline{\theta^2}. \quad (2)$$

Рассматривая силы, действующие вдоль направления нити (фиг. 25), находим натяжение нити T :

$$T = ml\dot{\theta}^2 + mg \cos \theta = ml\dot{\theta}^2 + mg - \frac{1}{2} mg\theta^2.$$

Следовательно, среднее по времени от этой величины равно $\bar{T} = mg + \frac{1}{2} mg\overline{\theta^2}$. Если втянуть нить вверх на расстояние $-\delta l$, то работа, совершенная над системой, равна $-T\delta l$ и энергия системы возрастает на эту же величину. Следовательно,

$$\delta E_t = -\bar{T}\delta l = -mg\delta l - \frac{1}{2} mg\overline{\theta^2}\delta l.$$

Таким образом,

$$\delta E = \delta(E_t + mgl) = -\frac{1}{2} mg\overline{\theta^2}\delta l. \quad (3)$$

Из (2) и (3) получаем

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{\delta I}{2I} = \frac{\delta v}{v} \quad (4)$$

(так как $v = \sqrt{g/l}$). Интегрируя, получаем $E/v = \text{const}$ (адиабатический инвариант). Поскольку $\Gamma_0(E) = E/v$, как показано в задаче 7, соотношение (1), полученный результат согласуется с адиабатической теоремой (1.36).

11. Поскольку производная dS/dt является функцией dx/dt — скорости изменения со временем величины x , очевидно, что она равна нулю при $dx/dt = 0$. Если разложить ее в ряд по степеням dx/dt , то разложение не будет содержать линейного члена по dx/dt (в общем случае членов нечетной степени). В противном случае мы получили бы $dS/dt < 0$ для процессов, в которых x меняется в противоположном направлении, что противоречило бы принципу возрастания энтропии. Следовательно, разложение имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \dots \quad (A > 0),$$

откуда следует $dS = A (dx/dt) dx + \dots$. Отсюда видно, что при изменении x мы имеем $dS = 0$, если $dx/dt \rightarrow 0$.

12. Если x — вертикальная координата груза, то его потенциальная энергия равна wx . Обозначая сечение поршня через A , представим объем сосуда в виде $V = xA$. Пусть $\Omega(E, V)$ — плотность состояний рассматриваемой системы. Если энергия всей системы лежит в интервале $(E', E' + \delta E')$ и координата груза равна x , то число микроскопических состояний всей системы определяется функцией

$$\Omega(E' - wx, xA) \delta E'.$$

Наиболее вероятное значение x^* координаты x определяется как такое значение, при котором эта функция имеет максимум:

$$-w \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + A \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = 0.$$

С помощью (1.18) и (1.22) это уравнение можно записать в виде

$$\frac{w}{A} \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial V}.$$

Величина $w/A = p$ как раз и представляет собой давление газа на поршень. Таким образом, получаем

$$p = \frac{(\partial S / \partial V)_E}{(\partial S / \partial E)_V} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S.$$

Как указывалось выше [см. соотношение (4) в решении примера 2], энтропия S имеет следующий вид:

$$S = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{3N} + \dots \right\} = Nk [\ln (VE^{3/2}) + \dots].$$

Следовательно, из уравнения $\delta S = 0$ находим

$$\frac{\delta V}{V} + \frac{3}{2} \frac{\delta E}{E} = 0, \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -\frac{2}{3} \frac{E}{V}.$$

Таким образом, получаем

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (1)$$

Подставляя сюда $E = \frac{3}{2} NkT$, приходим к уравнению $p = NkT/V$.

13. Чтобы описать возможные конфигурации цепочки, будем обозначать последовательно положение каждого элемента знаком «плюс», если он повернут вправо, и знаком «минус», если он повернут влево. В случае, изображении на фиг. 16, конфигурация цепочки представляется в виде $(+ + - + + + - - - + + - + + +)$. Число элементов n_+ , повернутых вправо, и число элементов n_- , повернутых влево, совместно определяют расстояние между концами цепочки x :

$$x = (n_+ - n_-) a, \quad n = n_+ + n_-,$$

откуда

$$n_+ = \frac{na + x}{2a}, \quad n_- = \frac{na - x}{2a}. \quad (1)$$

Число конфигураций с одним и тем же значением x , а следовательно, с одними и теми же числами n_+ и n_- равно

$$W(x) = \frac{n!}{n_+! n_-!}. \quad (2)$$

С помощью формулы Стирлинга из (1.18) получаем выражение для энтропии

$$\begin{aligned} S(x) &= k \ln W(x) = k(n \ln n - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-) = \\ &= nk \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{x}{na} \right) \ln \left(1 + \frac{x}{na} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{na} \right) \ln \left(1 - \frac{x}{na} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку элементы цепочки могут поворачиваться свободно, внутренняя энергия не зависит от x . Поэтому напряжение X определяется только энтропией и его легко получить из выражения

для свободной энергии Гельмгольца

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = \frac{kT}{2a} \ln \frac{1+x/na}{1-x/na} = \frac{kT}{na^2} x + \dots \quad (4)$$

Последнее равенство является разложением формулы при $x \ll na$; первый его член соответствует закону Гука. Соответствующие кривые приведены на фиг. 26.

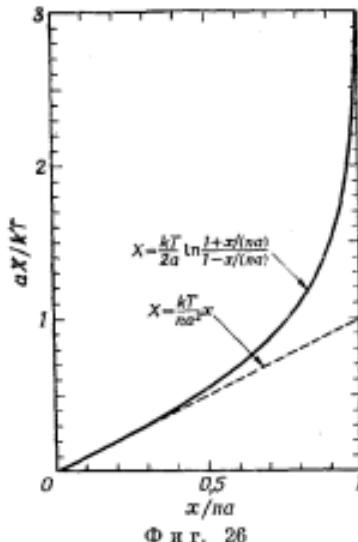
З а м е ч а н и е 1. Такая цепочка является простейшей моделью, описывающей упругие свойства резины. Трехмерный случай рассмотрен в гл. 2, пример 6.

З а м е ч а н и е 2. Если X соответствует магнитному полю H , а x — намагниченности M , то эта задача становится идентичной примеру 10, хотя здесь использован другой метод решения.

14.1. Гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2} (2\pi v)^2 q_i^2 \right\}. \quad (1)$$

Следовательно, фазовый интеграл равен



Ф и г. 26

$$\Omega_0(E) = \frac{\Gamma_0(E)}{h^N} = \frac{1}{h^N} \int_{\mathcal{H} \leq E} \prod_i dq_i dp_i.$$

Заменой переменных $p_i/\sqrt{2} \equiv x_i$, $2\pi v q_i/\sqrt{2} \equiv x_{N+i}$ выражение (1) приводится к виду

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2N} x_i^2,$$

так что

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{(\pi h v)^N} \int_{\sum x_i^2 \leq E} \prod_{i=1}^{2N} dx_i.$$

Это объем $2N$ -мерной сферы с радиусом E . Пользуясь полученной в примере 2 формулой, находим

$$\Omega_0(E) = \frac{\pi^N}{(2\pi h v)^N \Gamma(N+1)} E^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{h v} \right)^N.$$

2. Пользуясь формулой Стирлинга, из (1.27) получаем

$$S \approx k \ln \Omega_0 = Nk \ln \frac{E}{hv} - N \ln \frac{N}{e}.$$

Таким образом, с помощью соотношения (1.28) находим

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{Nk}{E}, \quad \text{или} \quad E = NkT.$$

15. 1. Так как гамильтониан системы имеет вид $\mathcal{H} = p^2/2m + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$, классическая статистическая сумма равна

$$\begin{aligned} Z_{\mu} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\mathcal{H}/kT} \frac{dp dq}{h} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mkT} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu q^2/2kT} dq = \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} = \frac{2\pi kT}{h\omega} = \frac{kT}{h\omega}. \end{aligned} \quad (1)$$

2. В квантовой механике энергетические уровни определяются формулой $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})hv$ и статистическая сумма равна

$$\begin{aligned} Z_{\mu} &= \sum_n e^{-\epsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT} = e^{-\hbar\omega/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} \{e^{-\hbar\omega/kT}\}^n = \\ &= \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}}. \end{aligned} \quad (2)$$

В дальнейшем мы рассмотрим только квантовомеханическое выражение (2), так как классическая статистическая сумма (1) получается из (2) при предельном переходе $\hbar\omega/kT \rightarrow 0$.

3. Так как статистическая сумма Z системы, состоящей из N независимых осцилляторов, равна произведению статистических сумм отдельных осцилляторов (см. пример 7), то мы сразу получаем

$$Z = Z_{\mu}^N = \left[2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right]^{-N}. \quad (3)$$

Вводя $\beta = 1/kT$, находим внутреннюю энергию системы U :

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2} = N \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} = \\ &= N \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Дифференцируя внутреннюю энергию по температуре T , определяем теплоемкость C :

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, \omega} = Nk \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\{e^{\hbar\omega/kT} - 1\}^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2. \quad (5)$$

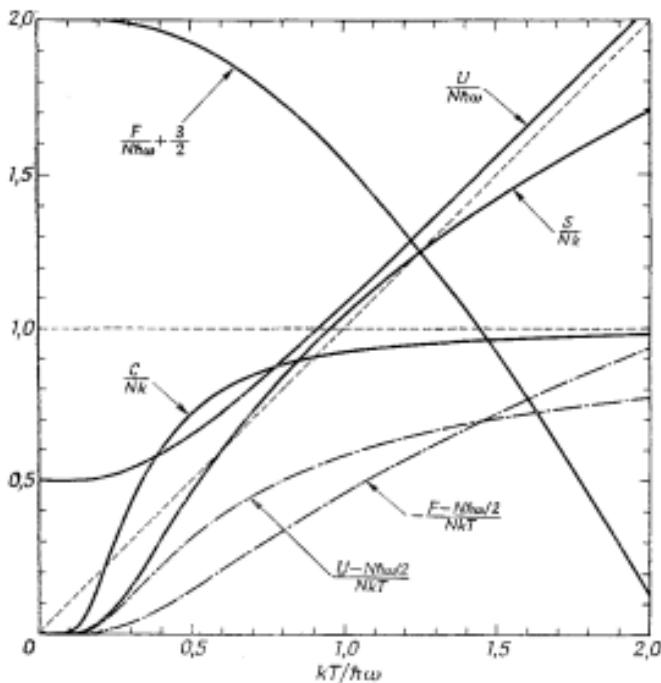
Чтобы найти энтропию S , воспользуемся свободной энергией Гельмгольца

$$F = -kT \ln Z = NkT \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) = \\ = N \left\{ \frac{1}{2} \hbar\omega + kT \ln [1 - e^{-\hbar\omega/kT}] \right\}, \quad (6)$$

откуда найдем энтропию по формуле $S = (U - F)/T$:

$$S = Nk \left\{ \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right\}. \quad (7)$$

Соответствующие кривые приведены на фиг. 27.



Фиг. 27

16. Поскольку температура газа постоянна, он подчиняется каноническому распределению (1.70а), в котором гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N u(z_i), \quad u(z) = mgz. \quad (1)$$

Поскольку распределение каждой из N молекул независимо, вероятность найти любую молекулу в элементе объема ΔV на высоте z пропорциональна $\exp(-mgz/kT) \Delta V$. Следовательно, плотность газа на высоте z равна

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/kT}. \quad (2)$$

Так как давление p определяется соотношением $p(z) = n(z) kT$, мы получаем $p(z) = p(0) \exp(-mgz/kT)$.

З а м е ч а н и е. Хотя в данном случае выражение (2) получается сразу, чтобы определить плотность в общем случае, необходимо вычислить среднее значение $\overline{n(r)}$ от величины

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N \Phi_{\Delta V}(r_i - r), \quad (3)$$

где $\delta(r_i - r) = \delta(x_i - x) \delta(y_i - y) \delta(z_i - z)$ — дельта-функция Дирака и $\Phi_{\Delta V}(r_i - r)$ — функция, равная единице, если r_i лежит в элементе объема ΔV близи r , и равная нулю вне его. Вычисляя среднее значение этой функции с помощью (1.70а), получаем

$$\overline{n(r)} = \frac{\int e^{-\beta u(r')} \delta(r' - r) dr'}{\int e^{-\beta u(r')} dr'} = Ce^{-\beta u(r)} = Ce^{-\beta m g z},$$

17. Как было показано в примере 7, статистическая сумма совокупности почти независимых тел равна произведению статистических сумм отдельных тел. Однако, чтобы учесть неразличимость частиц в случае идеального газа, необходимо произведение статистических сумм индивидуальных частиц разделить на $N!$ [см. (1.71а)]. Таким образом,

$$Z(V, T, N) = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon / kT} dp_x dp_y dp_z \right\}^N. \quad (1)$$

Так как $\epsilon = cp$, интеграл по импульсам частиц (p_x, p_y, p_z) дает

$$\int \int \int e^{-\epsilon / kT} dp_x dp_y dp_z = 4\pi \int_0^{\infty} e^{-cp/kT} p^2 dp = 8\pi \left(\frac{kT}{c} \right)^3. \quad (2)$$

Пользуясь формулой Стирлинга $\ln N! = N \ln(N/e)$, находим свободную энергию Гельмгольца

$$F(V, T, N) = -kT \ln Z = -NkT \ln \left(\frac{8\pi ek^3}{h^3 c^3} \frac{V}{N} T^3 \right). \quad (3)$$

Таким образом, давление p , внутренняя энергия U и энталпия H определяются формулами

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = NkT \frac{d \ln V}{dV} = \frac{NkT}{V}, \quad \text{или} \quad pV = NkT, \quad (4)$$

$$U = - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V, N} = T^2 Nk \frac{d \ln T^3}{dT} = 3NkT \quad (5)$$

и

$$H = U + pV = 4NkT. \quad (6)$$

Можно получить также выражение для энтропии $S = (U - F)/T$ и свободной энергии Гиббса $G = F + pV$. Из формул (5) и (6) можно определить теплоемкости при постоянном объеме C_V и постоянном давлении C_p :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = 3Nk, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, N} = 4Nk. \quad (7)$$

З а м е ч а н и е. Так как в релятивистской механике энергия свободной частицы равна $\mathcal{E} = c \sqrt{m^2c^2 + p^2}$, где c — скорость света, формулой $v = cp$ можно пользоваться только для частиц с очень большой энергией (ультрарелятивистских частиц), как было сделано в этой задаче. Заметим, что в этом случае давление $p = 1/3 v \mathcal{E}$ и теплоемкость при постоянном объеме в 2 раза больше ее значения $(3/2) Nk$ для нерелятивистских частиц, когда $v = p^2/2m$.

18. Согласно результату, полученному в примере 2, плотность состояний идеального газа пропорциональна $E^{3N/2-1}$. Следовательно, нетрудно найти величину E^* , соответствующую максимуму функции

$$e^{-E/kT} E^{3N/2-1}$$

или при $N \gg 1$ — максимуму функции

$$-\frac{E}{kT} + \frac{3}{2} N \ln E;$$

она равна $E^* = 3/2 NkT$. Эта величина равна среднему значению энергии в каноническом распределении:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-E/kT} E^{3N/2} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/kT} E^{3N/2-1} dE} = kT \frac{\Gamma \left(\frac{3N}{2} + 1 \right)}{\Gamma \left(\frac{3N}{2} \right)} = \frac{3}{2} NkT.$$

Для системы гармонических осцилляторов с энергией $E = 1/2 Nh\nu + Mh\nu$ каноническое распределение относительно пере-

менной M определяется следующим образом:

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{\partial}{\partial M} \ln W_M \quad (M = M^*);$$

выражение для функции W_M приведено в примере 3. Это уравнение решается тем же способом, что и в примере 3, в результате чего получается формула (3) указанного примера. Она согласуется с формулой (4) в решении задачи 15.

19. Из (1.74а) и (1.74в) получаем

$$\Xi = \sum \lambda^N Z_N, \quad (1)$$

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E_N} d\Gamma = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta p^2/2m} dx dp \right]^N = \frac{1}{N!} f^N, \quad (2)$$

где

$$f = \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta p^2/2m} dx dp = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3)$$

— статистическая сумма одной частицы в объеме V (вычисление проведено в примере 8). Подставляя (2) в (1), получаем

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} f^N = e^{\lambda f}. \quad (4)$$

Из определения величины Ξ следует, что величина λ является абсолютной активностью. Действительно,

$$\bar{N} = \frac{\sum N \lambda^N Z_N}{\sum \lambda^N Z_N} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi = \lambda f. \quad (5)$$

Следовательно,

$$\lambda = \frac{\bar{N}}{f} = \frac{\bar{N}/V}{(2\pi m k T / h^2)^{3/2}} \quad (6)$$

и

$$kT \ln \lambda = kT \ln \frac{\bar{N}}{V} - \frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi m k T}{h^2}. \quad (7)$$

Из соотношения (7) получаем $kT \ln \lambda = \mu$ — химический потенциал. Это значение согласуется с формулой (6) в примере 8.

З а м е ч а н и е. Величина $h/\sqrt{mkT} = \lambda_B$ представляет собой длину волны де Броиля для частицы с энергией $p^2/2m = (1/2) kT$. Активность λ определяет среднее число частиц в объеме $\lambda_B^3/(2\pi)^{3/2}$.

20. Если элемент объема v рассматривать как систему, то оставшийся объем $V - v$ будет играть роль источника частиц (а также и тепла) для этой системы. Следовательно, мы можем считать, что объем v является системой, подчиняющейся $T - \mu$ -распределению. В частности, распределение числа частиц n в объеме v , согласно (1.75), имеет вид

$$P_n = \frac{\lambda^n Z_n}{\Xi}. \quad (1)$$

Применяя результаты предыдущей задачи, получаем $Z_n = f^n/n!$ и $\Xi = e^{\lambda f}$. Следовательно,

$$P_n = \frac{\lambda^n f^n e^{-\lambda f}}{n!}. \quad (2)$$

Используя соотношение $\bar{n} = \lambda f$ [см. выражение (5) в решении предыдущей задачи], формулу (2) можно записать в виде $P_n = e^{-\bar{n}} (\bar{n})^n / n!$.

З а м е ч а н и е. Эта формула согласуется с результатом задачи 9, п. 4.

21. Рассуждая таким же образом, как в примере 11, можно сначала доказать, что $\ln Y(T, p, N) \sim N$, и затем получить искомое уравнение из соотношения $-kT \partial \ln Y / \partial N = \mu(T, p)$, где $\mu(T, p)$ — среднее значение функции $\mu(T, N/V)$ ($p = \text{const}$). Здесь мы приведем другое доказательство.

По определению (1.77в),

$$Y = \int_0^\infty Z_N(V) e^{-\beta pV} dV \quad (\beta = 1/kT).$$

Аппроксимируя подынтегральную функцию наибольшим членом в разложении, получаем

$$Y = \int_0^\infty e^{-\beta pV^*} Z_N(V^*) \exp \left[-\frac{\frac{1}{2} \partial^2 \ln Z_N(V^*)}{\partial V^{*2}} (V - V^*)^2 + \dots \right] dV,$$

где члены более высокого порядка в квадратных скобках опущены. При интегрировании по V только область вблизи V^* дают вклад в интеграл. Однако, поскольку вклад интеграла в функцию $\ln Y$ определяется членами порядка $\ln N$, пренебрежимо малыми по сравнению с N , мы можем положить

$$-kT \ln Y(T, p, N) = -kT \ln Z_N(T, V^*) + pV^* = F_N(T, V^*) + pV^*. \quad (1)$$

В приведенных уравнениях V^* определяется из условия максимума

$$\frac{\partial \ln Z_N(V^*)}{\partial V^*} = -\frac{p}{kT}, \quad \text{или} \quad \frac{\partial F_N(T, V^*)}{\partial V^*} = -p. \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) фактически позволяют определить свободную энергию Гиббса G из функции F с помощью преобразования Лежандра. Следовательно, $G(T, p, N) = -kT \ln Y(T, p, N)$.

22. Протон P , нейtron N , электрон e^- и позитрон e^+ подчиняются статистике Ферми. Решение задачи можно получить, если подсчитать, из скольких ферми-частиц состоит данная частица:

- α -частица = $2P + 2N$ — бозе-частица,
- ${}^3He = 2P + N + 2e^-$ — ферми-частица,
- молекула $H_2 = 2(P + e^-)$ — бозе-частица,
- позитрон e^+ — ферми-частица,
- ион ${}^6Li^+ = 3P + 3N + 2e^-$ — бозе-частица,
- ион ${}^7Li^+ = 3P + 4N + 2e^-$ — ферми-частица.

23. Если в формулах (1.90) и (1.91) $\exp\{(e_\tau - \mu)/kT\} \gg 1$, то как в случае статистики Ферми, так и в случае статистики Бозе можно приближенно написать $\bar{n}_\tau = \exp\{-(e_\tau - \mu)/kT\}$. Другими словами, можно пользоваться статистикой Больцмана. Условия ее применимости мы можем записать в виде

$$\bar{n}_\tau \ll 1. \quad (1)$$

Подставляя теперь выражение для \bar{n}_τ в (1.93), получаем

$$N = e^{\mu/kT} \sum_\tau e^{-e_\tau/kT}.$$

Вычисляя сумму в классическом пределе, находим

$$N = e^{\mu/kT} \frac{V}{h^3} \int e^{-p^2/2mkT} d\mathbf{p} = e^{\mu/kT} V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

так что

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}.$$

Следовательно, чтобы неравенство (1) удовлетворялось при всех $e_\tau \geq 0$, необходимо потребовать

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{V^{2\pi mkT}} = \frac{\lambda_B}{V^{2\pi}}, \quad (2)$$

иными словами, средняя длина волны де Броиля должна быть много меньше среднего расстояния между частицами.

Как было указано в замечании к решению задачи 19, λ_B — длина волны де Броиля для частицы с кинетической энергией, равной $(1/2) kT$, и условие (2) означает, что величина λ_B должна быть гораздо меньше среднего расстояния между частицами [или число частиц в объеме $\lambda_B^3/(2\pi)^{3/2}$ должно быть много меньше единицы].

24. Задача состоит в том, чтобы найти максимум S при условиях

$$\sum_s p_s = 1, \quad (1)$$

$$\sum_s E_s p_s = E = \text{const}. \quad (2)$$

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа (см. примечание на стр. 34). Умножим (1) и (2) соответственно на постоянные λ и κ и прибавим их к выражению для S . Предполагая теперь, что все p_s независимы, найдем максимум суммы $S + \kappa E + \lambda$. Полагая в соотношении

$$\begin{aligned} \delta(S + \kappa E + \lambda) &= \delta \left\{ -kp_s \ln p_s + \kappa E_s p_s + \lambda p_s \right\} - \\ &= \sum_s (-k \ln p_s - k + \kappa E_s + \lambda) \delta p_s + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_s \left(-\frac{k}{p_s} \right) (\delta p_s)^2 + \dots \end{aligned}$$

коэффициенты при δp_s равными нулю, получаем

$$p_s = \exp \left\{ \frac{\kappa}{k} E_s + \frac{\lambda}{k} - 1 \right\}.$$

Поскольку эта величина положительна, коэффициент при $(\delta p_s)^2$ отрицателен и мы всегда имеем максимум. Постоянные λ и κ определим так, чтобы они удовлетворяли условиям (1) и (2).

Поскольку в общем случае значение E_s не ограничено сверху, мы должны положить $\kappa < 0$, чтобы суммы $\sum p_s$ и $\sum E_s p_s$ сходились. Следовательно, полагая $\kappa/k = -\beta$ ($\beta > 0$), из (1) получаем

$$1 = \sum_s p_s = e^{\lambda/k - 1} \sum_s e^{-\beta E_s} \equiv e^{\lambda/k - 1} Z(\beta).$$

Таким образом,

$$p_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z(\beta)}.$$

С помощью условия (2) определяем β как функцию E .

ОТСТУПЛЕНИЕ 4

Эргодическая теорема. Физическая величина A , определяемая функцией $A(p, q)$, меняется с течением времени, так как динамическое состояние $(p, q) = P$ меняется со временем и соответственно фазовая точка движется в фазовом пространстве согласно уравнениям движения Гамильтона (1.1) (чтобы отразить это обстоятельство, будем использовать обозначение P_t). Таким образом, среднее по времени от A можно определить формулой

$$\langle A \rangle_{\text{врем}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt, \quad A(t) = A(P_t).$$

Эргодическая теорема утверждает, что $\langle A \rangle_{\text{врем}} = \bar{A}$, где \bar{A} — фазовое среднее, определяемое соотношением (1.13). Смысл весового множителя $|\operatorname{grad} \mathcal{H}|^{-1}$ в (1.13) можно понять, если учесть, что он определяет промежуток времени, в течение которого фазовая точка проходит окрестность точки P , так как $|\operatorname{grad} \mathcal{H}| = \left(\sum_i (p_i^2 + q_i^2) \right)^{1/2} =$

скорость фазовой точки и $ds / |\operatorname{grad} \mathcal{H}| = dt$ — время, в течение которого фазовая точка проходит отрезок длиной ds , взятый вдоль фазовой траектории (тогда элемент поверхности $d\sigma$ можно записать как $d\sigma = ds \cdot dl$, dl берется нормально к ds). Эти соображения только показывают, что весовой множитель в определении (1.13) выбран должным образом, но не доказывают эргодическую теорему.

Больцман предположил, что фазовая траектория P_t в течение времени проходит через любую точку эргодической поверхности, что, как он считал, доказывает равенство (1.15). Но такое предположение не может быть верно просто потому, что множество \mathbb{S}^{2f-1} не может покрыть множество \mathbb{S}^{2f-1} . Поэтому первоначальное предположение Больцмана, которое было названо эргодической гипотезой, было заменено другим предположением — квазиэргодической гипотезой, согласно которой фазовая траектория проходит в любой окрестности любой точки на эргодической поверхности.

Предположение, высказанное физиками в последнем десятилетии девятнадцатого века, было доказано лишь в 1930 г. математиками, а именно Биркгофом, Нейманом и Купманом. В дальнейшем теория была уточнена их последователями — Хопфом, Окстоби и другими. Математики теперь говорят физикам, что эргодическая теорема полностью доказана.

Математическая теория основана на том факте, что уравнения движения Гамильтона (1.1) определяют непрерывное точечное преобразование (или отображение) в фазовом пространстве, которое сохраняет определенную меру. Это известная теорема, называемая теоремой Лиувилля. Возьмем произвольную совокупность фазовых точек или, для большей наглядности, некоторую область фазового пространства, имеющую определенный объем. Если границы сферы изменяются с течением времени, то фазовые точки движутся по естественным траекториям, но мера этой совокупности, или величина объема деформированной области, остается инвариантной. Другими словами, естественное движение напоминает течение несжимаемой жидкости в $2f$ -мерном фазовом пространстве. Если существуют некоторые интегралы движения, то движение фазовых точек может происходить лишь в ограниченных частях эргодической поверхности. Однако обычные динамические системы не имеют других интегралов

движения, кроме таких простейших, как полная энергия, полный импульс и полный момент количества движения. Если существуют такие интегралы движения, то, переопределяя фазовое среднее для подобных ограниченных частей поверхности, эргодическую теорему можно доказать с помощью упомянутого выше свойства динамического движения — «сохранение меры». Квазиэргодическая гипотеза доказывается в такой *нераэлажимой* части эргодической поверхности. Сжатый и критический обзор эргодических теорий можно найти в книге Хинчина [6]¹). Эргодическим теориям посвящен также один из томов лекций в Международной школе физики им. Э. Ферми в Варенне, Италия [7]²). (См. также отступление 7.)

25. Будем медленно двигать поршень со скоростью u , как и в задаче 5, п. 3. (фиг. 28). При каждом столкновении молекулы с поршнем компонента импульса p_x , нормальная к поверхности поршня, изменяется и становится равной $p'_x = -p_x - 2mu$. Следовательно, энергия меняется на величину

$$\delta E(p_x) = \frac{1}{2m} (p_x - 2mu)^2 - \frac{1}{2m} p_x^2 \approx \\ \approx -2mu$$

(где член, пропорциональный u^2 , опущен). Суммируя изменения энергий всех молекул, сталкивающихся с поршнем за время δt , найдем изменение кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ всего газа (площадь поршня обозначим через A):

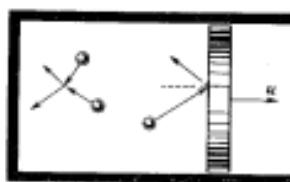
$$\begin{aligned} \delta E &= A \int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z n f(\mathbf{p}) \frac{p_x}{m} \delta E(p_x) \delta t = \\ &= -A \int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z n f(\mathbf{p}) \frac{p_x^2}{m} 2u \delta t = \\ &= -(Au \delta t) \int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z n f(\mathbf{p}) \frac{p_x^2}{m} = \\ &= -\delta V n \frac{2}{3} \bar{\epsilon} = -\frac{2}{3} \frac{\delta V}{V} E_{\text{кин}}. \end{aligned} \quad (1)$$

С другой стороны, как было показано в примере 1,

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}, \quad \text{или} \quad pV = \frac{2}{3} E_{\text{кин}}, \quad (2)$$

¹⁾ См. также [11]. — Прим. ред.

²⁾ Обзор работ по обоснованию статистической механики см. в [12]. — Прим. ред.



Ф и г. 28

так что

$$\frac{\delta p}{p} + \frac{\delta V}{V} = \frac{\delta E_{\text{кин}}}{E_{\text{кин}}} . \quad (3)$$

1. Если для простоты рассмотреть газ, состоящий из однотипных молекул, то для него $E = E_{\text{кин}}$. Подставляя (1) в (3), получаем

$$\frac{\delta p}{p} + \frac{5}{3} \frac{\delta V}{V} = 0, \quad \text{или} \quad pV^{2/3} = \text{const.} \quad (4)$$

2. Если предположить, учитывая внутренние степени свободы, что $E = aE_{\text{кин}}$ (где a — постоянная, $a > 1$), то выражение (1) примет вид $a\delta E_{\text{кин}}/E_{\text{кин}} = -2/3\delta V/V$. Подставляя его в (3), находим

$$\frac{\delta p}{p} + \gamma \frac{\delta V}{V} = 0, \quad \text{откуда} \quad pV^\gamma = \text{const.} \quad (5)$$

где

$$\gamma = \frac{\left(\frac{3}{2}a+1\right)}{\frac{3}{2}a} = \frac{\left(\frac{3}{2}aR+R\right)}{\frac{3}{2}aR} . \quad (6)$$

Вместе с тем, так как для моля газа $E_{\text{кин}} = 3/2R$, с учетом внутренних степеней свободы имеем $C_V = (3/2)aR$ и $C_p = C_V + R = = (5/2)aR + R$. Следовательно, выражение (6) можно записать в виде $\gamma = C_p/C_V$. Это согласуется с результатами, получаемыми в термодинамике.

З а м е ч а н и е. Хотя вследствие движения поршня непосредственно увеличивается лишь кинетическая энергия, связанная с нормальным к поверхности поршня движением частиц, мы предполагаем, что благодаря межмолекулярным столкновениям прирост энергии равномерно распределяется по всем степеням свободы.

26. Будем измерять энергию E без учета энергии нулевых колебаний ($1/2$) $\hbar\nu N$. Как показано в примере 3,

$$\Omega_0(E) = \sum_{M=0}^{E/\hbar\nu} W_M = \sum_{M=0}^{E/\hbar\nu} \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} = \frac{(E/\hbar\nu+N)!}{(E/\hbar\nu)!N!} .$$

Эту формулу легко получить сразу, если заметить, что величина $\Omega_0(E)$ равна числу способов распределения энергии E среди $(N+1)$ осцилляторов. Пользуясь формулой Стирлинга,

можно найти асимптотическое значение функции при больших N

$$\ln \Omega_0(E) \approx \left(\frac{E}{hv} + N \right) \ln \left(\frac{E}{hv} + N \right) - \frac{E}{hv} \ln \frac{E}{hv} - N \ln N = \\ = N \left\{ \left(1 + \frac{E}{hvN} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{hvN} \right) - \frac{E}{hvN} \ln \frac{E}{hvN} \right\}.$$

Следовательно, функция $\varphi(x)$ в (1.24) равна

$$\varphi(x) = (1+x) \ln(1+x) - x \ln x.$$

График этой функции приведен на фиг. 29. При $x > 0$ имеем

$$\varphi'(x) = \ln \left(\frac{1+x}{x} \right) > 0, \quad \lim_{x \rightarrow 0^+} \varphi'(x) = +\infty,$$

$$\varphi''(x) = \frac{1}{1+x} - \frac{1}{x} < 0.$$

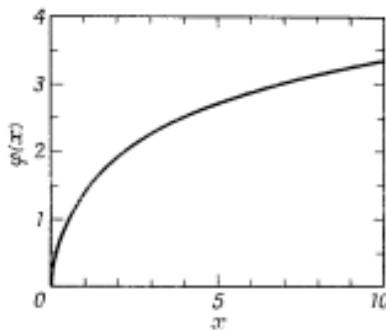
Более того, так как $\lim_{x \rightarrow 0^+} \varphi(x) = 0$ и

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \varphi(x) = \lim_{x \rightarrow +\infty} \left\{ \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right)^x + \ln(1+x) \right\} = +\infty,$$

то

$$\varphi(x) > 0.$$

Таким образом, условия (1.25) удовлетворяются.



Фиг. 29

27. Так как $n \ll N$ и $n \ll N'$, то можно предположить, что атомы в междоузлиях и вакансии находятся достаточно далеко друг от друга. В этом случае можно считать, что энергия неидеального кристалла больше энергии идеального кристалла на величину

$$E(n) = nw. \quad (1)$$

Число возможных способов удаления n атомов из N узлов решетки и распределения их среди N' междоузлий определяется величиной

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{N'!}{n!(N'-n)!}. \quad (2)$$

Следовательно, та часть статистической суммы, которая определяется дефектами типа дефектов Френкеля, имеет следующий вид:

$$Z = \sum W(n) e^{-E(n)/kT}. \quad (3)$$

С увеличением n энергия $E(n)$ возрастает и $\exp\{-E(n)/kT\}$ быстро уменьшается. Но так как функция $W(n)$ быстро возрастает с n , их произведение $W(n) \exp\{-E(n)/kT\}$ в (3) имеет очень острый максимум. Значение n , при котором имеет место максимум (наиболее вероятное значение), соответствует значению, наблюдаемому при тепловом равновесии. Пользуясь формулой Стирлинга, находим

$$\begin{aligned} \ln \{W(n) e^{-E(n)/kT}\} &= N \ln N + N' \ln N' - 2n \ln n - \\ &- (N-n) \ln (N-n) - (N'-n) \ln (N'-n) - \frac{w}{kT} n. \end{aligned} \quad (4)$$

Поскольку искомые значения n соответствуют максимуму этой функции, имеем

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial n} \ln \{W(n) e^{-E(n)/kT}\} = \\ &= -2 \ln n + \ln (N-n) + \ln (N'-n) - \frac{w}{kT} \end{aligned}$$

или

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-w/kT}. \quad (5)$$

Так как $n \ll N$ и $n \ll N'$, в знаменателе можно приближенно написать NN' .

Замечание 1. Если n имеет тот же порядок величины, что N и N' , приближения (1) и (2) становятся плохими. Однако если $w \gg kT$, то, согласно (5), получаем $n \ll N, N'$, так что мы вполне можем использовать формулы (1) и (2).

Замечание 2. Согласно (1.18), энтропия неидеального кристалла с n дефектами равна $S(n) = k \ln W(n)$, так что соответствующая свободная энергия Гельмгольца $F(n) = E(n) - TS(n) = -kT \ln \{W(n) \exp[-E(n)/kT]\}$. Наибольший член в сумме (3) — это член с таким значением n , для которого свободная энергия минимальна. Значение функции $F(n)$ для этого n приближенно можно записать как $F = -kT \ln Z$.

28. Задачу можно решить аналогично предыдущей. Если n атомов перемещены на поверхность кристалла, то появляется n вакансий и N атомов в $N + n$ узлах решетки. Следовательно, энтропия этого состояния равна

$$S(n) = k \ln \frac{(N+n)!}{n!N!} = k [(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N]. \quad (1)$$

$[(N+n)!/N!n!]$ — число возможных способов размещения вакансий и атомов. Поскольку, как и в предыдущей задаче, $E(n) = -nw$, свободная энергия равна

$$\begin{aligned} F(n) &= E(n) - TS(n) = \\ &= nw - kT \{(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Значение n , минимизирующее это выражение, является наиболее вероятным значением n , и его можно считать равновесным значением числа дефектов

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, N} = w - kT \ln \frac{N+n}{n} = 0.$$

Следовательно,

$$\frac{n}{N+n} = e^{-w/kT}, \quad \text{или} \quad \frac{n}{N} = e^{-w/kT} \quad (n \ll N).$$

29. Если на поверхности адсорбированы N_1 молекул газа, их энергия равна $-N_1e_0$. Поскольку число состояний равно числу возможных способов распределения N_1 идентичных молекул по N адсорбирующими узлам, т. е. равно $N!/N_1!(N-N_1)!$, то для статистической суммы получаем выражение

$$Z_{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} e^{\beta N_1 e_0}.$$

Следовательно, согласно (1.74в), статистическая сумма T — μ -распределения равна

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^N Z_{N_1} e^{\beta N_1 \mu} = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} [e^{\beta(e_0+\mu)}]^{N_1} = [1 + e^{\beta(e_0+\mu)}]^N. \quad (1)$$

Вероятность $Pr(N_1)$ того, что N_1 молекул адсорбировано, равна $(\exp \beta N_1 \mu) Z_{N_1} / \Xi$. Следовательно, число адсорбированных молекул равно

$$\overline{N_1} = \sum_{N_1=0}^N N_1 Pr(N_1) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_1=0}^N N_1 e^{\beta N_1 \mu} Z_{N_1} = \frac{\partial}{\beta \partial \mu} \ln \Xi.$$

Подставим это в соотношение (1), тогда

$$\overline{N_1} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln [1 + e^{\beta(e_0+\mu)}]. \quad (2)$$

Таким образом, для коэффициента адсорбции имеем

$$\theta = \frac{\bar{N}_1}{N} = \frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)} + 1}. \quad (3)$$

Так как μ представляет собой химический потенциал находящегося в контакте с системой идеального газа в состоянии (p, T) , который является источником частиц, то из соотношения (6) в решении примера 8 получаем

$$e^{\mu/kT} = \frac{p}{kT} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}, \quad (4)$$

если можно пользоваться статистикой Больцмана. Подставляя это выражение в (3), находим

$$\theta = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad \text{где } p_0(T) = \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/kT} kT. \quad (5)$$

З а м е ч а н и е. Это уравнение для коэффициента θ называется изотермой Ленгмюра. Величину $p_0(T)$ можно записать в несколько более общей форме. Если обозначить через $z_{\text{газ}}(T)$ и $z_{\text{адс}}(T)$ соответственно статистическую сумму для молекулы газа (на единицу объема) и для молекулы в адсорбирующем узле, то получим

$$p_0(T) = \frac{z_{\text{газ}}(T)}{z_{\text{адс}}(T)} kT.$$

30. Каждый магнитный момент ориентирован либо в положительном (параллельно магнитному полю), либо отрицательном (антипараллельно) направлении. Вероятности этих ориентаций равны соответственно

$$p_+ = \frac{e^{\beta\mu H}}{Z_1} \quad \text{и} \quad p_- = \frac{e^{-\beta\mu H}}{Z_1} \quad (Z_1 = 2\text{ch}(\beta\mu H)). \quad (1)$$

Припишем каждому спину номер $1, \dots, N$ и обозначим моменты через μ_1, \dots, μ_N . Каждый из моментов μ_i независимо принимает значения $+\mu$ или $-\mu$ с вероятностью, определяемой соотношением (1). Следовательно, мы имеем

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \overline{\sum_{i=1}^N \mu_i} = \overline{\sum \mu_i} = N\mu(p_+ - p_-) = N\mu \operatorname{th}(\beta\mu H) \\ \text{и} \quad \overline{(M - \bar{M})^2} &= \overline{\left(\sum_{i=1}^N (\mu_i - \bar{\mu}_i) \right)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\mu_i - \bar{\mu}_i)^2} = \\ &= \sum_{i=1}^N (\bar{\mu}_i^2 - \bar{\mu}_i^2) = N\mu^2 \{1 - \operatorname{th}^2(\beta\mu H)\} = \frac{N\mu^2}{\operatorname{ch}^2(\beta\mu H)}, \end{aligned}$$

где мы воспользовались тем обстоятельством, что распределение отдельных моментов μ_i независимо друг от друга, вследствие чего $(\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_j)(\bar{\mu}_j - \bar{\mu}_i) = (\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_i)(\bar{\mu}_j - \bar{\mu}_j) = 0$ ($i \neq j$).

ДРУГОЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ

Если обозначить число спинов, ориентированных в положительном направлении, через N_+ , а число спинов, ориентированных в отрицательном направлении, через N_- , то энергия такого состояния равна $E = -(N_+ - N_-)\mu H$. Вероятность состояния (N_+, N_-) в каноническом распределении определяется формулой

$$\frac{N!}{N_+! N_-!} e^{(N_+ - N_-)\mu H / kT} \frac{1}{Z_N} = \frac{N!}{N_+! N_-!} p_+^{N_+} p_-^{N_-} = \\ = \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!} p_+^{N_+} (1 - p_+)^{N - N_+}.$$

Это — биномиальное распределение, которое мы рассмотрели в задаче 9. Согласно соотношениям (4) и (6) в решении той же задачи, имеем

$$\bar{N}_+ = N p_+, \quad \overline{(N_+ - \bar{N}_+)^2} = N p_+ (1 - p_+) = N p_+ p_-.$$

Подставляя $M = (N_+ - N_-)\mu$, получаем $\bar{M} = N\mu(p_+ - p_-)$ и

$$\begin{aligned} \bar{M}^2 &= \mu^2 \overline{(N_+ - N_-)^2} = \mu^2 (2N_+ - N)^2 = \mu^2 [4\bar{N}_+^2 - 4N\bar{N}_+ + N^2] = \\ &= \mu^2 [4(N_+ - \bar{N}_+)^2 + 4\bar{N}_+^2 - 4N\bar{N}_+ + N^2] = \\ &= \mu^2 [4Np_+p_- + N^2(p_+ - p_-)^2] = 4N\mu^2 p_+p_- + \bar{M}^2. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\overline{(M - \bar{M})^2} = \frac{N\mu^2}{\text{ch}^2(\beta\mu H)}.$$

31. 1. а) Статистика Бозе. Число способов распределения N_j частиц по C_j квантовым состояниям в j -й группе при условии, что число частиц в каждом состоянии произвольно, как было показано в примере 3, равно числу способов распределения N_j шаров по C_j ящикам. Таким образом, согласно формуле (1) в решении примера 3, оно равно $(N_j + C_j - 1)! / N_j! (C_j - 1)!$. Искомый ответ получается путем перемножения всех этих чисел для всех j .

б) Поскольку в статистике Ферми каждое состояние может быть занято только одной частицей, число способов выбора N_j частиц из C_j состояний равно $C_j! / N_j! (C_j - N_j)!$. Перемножая результаты для всех j , получаем ответ.

2. Вероятность реализации состояния $\{N_j\}$, согласно каноническому распределению, пропорциональна

$$W\{N_j\} \exp\left(-\sum_j \beta e_j N_j\right) \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right). \quad (1)$$

Чтобы определить состояние $\{N_j^*\}$, для которого это выражение имеет максимум, прологарифмируем его и приравняем нулю вариацию его по $\{N_j\}$. Это эквивалентно минимизации свободной энергии F :

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{kT} &= +\beta \sum_j e_j N_j - \ln W\{N_j\} = \\ &= \begin{cases} +\beta \sum_j e_j N_j - \sum_j ((C_j + N_j) \ln (C_j + N_j) - N_j \ln N_j - C_j \ln C_j) \\ (\text{Б.З.}) \\ +\beta \sum_j e_j N_j - \sum_j (- (C_j - N_j) \ln (C_j - N_j) - N_j \ln N_j + C_j \ln C_j) \\ (\Phi.Д.), \end{cases} \end{aligned}$$

где мы воспользовались формулой Стирлинга, считая, что числа N_j , C_j и $C_j \pm N_j$ достаточно велики. Варьируя, получаем

$$\frac{\delta F}{kT} = \sum_j \left[\beta e_j + \ln \frac{N_j}{C_j \pm N_j} \right] \delta N_j, \quad (2)$$

(знак «плюс» относится к статистике Бозе, знак «минус» — к статистике Ферми). Так как значение $\sum N_j = N$ задано, то

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0. \quad (3)$$

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа, обозначая множитель для выражения (3) через $-\mu/kT$:

$$\frac{\delta(F - \mu N)}{kT} = \sum_j \left[\beta (e_j - \mu) + \ln \frac{N_j}{C_j \pm N_j} \right] = 0. \quad (4)$$

Таким образом, получаем наиболее вероятное распределение

$$\frac{N_j^*}{C_j \pm N_j^*} = e^{-\beta(e_j - \mu)}, \quad \text{или} \quad \frac{N_j^*}{C_j} = \frac{1}{e^{\beta(e_j - \mu)} \mp 1}. \quad (5)$$

Коэффициент μ определяется из соотношения

$$N = \sum_j N_j = \sum_j \frac{C_j}{\{e^{\beta(e_j - \mu)} \mp 1\}}. \quad (6)$$

3. В микроканоническом распределении наиболее вероятное распределение соответствует максимуму функции $W\{N_j\}$ при условиях $E = \sum e_j N_j$ и $N = \sum N_j$. Следовательно, как и в слу-

чие (2), искомые условия можно найти из соотношений

$$\delta \ln W = \sum_j \delta N_j \frac{\ln(C_j \pm N_j)}{N_j} = 0, \quad \delta E = \sum_j \delta N_j e_j = 0,$$

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0.$$

Умножая уравнение (2) на $-\beta = -1/kT$ и уравнение (3) на $\beta\mu$ (неопределенные множители Лагранжа) и складывая их, мы снова получаем вариационное уравнение (4). В этом случае неопределенные множители β и μ находятся из условия

$$E = \sum_j N_j e_j = \sum_j \frac{C_j e_j}{(e^{\beta(e_j - \mu)} \mp 1)}, \quad (7)$$

а также из условия (6).

32. Из (1.94в) имеем

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} \sum_{\epsilon} \ln \{1 \pm e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}\}.$$

Обозначая плотность состояний для одной частицы $\Omega(\epsilon) = \Omega_0(\epsilon)$, это уравнение можно записать в интегральной форме:

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \ln \{1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)}\} \Omega(\epsilon) d\epsilon.$$

Интегрируя по частям, получаем

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} \{ \ln [1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)}] \Omega_0(\epsilon) \}_0^\infty + \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} \pm 1} \Omega_0(\epsilon) d\epsilon. \quad (1)$$

Если $\Omega_0(\epsilon)$ возрастает как некоторая степень ϵ , первый член при подстановке верхнего предела обращается в нуль. В силу условия $\Omega_0(0) = 0$ он обращается в нуль также и при подстановке нижнего предела, так что остается только второй интегральный член.

Если энергия частицы равна $p^2/2m$, то, как мы видели в задаче 6, $\Omega_0(\epsilon) \sim \epsilon^{3/2}$. Следовательно,

$$\epsilon \frac{d\Omega_0}{d\epsilon} = \frac{3}{2} \Omega_0. \quad (2)$$

Подставляя это выражение в (1), получаем

$$pV = \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\epsilon}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} \pm 1} \frac{d\Omega_0}{d\epsilon} d\epsilon = \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\epsilon}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} \pm 1} \Omega(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{3} E_{\text{кин}}.$$

другой способ решения

Так как $p = T(\partial S / \partial V)_E = (\partial S / \partial V)_E / (\partial S / \partial E)_V = -(\partial E / \partial V)_S$ [см. (1.40), а также задачу 12], то давление p можно найти, рассматривая изменение энергии при изменении объема V при постоянной энтропии. Как следует из соотношения (2) в решении задачи 6, кинетическая энергия ε частицы обратно пропорциональна квадрату длины ребра куба l при заданных (n_1, n_2, n_3) , а именно $\varepsilon \sim V^{-1/3}$. Если фиксировать квантовые числа (n_1, n_2, n_3) и изменять только объем куба, то тогда, очевидно, энтропия не будет меняться. Следовательно, при условии $S = \text{const}$

$$\frac{\delta E_{\text{кин}}}{E_{\text{кин}}} = -\frac{2}{3} \frac{\delta V}{V}.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial V} \right)_S = -\frac{2}{3} \frac{E_{\text{кин}}}{V},$$

откуда

$$p = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{кин}}}{V}.$$

33. 1. Из (1.75) имеем

$$\overline{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi}, \quad \Xi = \sum e^{\beta \mu N} Z_N.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} \overline{N} &= \beta \frac{\sum N^2 e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi} - \beta \frac{(\sum N e^{\beta \mu N} Z_N)^2}{\Xi^2} = \\ &= \beta (\overline{N}^2 - \overline{N}^2) = \beta \overline{(N - \overline{N})^2}. \end{aligned}$$

2. В классической статистике, согласно (1.99), имеем

$$\overline{N} = e^{\beta \mu} f,$$

и поэтому

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \overline{N} = \beta e^{\beta \mu} f = \beta \overline{N}.$$

Таким образом, пользуясь результатом п. 1, получаем

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N}.$$

3. В случае квантовой статистики имеем

$$Pr(n_\tau) = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_\tau)n_\tau}}{\sum e^{\beta(\mu - \epsilon_\sigma)n_\sigma}}$$

[см. соотношение (7) в решении примера (12)]. Таким образом, если записать $\xi_{\tau} = \sum_{n_{\tau}} \exp \{ \beta (\mu - e_{\tau}) n_{\tau} \}$, то, как и в п. 1, получаем соотношение

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \bar{n}_{\tau} = \beta \overline{(n_{\tau} - \bar{n}_{\tau})^2},$$

где

$$\bar{n}_{\tau} = \frac{\sum n_{\tau} e^{\beta(\mu - e_{\tau}) n_{\tau}}}{\xi_{\tau}} \quad \text{и} \quad \bar{n}_{\tau}^2 = \frac{\sum n_{\tau}^2 e^{\beta(\mu - e_{\tau}) n_{\tau}}}{\xi_{\tau}}.$$

Используя (1.90) и (1.91), находим

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{e^{\beta(e_{\tau} - \mu)} \mp 1} = \beta \frac{e^{\beta(e_{\tau} - \mu)}}{(e^{\beta(e_{\tau} - \mu)} \mp 1)^2} = \beta \bar{n}_{\tau} (1 \pm \bar{n}_{\tau}).$$

Итак, мы получили искомое соотношение.

34. Когда параметр x изменяется и становится равным $x + dx$, изменение числа состояний $\Omega_0(E, x)$ равно

$$d\Omega_0 = \Omega_0(E + dE, x + dx) - \Omega_0(E, x) = \left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial E} \right)_x dE + \left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial x} \right)_E dx. \quad (1)$$

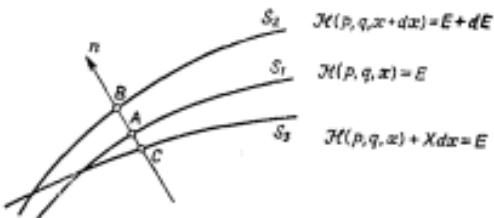
Первый член представляет собой изменение Ω_0 , связанное со сдвигом поверхности постоянной энергии от $\mathcal{H}(x) = E$ к $\mathcal{H}(x) = E + dE$ в результате изменения энергии в рассматриваемом процессе, а второй член обусловлен сдвигом поверхности $\mathcal{H}(x) = E$ к $\mathcal{H}(x + dx) = E$ в результате изменения параметра x . Если предположить, что x меняется на величину dx с постоянной скоростью за время от 0 до τ , то изменение энергии E в этом процессе равно

$$\begin{aligned} dE &= \int_0^{\tau} \frac{d\mathcal{H}}{dt} dt = \int_0^{\tau} \left\{ \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \dot{q} \right] + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \dot{x} \right\} dt = \\ &= \int_0^{\tau} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \dot{x} dt = \dot{x} \int_0^{\tau} X dt = \langle X \rangle_{\text{врем}} dx. \end{aligned} \quad (2)$$

[Величина в квадратных скобках во втором интеграле равна нулю согласно уравнениям движения (1.1).] Предполагая эргодичность системы, получаем

$$\begin{aligned} dE &= \langle X \rangle_{\text{врем}} dx = \langle X \rangle_{\text{фаз}} dx = \\ &= dx \int_{\mathcal{H}=E} \frac{X(p, q, x)}{|\text{grad } \mathcal{H}|} d\sigma \left\{ \int_{\mathcal{H}=E} \frac{d\sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}|} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Пусть n — нормаль в точке A к поверхности $\mathcal{H}(p, q, x) = E$, B — точка, в которой нормаль пересекает поверхность $\mathcal{H}(p, q, x + dx) = E + dE$, и C — точка, в которой она пересекает



Фиг. 30

поверхность $\mathcal{H}(p, q, x + dx) = \mathcal{H}(p, q, x) + X dx = E$; эти поверхности мы обозначим соответственно через S_1 , S_2 , S_3 (фиг. 30). Тогда, поскольку

$$\vec{AB} \cdot \text{grad } \mathcal{H} = dE,$$

$$\vec{AC} \cdot \text{grad } \mathcal{H} = -X dx,$$

объем, заключенный между поверхностями S_1 и S_2 , равный $(\partial \Omega_0 / \partial E) dE$, и объем, заключенный между S_1 и S_3 , равный $(\partial \Omega_0 / \partial x) dx$, определяются соответственно интегралами

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial E} dE = dE \int_{\mathcal{H}=E} \frac{d\sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}|}, \quad \frac{\partial \Omega_0}{\partial x} dx = -dx \int_{\mathcal{H}=E} \frac{X d\sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}|}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1), получаем

$$d\Omega_0 = dE \int_{\mathcal{H}=E} \frac{d\sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}|} - dx \int_{\mathcal{H}=E} \frac{X d\sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}|};$$

в силу соотношения (3) эта величина равна нулю.

35. Обозначая число частиц в состояниях $\pm \varepsilon_0$ соответственно через N_+ и N_- ($N_+ + N_- = N$), получаем

$$E = (N_+ - N_-) \varepsilon, \quad S = k \ln \Omega = \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

(см. пример 4). Записывая энтропию S с помощью формулы Стирлинга, имеем

$$S(E) = Nk \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) + \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) \right] \right\}. \quad (1)$$

Отсюда находим

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{e_0} \ln \frac{Ne_0 - E}{Ne_0 + E}. \quad (2)$$

Следовательно, для $E > 0$ имеем $T < 0$ ($\partial S / \partial E < 0$), т. е. система не является нормальной — она находится в состоянии с отрицательной температурой. Чтобы измерить температуру такой системы, приведем ее в контакт с идеальным газовым термометром, состоящим из n молекул. Обозначая энергию газа через E_g и число состояний через $\Omega_g(E_g)$, получаем

$$\Omega_g(E_g) \sim E_g^{3n/2} \quad (3)$$

(как было показано в примере 2). Когда установится новое состояние равновесия, наиболее вероятное распределение энергии можно найти из условия

$$\Omega(E') \Omega_g(E_0 - E') = \max, \\ E_0 = E' + E_g^0, \quad (4)$$

где E_g^0 — энергия, которую первоначально имел газовый термометр.

Далее, $\Omega(E')$ имеет острый максимум при $E' = 0$, в то время как $\Omega_g(E_0 - E')$ быстро уменьшается с ростом E' [см. (3)], и, следовательно, ее максимум лежит в области, где $E' < 0$, как показано на фиг. 31. Поскольку размеры газового термометра малы по сравнению с размерами спиновой системы ($n \ll N$), максимальное значение произведения числа состояний лежит вблизи $E' = 0$. Другими словами, если попытаться измерить отрицательную температуру системы с помощью небольшого термометра, то начальное состояние последнего сильно изменится и перейдет в состояние с $T = \infty$, т. е. термометр покажет $T = \infty$.

Действительно, исследуем условие (4). Оно означает, что температуры обеих систем одинаковы, а именно

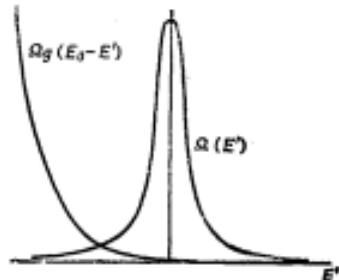
$$T(E') = T_g(E_0 - E'). \quad (5)$$

Следовательно, используя (2) и соотношение

$$kT_g = \frac{2}{3} \frac{E_g'}{n} = \frac{2}{3n} (E_0 - E'),$$

получаем

$$\frac{T_0}{kT'} = \ln \frac{Ne_0 - E'}{Ne_0 + E'} = \frac{3ne_0}{2(E_0 - E')}. \quad (6)$$



Фиг. 31

Это уравнение имеет решение $E' < 0$. Чтобы найти его, разложим логарифм, предполагая, что выполняется неравенство $|E'/Ne_0| \ll 1$:

$$\frac{-E'}{Ne_0} \approx \frac{3}{4} \frac{ne_0}{E_0 - E'} \approx \frac{3}{4} \frac{ne_0}{E_0}. \quad (7)$$

Вспоминая, что начальная энергия $E_0 = E' + E_g \sim E' = O(Ne_0)$, получаем $E'/Ne_0 = O(n/N)$, что практически равно нулю. Это означает, что почти вся избыточная энергия E ($\gg E_g$) перешла к газовому термометру. Следовательно, значение температуры, измеренное таким способом, зависит от размеров термометра.

36. Определим плотность $n(\mathbf{r})$ так, чтобы она обусловливала минимум свободной энергии Гельмгольца $U - TS$ при условии постоянства полного числа частиц. Так как

$$\delta U = e^2 \int \int \frac{n(r') dr'}{|r - r'|} \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + e \int \Phi_{\text{вн}} \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$T \delta S = - \int kT \ln n \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$\delta N = \int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

получаем следующее уравнение для n :

$$kT \ln n + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + e\Phi_{\text{вн}} - \mu = 0, \quad (1)$$

где мы ввели неопределенный множитель Лагранжа μ . Так как электростатический потенциал Φ определяется соотношением

$$\Phi = \Phi_{\text{вн}} + e \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr', \quad (2)$$

то из (1) получаем

$$n = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} (e\Phi - \mu) \right\}, \quad (3)$$

или, обозначая плотность частиц в точке $\Phi = 0$ через n_0 ,

$$n = n_0 e^{-e\Phi/kT}. \quad (4)$$

Подставляя (3) или (4) в (1), получаем уравнение для Φ . Если потенциал $\Phi_{\text{вн}}$ задан, то можно определить пространственное распределение частиц, решая это уравнение.

ЛИТЕРАТУРА¹⁾

1. Schiff L. I., Quantum Mechanics, New York, 1949. (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959.)
2. Maxwell J. C., Theory of Heat, London, 1897.
3. Boltzmann L., Über die Beziehungen zwischen dem II Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Wien Ber. 77 (1877), S. 373.
4. Boltzmann L., Vorlesungen über Gastheorie, Bd. 1, Leipzig, 1923. (Имеется перевод: Л. Болцманн, Лекции по теории газов, М., 1956.)
5. Planck M., Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig, 1923. (Имеется перевод: М. Планк, Теория теплового излучения, М.—Л., 1935.)
6. Хижин А. Я., Математические основания статистической механики, М., 1943.
7. Scuola Internazionale di Enrico Fermi, Corso XIV, «Ergodic Theories», New York, 1961.
- 8*. Гиббс Дж. Б., Основные принципы статистической механики, М.—Л., 1946.
- 9*. Давыдов А. С., Квантовая механика, М., 1963.
- 10*. Ландau Л. Д., Lifshitz E. M., Квантовая механика, М., 1963.
- 11*. Хижин А. Я., Труды Математ. ин-та АН СССР, т. 33, М., 1950.
- 12*. Тер Хаар Д., УФН, 59, вып. 4, 601 (1956); 60, вып. 1, 3 (1956).
- 13*. Леонович М. А., Статистическая физика, М.—Л., 1944.
- 14*. Хилл Т., Статистическая механика, ИЛ, 1960.
- 15*. Хуанг К., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.

¹⁾ Здесь и далее звездочками отмечена литература, добавленная редактором перевода.— Прим. ред.