

РЕШЕНИЯ

1. Из определения (2.1) статистической суммы получаем

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta E} E \Omega(E) dE = -\frac{Z'}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1)$$

$$\left(Z' = \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \right).$$

Дифференцируя обе части равенства по β , находим

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{Z''}{Z} + \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 = -\bar{E}^2 + \bar{E}^2 = -\overline{(E - \bar{E})^2}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} = -\frac{Z'''}{Z} + 3 \frac{Z'' Z'}{Z^2} - 2 \left(\frac{Z'}{Z} \right)^3 = \bar{E}^3 - 3\bar{E}^2 \bar{E} + 2\bar{E}^3 = \overline{(E - \bar{E})^3}. \quad (3)$$

Вместе с тем

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -kT^2 C_V,$$

$$\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (-kT^2 C_V) = k^2 \left\{ T^4 \frac{\partial C_V}{\partial T} + 2T^2 C_V \right\}.$$

Таким образом, приходим к соотношениям, указанным в задаче. В частности, для идеального газа, состоящего из N одноатомных молекул,

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k T, \quad C_V = \frac{3}{2} N k.$$

В соответствии с этим

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2 C_V}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N},$$

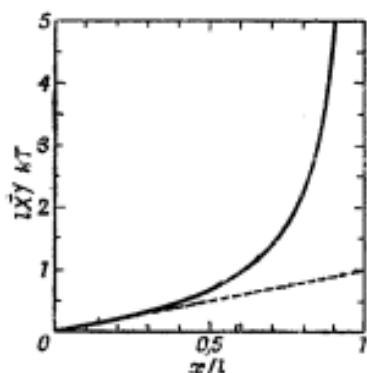
$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^3}}{\bar{E}^3} = \frac{2k^2 T^3 C_V}{\bar{E}^3} = \frac{8}{9N^2}.$$

2. При заданном расстоянии x между концами нити положение груза определяется азимутальным углом, отсчитываемым от оси, соединяющей концы нити. Груз расположен на расстоянии $r = \sqrt{x^2 - l^2}$ от оси. Канонический импульс $p_\phi = mr^2 d\phi/dt$. Если груз вращается с угловой скоростью $\omega = d\phi/dt$, то возникающее на концах нити натяжение, необходимое для уравновешивания центросторонней силы $mr\omega^2$, действующей на груз, равно

$$X = \frac{mr\omega^2}{4r/x} = \frac{x p_\phi^2}{4mr^4} = \frac{2x}{l^2 - x^2} \frac{p_\phi^2}{2mr^2}. \quad (1)$$

Так как момент инерции груза равен mr^2 , кинетическая энергия равна $p_\phi^2/(2mr^2)$, а ее среднее значение в соответствии с законом

о равномерном распределении энергии (см. пример 1) составляет $(1/2) kT$. Вычисляя по формуле (1) среднее значение напряжения на концах нити, получаем



Фиг. 47

$$\bar{X} = \frac{x}{l^2 - x^2} kT. \quad (2)$$

Эта зависимость представлена на фиг. 47.

другой способ решения

Гамильтониан \mathcal{H} системы равен $\mathcal{H} = p_\phi^2/(2mr^2) = 2p_\phi^2/m(l^2 - x^2)$. Следовательно, статистическая сумма $Z = \int \int \exp\{-\beta\mathcal{H}/kT\} \times d\Phi dp_\phi/h$ зависит от параметра x , т. е. $Z \sim (l^2 - x^2)^{1/2}$. Из соотношения $\bar{X} = -kT \partial \ln Z / \partial x$ сразу можно получить формулу (2).

3. Пусть ось z , направленная вертикально, совпадает с осью сосуда, имеющего форму цилиндра. Гамильтониан, связанный с поступательным движением, имеет вид (на одну частицу):

$$e_{\text{пост}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz, \quad (1)$$

где g — ускорение силы тяжести; p_x , p_y и p_z — импульсы, соответственно сопряженные координатам x , y и z . Статистическая сумма на одну частицу равна

$$Z_{\text{пост}} = \frac{1}{h^3} \int_0^\infty dx dy \int_0^\infty dz \int_{-\infty}^\infty dp_x dp_y dp_z e^{-e_{\text{пост}}/kT} = \\ = \frac{\sigma}{h^3} \int_0^\infty e^{-zm g/kT} dz (2\pi m k T)^{3/2} = \sigma \frac{kT}{mg} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2)$$

($z=0$ на дне сосуда, σ — площадь сечения сосуда). Следовательно, статистическая сумма и свободная энергия Гельмгольца для N частиц равны

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{\text{пост}})^N = \frac{1}{N!} \left(\sigma \frac{kT}{mg} \right)^N \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2}, \quad (3)$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{\sigma k T e}{Nmg} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (4)$$

(Последняя величина равна свободной энергии идеального газа в цилиндрическом сосуде с площадью сечения σ и высотой kT/mg в отсутствие гравитационного поля.) Для энергии E и теплоемкости C_V получаем соответственно

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{5}{2} NkT, \quad C_V = \frac{5}{2} Nk.$$

Последняя величина больше теплоемкости $C_V = (3/2) Nk$ идеального газа при постоянном объеме, так как с повышением температуры молекулы поднимаются вверх, увеличивая потенциальную энергию.

4. Газ находится в состоянии теплового равновесия относительно системы координат, вращающейся с угловой скоростью ω . Для простоты не будем рассматривать внутреннюю структуру молекул газа. Введем координаты центра масс молекулы газа во вращающейся системе координат x_j, y_j, z_j ; сопряженные им импульсы обозначим через p_{xj}, p_{yj}, p_{zj} . Гамильтониан во вращающейся системе координат равен

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2}{2m} + \phi(x_j, y_j, z_j) \right\} - \omega \sum_{j=1}^N (x_j p_{yj} - y_j p_{xj}); \quad (1)$$

здесь N — полное число молекул, m — масса молекулы и ϕ — потенциал, обусловленный стенками сосуда:

$$\phi(x, y, z) = \begin{cases} 0 & (x^2 + y^2 \leq R^2, 0 \leq z \leq L), \\ +\infty & \text{в других случаях,} \end{cases} \quad (2)$$

где ось z выбрана вдоль оси цилиндра. Выполнение суммирования во втором члене в правой части равенства (1), получаем z -компоненту полного момента количества движения молекул газа. Плотность молекул газа в точке с координатами x, y, z , или r, φ, z в цилиндрической системе координат определяется формулой

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z) &= m \sum_{j=1}^N \delta(x - x_j) \delta(y - y_j) \delta(z - z_j) = \\ &= m \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j) \delta(\varphi - \varphi_j) \frac{1}{r} \delta(z - z_j). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь δ — дельта-функция Дирака. Чтобы получить искомое распределение плотности, усредним (3) по каноническому распределению (1.70а) с гамильтонианом (1). Сначала вычислим стати-

статическую сумму (1.71а):

$$\begin{aligned} Z = & \frac{1}{N!h^3} \prod_{j=1}^N \int_0^L dz_j \int_0^R r_j dr_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{xj} dp_{yj} dp_{zj} \times \\ & \times \exp \left\{ -\frac{p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2}{2mkT} + \frac{\omega}{kT} (x_j p_{yj} - y_j p_{xj}) \right\} = \\ = & \frac{1}{N!} \left[\int_0^L dz \int_0^R r dr \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right) \right]^N = \\ = & \frac{1}{N!} \left\{ \pi R^2 L \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2kT}{m\omega^2 R^2} \left[\exp \left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right] \right\}^N. \quad (4) \end{aligned}$$

При вычислении среднего значения плотности (3) интеграл по импульсам остается прежним. Следовательно,

$$\begin{aligned} \bar{\rho} = & \frac{1}{ZN!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \prod_{j=1}^N \int_0^L dz_j \int_0^R r_j dr_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \exp \left(\frac{m\omega^2 r_j^2}{2kT} \right) \times \\ & \times \sum_{j=1}^N m \frac{\delta(r - r_j)}{r_j} \delta(\varphi - \varphi_j) \delta(z - z_j) = \\ = & \frac{1}{ZN!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Nm \exp \left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) \times \\ & \times \left\{ \pi R^2 L \frac{2kT}{m\omega^2 R^2} \left[\exp \left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right] \right\}^{N-1}. \quad (5) \end{aligned}$$

Здесь $\bar{\rho} = 0$, если точка (r, φ, z) лежит вне цилиндра. Подставляя (4) в (5), получаем

$$\overline{\rho(x, y, z)} = \frac{Nm}{\pi R^2 L} \frac{\exp[(m\omega^2/2kT)(x^2 + y^2)]}{(2kT/m\omega^2 R^2) \{ \exp(m\omega^2 R^2/2kT) - 1 \}} \quad (x^2 + y^2 \leq R^2, \quad 0 \leq z \leq L). \quad (6)$$

З а м е ч а н и е. Отметим, что функция $-(1/2)m\omega^2(x^2 + y^2)$ в формулах (4) и (6) — потенциальная энергия центробежной силы. При классическом рассмотрении силы Кориолиса не влияют на статистические свойства.

5. В этой задаче используются результаты, полученные в примере 1. Запишем энергию e как функцию импульса. Тогда

$$e = c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + (mc)^2}. \quad (1)$$

Следовательно, $\partial e / \partial p_i = c^2 p_i / e$. Заменяя $\delta \mathcal{E}$ на e в соотношении (1) примера 1, получаем

$$\overline{p_i \frac{\partial e}{\partial p_j}} = \frac{c^2 p_i p_j}{e} = \delta_{ij} kT. \quad (2)$$

Выразим p_i через v и v_i ; тогда

$$\left(\frac{\overline{mv_i v_j}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \right) = \delta_{ij} kT. \quad (3)$$

К искомому соотношению мы приходим, положив $i = j$.

6. Из соотношений

$$\overline{q_i \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_j}} = kT \delta_{ij}, \quad X_j = -\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial q_j},$$

доказанных в примере 1, очевидно, следует

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = -3NkT. \quad (1)$$

Предполагается, что условия, необходимые для обращения в нуль члена, проинтегрированного по частям, выполнены.

Чтобы доказать второе соотношение, заметим, что X_j состоит из двух частей: первая определяется потенциалом межмолекулярного взаимодействия U , а вторая связана с потенциалом, обусловленным стенками сосуда. Обозначим последнюю через F_j :

$$X_j = -\frac{\partial U}{\partial q_j} + F_j; \quad (2)$$

F_j — компонента силы, действующей со стороны стенки на молекулу в направлении q_j . Она имеет заметную величину только в том случае, когда молекула с координатой q_j находится вблизи стенки. Будем описывать положение молекул в пространстве N векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, а не координатами q_1, q_2, \dots, q_{3N} . Соответственно вместо F_1, F_2, \dots, F_{3N} будем использовать векторы $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots, \mathbf{F}_N$. При этом изменении обозначений получим

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j F_j} = \sum_{s=1}^N \overline{\mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s}. \quad (3)$$

Если вектор \mathbf{r}_s попадает на поверхность стенки, то $-\mathbf{F}_s$ определяет силу, с которой молекула s действует на стенку. Просуммировав и усреднив эти силы, мы получим давление, которое оказывает газ на поверхность стенки. Следовательно, получаем

$$\sum_{s=1}^N \overline{\mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} = \iint \mathbf{r} \cdot (-p \mathbf{n}) d\sigma = -p \iiint \operatorname{div} \mathbf{r} dV = -3pV \quad (4)$$

(ср. со вторым способом решения примера 1 в гл. 1). Итак, подставляя (1) и (4) в соотношение

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = \sum_{s=1}^N \overline{\mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} - \sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}},$$

получаем искомую теорему вириала.

другой способ решения

См. гл. 3, указание к задаче 13 и ее решение.

7. В стационарном случае число мод электромагнитных колебаний (с угловой частотой, лежащей в интервале от ω до $\omega + d\omega$) в сосуде с объемом V , согласно соотношению (1) в решении примера 4, равно

$$Vg(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} d\omega.$$

Рассматривая всю область частот, можно вычислить свободную энергию $F(V, T)$ тем же способом, как и в решении примера 3, т. е.

$$F(V, T) = -kT \ln Z = kT \int_0^\infty \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \cdot \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right),$$

где Z — статистическая сумма. Следовательно, получаем

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -kT \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right).$$

Интегрируя по частям, находим

$$\begin{aligned} p &= -kT \frac{\omega^3}{3\pi^2 c^3} \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \Big|_0^\infty + kT \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{3\pi^2 c^3} \frac{\hbar}{2kT} \operatorname{csh} \frac{\hbar\omega}{2kT} = \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \left\{ \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right\} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \varepsilon(\omega, T) = \frac{1}{3} u. \end{aligned}$$

Здесь $\varepsilon(\omega, T)$ — средняя энергия одного осциллятора с частотой ω и, следовательно, u — полная энергия излучения в единице объема.

другой способ решения

Это же соотношение можно просто получить, воспользовавшись формулой $p = -(\partial U / \partial V)_S$ (см. гл. 1, задача 12). Частота и волновое число электромагнитной волны связаны соотношением $\omega = cq$. Для данного нормального колебания $(q_x, q_y, q_z) = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ (n_x, n_y и n_z — целые числа) q пропорционально L^{-1} . При адиабатическом изменении объема V частота ω каждого колебания изменяется пропорционально L^{-1} . Следовательно, для каждого колебания

$$\varepsilon \sim \hbar\omega \sim L^{-1} \sim V^{-1/3}.$$

Поэтому

$$\frac{\partial \sigma}{\partial V} = -\frac{1}{3} \frac{\sigma}{V},$$

и, таким образом,

$$P = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u.$$

8. Обозначим полную энергию, излучаемую в единицу времени элементом поверхности dS черного тела при температуре T , через $J dS$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} J &= \int_0^{\infty} d\omega \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} J(\omega, T, \theta) \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \frac{1}{2} c \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{4} c \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega. \end{aligned} \quad (1)$$

Используя вычисления, выполненные при выводе формулы (9) в решении примера 4, получаем

$$J = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 h^3} = 5,672 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-4}. \quad (2)$$

Постоянная σ известна под названием *постоянной Стефана — Больцмана*.

Поскольку площадь поверхности куба с длиной ребра 1 см составляет 6 см^2 , энергия, излучаемая в единицу времени черным телом при температуре T в окружающее пространство, равна

$$W(T) = 6 \cdot 5,672 \cdot 10^{-6} T^4 = 3,403 \cdot 10^{-4} T^4 \text{ эрг} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (3)$$

Это количество энергии полностью поглощается окружающими стенками, которые в свою очередь испускают тепловое излучение как черное тело при 300° К . Тепловое излучение, испускаемое стенками, частично поглощается черным телом, находящимся внутри сосуда. Поглощаемая им энергия равна энергии, которую это черное тело испускало бы, если бы его температура была 300° К . Это очевидно из условия теплового равновесия. Следовательно, суммарная энергия, теряемая черным телом внутри сосуда за единицу времени, составляет

$$W(T) - W(300^\circ \text{ К}) = 3,403 \cdot 10^{-4} (T^4 - 300^4) \text{ эрг} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (4)$$

Чтобы поддерживать температуру черного тела постоянной и равной T , необходимо сообщать ему это количество энергии. Полагая $T = 500, 800$ и 1000° К , получаем следующие результаты:

$$W(500^\circ \text{ К}) - W(300^\circ \text{ К}) = 3,40 \cdot 10^{-4} \cdot (500^4 - 300^4) = 1,850 \text{ эт},$$

$$W(800^\circ \text{ К}) - W(300^\circ \text{ К}) = 3,40 \cdot 10^{-4} \cdot (800^4 - 300^4) = 13,64 \text{ эт},$$

$$W(1000^\circ \text{ К}) - W(300^\circ \text{ К}) = 3,40 \cdot 10^{-4} \cdot (1000^4 - 300^4) = 33,8 \text{ эт}.$$

ОТСТУПЛЕНИЕ §

Отрицательная температура. Откуда вытекает требование, что температура должна быть положительной? Если температура T отрицательна, то функция канонического распределения стремится к бесконечности при $E \rightarrow \infty$, что, очевидно, совершенно абсурдно. Физические системы в реальном мире устроены так, что температура имеет положительные значения. Термодинамика, действительно, основывается на этом факте. Логическое построение статистической механики на основе теории вероятности носит общий характер, но оно приводит к термодинамике только в том случае, если рассматриваются нормальные системы в смысле, упомянутом в гл. 1, § 6.

Отвлекаясь от реальности, можно представить себе системы, не являющиеся нормальными. Система может не быть нормальной, если ее энергетические уровни E ограничены как сверху, так и снизу. Примером такой системы является спиновая система, рассмотренная в гл. 1 (пример 4 и задача 35). Однако реальные физические системы состоят из некоторого числа частиц, участвующих в поступательном или колебательном движении, т. е. обладающих кинетической энергией. В результате этого энергия E такой системы не имеет верхней границы, но обязательно имеет нижнюю границу. Например, электрон в атоме водорода имеет потенциальную энергию $-e^2/r$, но он никогда не может находиться в покое в начале координат $r = 0$. Это связано, конечно, с квантовомеханическим соотношением неопределенности $\Delta r \Delta p \gg \hbar$. Действительно, при $r = 0$ мы имели бы $\Delta p = \infty$ и, следовательно, кинетическая энергия стала бы бесконечной. Это утверждение можно сформулировать в совершенно общем виде, а именно в силу принципа неопределенности любая реальная система должна обладать низшим значением энергии. Говоря более строго, это следует из природы потенциала взаимодействия между частицами. Но, по-видимому, в реальном мире не существует таких взаимодействий, которые приводили бы к противоречию с утверждением о существовании низшего уровня энергии.

Поэтому следует принять, что справедливость законов термодинамики неявным образом покоятся на особенностях микроскопического строения материи и на законах квантовой механики, которые управляют микроскопическим миром.

Таким образом, система, находящаяся в равновесном состоянии, никогда не может иметь отрицательной температуры. Однако ее можно создать в некоторых неравновесных процессах. Предположим, что спины ориентированы магнитным полем, а затем направление поля быстро меняется. Если спины не успевают следовать за изменением магнитного поля, то при новом направлении поля число спинов на более высоких зеемановских уровнях будет больше, чем число спинов на более низких уровнях. Если это распределение является каноническим, то температура должна быть отрицательной. Следовательно, изменение направления магнитного поля переводит спиновую систему в состояние с отрицательной температурой. Другим степеням свободы системы должна соответствовать прежняя положительная температура. Если спиновая система не взаимодействует с другими степенями свободы, то она остается в состоянии с отрицательной температурой. В действительности между ними всегда существует некоторое взаимодействие, и результате чего спиновая система переходит в новое равновесное состояние, а температура в конце концов принимает положительное значение. Более удобно температуру характеризовать обратной величиной $1/T$. Тогда при непрерывном возрастании обратных отрицательных температур они переходят в положительные тем-

пературы. В этом смысле отрицательные температуры «горячие», положительных.

Парсэлл и Пауд [10] (см. также [11]) экспериментально получили состояния с отрицательной температурой для ядерных спинов в LiF. В последние годы понятие отрицательной температуры стало более популярным, в особенности в связи с созданием мазеров¹⁾.

9. Рассмотрим единичный объем. Его энергия в магнитном поле H равна

$$E = -MH = -g\mu_B H \sum_{i=1}^n m_i. \quad (1)$$

Здесь m_i — магнитное квантовое число i -й частицы и M — полный магнитный момент единицы объема. Статистическая сумма определяется выражением

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m_1=-J}^J \cdots \sum_{m_n=-J}^J \exp(\beta M H) = \\ &= \prod_{j=1}^n \left\{ \sum_{m_j=-J}^J \exp(\beta g \mu_B H m_j) \right\} = \\ &= \left\{ \frac{\operatorname{sh}\left(\beta g \mu_B H \frac{2J+1}{2}\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B H\right)} \right\}^n, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\beta = 1/kT$ и использовано соотношение

$$\sum_{k=-n}^n x^k = x^{-n} \sum_{l=0}^{2n} x^l = \frac{(x^{2n+1}-1)}{x^n(x-1)} = \frac{x^{n+1/2}-x^{-n-1/2}}{x^{1/2}-x^{-1/2}}.$$

Средняя намагниченность находится по формуле

$$\overline{M} = kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = ng\mu_B J B_J \left(\frac{g\mu_B J H}{kT} \right), \quad (3)$$

где функция

$$\begin{aligned} B_J(x) &= \frac{d}{dx} \ln \left\{ \frac{\operatorname{sh}[(2J+1)x/2J]}{\operatorname{sh}(x/2J)} \right\} = \\ &= \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth}\frac{x}{2J} \end{aligned} \quad (4)$$

называется функцией Бриллюэна. Так как при $x \ll 1$

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x,$$

¹⁾ Если система находится в состоянии с отрицательной температурой, то возможны усиление и генерация колебаний за счет индуцированного излучения. На этом принципе основана работа квантовых генераторов и усилителей; см. статьи [16, 17]. — Прим. ред.

получаем для $g\mu_B J H / (kT) \ll 1$

$$\bar{M} = n \frac{J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3kT} H, \quad \chi = \frac{\partial \bar{M}}{\partial H} = n \frac{J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3kT}. \quad (5)$$

Для $J = 1/2$ имеем $B_{1/2}(x) = \operatorname{th} x$. Следовательно, формула (5) принимает вид

$$\chi = \frac{n g^2 \mu_B^2}{4kT}. \quad (6)$$

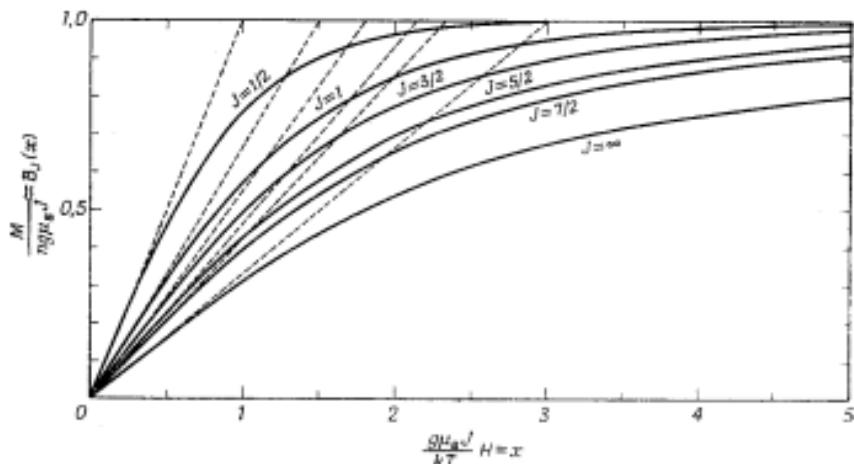
В пределе $J \rightarrow \infty$ и $g\mu_B J \rightarrow \mu_0$

$$B_\infty(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} = L(x). \quad (7)$$

Следовательно, формулы (3) и (5) дают

$$\bar{M} = n\mu_0 L\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right), \quad \chi = \frac{n\mu_0^2}{3kT}. \quad (8)$$

З а м е ч а н и е 1. Величина $\mu_B = e\hbar/2mc$ называется магнетоном Бора, а величина g — фактором Ланде. Для свободного электрона $g \approx 2$ и $J = 1/2$. В общем случае магнитные моменты



Ф и г. 48

в парамагнитных веществах можно связать со спином и орбитальным движением электронов. Предполагается, что J принимает целые или полуцелые значения. Фактор Ланде g имеет различную величину для разных веществ.

З а м е ч а н и е 2. Соотношение (5) выражает закон Кюри. График функции Бриллюэна приведен на фиг. 48.

З а м е ч а н и е 3. Здесь предполагается, что частицы могут занимать различные магнитные квантовые состояния независимо. Это справедливо в том случае, когда частицы расположены по отдельности (например, как отдельные ионы в кристалле) или когда они подчиняются статистике Больцмана (как в случае газообразного состояния). Для вырожденных газов это предположение оказывается неверным (ср. гл. 4, задача 7).

10. Состояние адсорбирующего центра, не занятого адсорбированной молекулой, обозначим индексом 0, а состояние центра, занятого молекулой с энергией ϵ_i , обозначим индексом i . Каждый из N_0 таких центров может находиться в любом состоянии 0, 1, 2, ... независимо от других. Вводя абсолютную активность λ , для большой статистической суммы получаем выражение

$$\Xi = \left[1 + \lambda \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\epsilon_i/kT} \right]^{N_0} = (1 + \lambda a)^{N_0}, \quad (1)$$

где

$$a = \sum e^{-\epsilon_i/kT}.$$

При данном $\lambda = \exp(\mu/kT)$ (μ — химический потенциал) среднее значение N определяется по формуле

$$N = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = N_0 \frac{\lambda a}{1 + \lambda a};$$

таким образом,

$$\lambda a = \frac{N}{N_0 - N}$$

и

$$\mu = kT \left[\ln \frac{N}{N_0 - N} - \ln a \right].$$

З а м е ч а н и е. Разлагая выражение (1) в ряд, получаем

$$\Xi = \sum_N \frac{N_0! a^N}{N! (N_0 - N)!} \lambda^N = \sum_N Z_N \lambda^N.$$

Следовательно,

$$Z_N = \frac{N_0!}{N! (N_0 - N)!} a^N.$$

Эту статистическую сумму можно вычислить непосредственно. После этого μ определяется по формуле

$$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N}.$$

11. Согласно классической статистике, статистическая сумма идеального газа, состоящего из N_g молекул, статистическая сумма каждой из которых равна $z_g(T, V)$, имеет вид

$$Z_g(T, V, N_g) = \frac{\{z_g(T, V)\}^{N_g}}{N_g!}.$$

В соответствии с этим, пользуясь формулой Стирлинга, найдем свободную энергию Гельмгольца газообразной фазы

$$F_g(T, V, N_g) = -kT \ln Z_g = -kTN_g \{\ln z_g(T, V) - \ln N_g + 1\}. \quad (1)$$

С другой стороны, статистическая сумма твердой фазы определяется соотношением $Z_s(T, N_s) = [z_s(T)]^{N_s}$. Следовательно, свободная энергия Гельмгольца твердой фазы равна

$$F_s(T, N_s) = -kT \ln Z_s = -kTN_s \ln z_s(T). \quad (2)$$

Наиболее вероятное распределение (N_g, N_s) , соответствующее тепловому равновесию, определяется из условия

$$F(T, V, N, N_g) = F_g(T, V, N_g) + F_s(T, N_s) = \min, \quad (3)$$

как и в решении примера 9 в гл. 1. Полное число атомов равно $N = N_g + N_s$, так как молекулы газа одноатомны. Это число постоянно. Таким образом, из (1) — (3) получаем

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_g} \right)_{T, V, N} = -kT \left\{ \ln \frac{z_g(T, V)}{N_g} - \ln z_s(T) \right\}.$$

Таким образом,

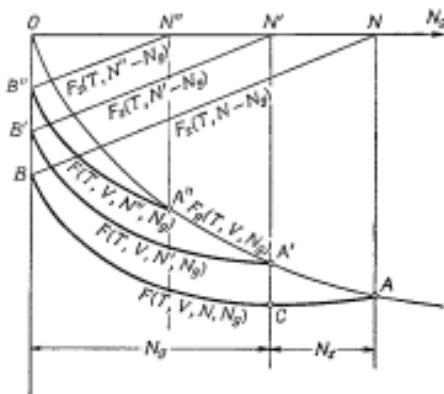
$$N_g = \frac{z_g(T, V)}{z_s(T)}. \quad (4)$$

При данной температуре T свободная энергия F_s пропорциональна $N_s = N - N_g$, как видно из формулы (2). Следовательно, зависимость F_s от N_g изображается прямой линией (фиг. 49). Наклон ее определяется функцией $z_s(T)$, которая постоянна при фиксированной температуре. При $N_g = N$ функция F_s обращается в нуль. Эта точка перемещается с изменением N даже при фиксированной температуре T . Так как для обычных газов при комнатной температуре $z_g(T, V)/V$ имеет величину порядка 10^{25} , то $z_g(T, V)/N_g \gg 1$.

Согласно соотношению (4), наклон кривой F_g уменьшается с ростом N_g . Форма кривой определяется функцией $z_g(T, V)$, т. е. зависит как от T , так и от V . Свободная энергия F всей системы в соответствии с (3) равна сумме F_s и F_g . Кривая зависимости функции F от N при $N_g = 0$ совпадает с кривой для F_s , а при $N_g = N$ — с кривой для F_g . На фиг. 49 изображен общий характер поведения функций F_s , F_g и F для полного числа атомов,

равного N , N' или N'' . Наклон кривой F_g уменьшается с ростом N_g и поэтому для достаточно больших $N_g = N$ становится меньше наклона кривой F_s . Следовательно, кривая AB , соответствующая функции F , имеет минимум в точке C при значении N_g , определяемом формулой (4).

Когда полное число атомов достаточно мало, например равно N'' , график функции F_g имеет крутой наклон. Действительно, при $N_g \leq N''$ наклон его всегда больше наклона кривой F_s . В этом случае кривая F не имеет минимума. Поскольку F имеет



Фиг. 49

наименьшее значение при $N_g = N''$, то соответствующее состояние является состоянием теплового равновесия системы. Другими словами, так как число атомов в сосуде мало, в объеме V при данной температуре T существует только газообразная фаза.

В точке A' наклон кривой F_g равен наклону кривой F_s (взятому с противоположным знаком). Число атомов, соответствующее этой точке, обозначено через N' . При $N \geq N'$ на кривой появляется минимум ($N_g \ll N$) и возникает твердая фаза. Согласно (4), условие возникновения твердой фазы имеет вид

$$N > \frac{z_g(T, V)}{z_s(T)}. \quad (5)$$

После возникновения твердой фазы увеличение числа частиц N приводит только к возрастанию N_s (увеличивается объем твердого тела), число N_g сохраняет постоянное значение, определяемое формулой (4).

З а м е ч а н и е. Вероятность того, что среди полного числа N атомов N' атомов находится в газообразной фазе и $N - N'$ атомов —

в твердой фазе, определяется выражением

$$Z_g(T, V, N') Z_s(T, N - N') = \frac{1}{N!} z_g^{N'} z_s^{N-N'} = z_s^N \left(\frac{z_g}{z_s} \right)^{N'} \frac{1}{N'!}.$$

Оно пропорционально $A^{N'}/N'!$ ($A = z_g/z_s$). Максимум этой функции определяется условием (3), а формула (4) дает соответствующее значение N' или N_g . Если $N < N_g$, максимум не может быть реализован. Наибольшему значению вероятности соответствует значение $N' = N$ (все молекулы находятся в газообразной фазе).

12. По предположению, статистическая сумма для твердого тела, состоящего из N_s атомов, имеет вид

$$Z_s = e^{N_s \Phi/kT} \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right\}^{-3N_s} = \left\{ \frac{e^{\Phi/kT}}{\left[2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right]^3} \right\}^{N_s}. \quad (1)$$

(Положение атома в твердом теле устойчиво, так как его энергия меньше энергии свободного атома на величину Φ .) С другой стороны, статистическая сумма для газа равна

$$Z_g = \frac{1}{N_g!} \left(\frac{2\pi m kT}{\hbar^2} \right)^{3N_g/2} V^{N_g}.$$

Следовательно, как и в предыдущей задаче, из условия $Z_s(N_s) Z_g(N_g) = \text{max}$ при $N_s + N_g = \text{const}$ (или из условия того, что полная свободная энергия имеет минимум) получаем

$$N_g = \left(\frac{2\pi m kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \frac{e^{\Phi/kT}}{\left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right]^3}.$$

Подставляя это значение в формулу $p = N_g kT/V$, находим давление пара

$$p = kT \left(\frac{2\pi m kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^3 e^{-\Phi/kT}.$$

13. Если N_α одномерных элементов молекулы в форме цепочки находятся в состоянии α и $N_\beta = (N - N_\alpha)$ элементов в состоянии β , то энергия и длина молекулы соответственно равны

$$E(N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha E_\alpha + N_\beta E_\beta, \quad L(N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha a + N_\beta b. \quad (1)$$

Согласно соотношению (1.76), в каноническом ансамбле вероятность обнаружения молекулы в одном из состояний, характеризуемых числами N_α и N_β , при заданном напряжении X имеет вид

$$P(N_\alpha, N_\beta) = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E(N_\alpha, N_\beta) - X \cdot L(N_\alpha, N_\beta)] \right\} \frac{1}{Y(X, T)}. \quad (2)$$

Число состояний, имеющих одни и те же значения N_α и N_β , равно $N!/N_\alpha! N_\beta!$, т. е. числу способов, при помощи которых состояния α и β могут быть распределены среди N одномерных элементов. В соответствии с этим статистическая сумма Y определяется формулой

$$Y = \sum_{N_\alpha=0}^N \frac{N!}{N_\alpha! N_\beta!} \exp \left[-\frac{E(N_\alpha, N_\beta) - X \cdot L(N_\alpha, N_\beta)}{kT} \right] = \\ = \left[\exp \left(\frac{Xa - E_\alpha}{kT} \right) + \exp \left(\frac{Xb - E_\beta}{kT} \right) \right]^N. \quad (3)$$

Поэтому среднее значение длины молекулы L равно

$$\bar{L} = kT \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial X} \right)_{T, N} = \\ = N \frac{a \exp \{(Xa - E_\alpha)/kT\} + b \exp \{(Xb - E_\beta)/kT\}}{\exp \{(Xa - E_\alpha)/kT\} + \exp \{(Xb - E_\beta)/kT\}}. \quad (4)$$

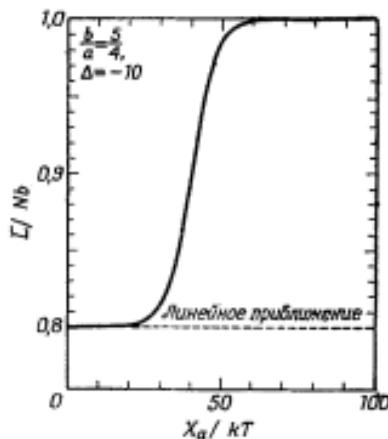
Это выражение определяет зависимость длины молекулы от натяжения (фиг. 50). В частности, если натяжение слабое (Xa или Xb достаточно мало по сравнению с kT), то получаем, пренебрегая членами, содержащими более высокие степени X ,

$$\bar{L} \approx \frac{a + be^\Delta}{1 + e^\Delta} + \frac{X}{kT} \left\{ \frac{a^2 + b^2 e^{2\Delta}}{1 + e^\Delta} - \left(\frac{a + be^\Delta}{1 + e^\Delta} \right)^2 \right\}. \quad (5)$$

Здесь $\Delta = (E_\alpha - E_\beta)/kT$.

Замечание 1. Рассмотренная в этой задаче молекула в виде цепочки представляет собой упрощенную модель молекулы кератина, входящего в состав шерсти. Предполагается, что эластичность шерсти объясняется характером поведения этой молекулы.

Замечание 2. Можно считать, что энергия одномерного элемента равна $E_\alpha - Xa$ или $E_\beta - Xb$ в зависимости от того, находится элемент в состоянии α или β . Рассуждая таким образом, можно сразу же написать последнее выражение в формуле (3) для статистической суммы N независимых элементов. При этом не возникает необходимости подсчитывать число состояний



Фиг. 50

$N!/N_\alpha! N_\beta!$. Возможность такого простого вывода является преимуществом обобщенного канонического распределения. Читателям рекомендуется поближе познакомиться с этим способом рассуждений.

14. Из приведенного дифференциального уравнения следует, что $\ln Z$ является экстенсивной величиной. Если имеется совокупность x тождественных систем при температуре T , то статистическая сумма этой системы будет равна статистической сумме отдельной системы, возведенной в степень x при условии, что отдельные системы почти не зависят друг от друга. Так как число частиц в совокупной системе есть xN , а объем ее равен xV , то

$$Z(xN, xV, T) = [Z(N, V, T)]^x. \quad (1)$$

Логарифмируя обе части равенства и беря частную производную по x , получаем

$$\left\{ N \frac{\partial}{\partial(xN)} + V \frac{\partial}{\partial(xV)} \right\} \ln Z(xN, xV, T) = \ln Z(N, V, T).$$

Искомое уравнение можно получить, если в левой части равенства x положить равным 1.

Замечание. Так как $F = -kT \ln Z$ — свободная энергия Гельмгольца, то давление p и химический потенциал μ определяются соответственно формулами $p = -(\partial F / \partial V)_{N, T}$ и $\mu = -(\partial F / \partial N)_{V, T}$. С другой стороны, так как свободная энергия Гиббса $F + pV$ для однокомпонентной системы равна $N\mu$, справедливо следующее соотношение:

$$F - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} V = N \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T}, \quad (2)$$

откуда и получаем искомое дифференциальное уравнение.

15. Обозначим статистические суммы для фаз I и II, состоящих соответственно из N'_A и N''_A частиц сорта A , N'_B и N''_B частиц сорта B и т. д., через $Z_I(N'_A, N'_B, \dots)$ и $Z_{II}(N''_A, N''_B, \dots)$. Тогда наиболее вероятное распределение при

$$N'_A + N''_A = N_A = \text{const}, \quad N'_B + N''_B = N_B = \text{const}, \dots,$$

определяется из условия максимума произведения $Z_I(N'_A, \dots) \times Z_{II}(N''_A, \dots)$ или из условий

$$\delta \ln (Z_I Z_{II}) = \frac{\partial \ln Z_I}{\partial N'_A} \delta N'_A + \frac{\partial \ln Z_{II}}{\partial N''_A} \delta N''_A = 0, \quad \delta N'_A + \delta N''_A = 0.$$

Они сводятся к условию

$$\frac{\partial \ln Z_I}{\partial N'_A} = \frac{\partial \ln Z_{II}}{\partial N''_A}, \dots. \quad (1)$$

Вместе с тем, поскольку большие статистические суммы $\Xi_I(\lambda_A, \dots)$, $\Xi_{II}(\lambda_A, \dots)$ и статистические суммы Z_1 , Z_{II} связаны соотношением (2.27), условие (1) есть не что иное, как равенство $\lambda'_A = \lambda''_A = \lambda_A, \dots$. Так как, кроме того, соотношение (2.26) выполняется для каждой фазы, получаем

$$N'_A : N''_A = \lambda_A \frac{\partial \ln \Xi_I}{\partial \lambda_A} : \lambda_A \frac{\partial \ln \Xi_{II}}{\partial \lambda_A} = \frac{\partial \ln \Xi_I}{\partial \lambda_A} : \frac{\partial \ln \Xi_{II}}{\partial \lambda_A}.$$

16. Часть статистической суммы осциллятора, определяемая потенциальной энергией $V(q)$, равна

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{V(q)}{kT} \right] dq = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{cq^2}{kT} \right) \exp \left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT} \right) dq. \quad (1)$$

Так как коэффициенты g и f малы, значение интеграла в основном определяется первой экспоненциальной функцией, которая существенно отлична от нуля лишь в области $q^2 \ll kT/c$. В этой области $g \| q \|^3/kT \ll g \sqrt{kT}/(2c)^{3/2} \ll 1$ и $f \| q \|^4/kT \ll f kT/(2c)^2 \ll 1$. Следовательно, вторую экспоненциальную функцию в соотношении (1) можно разложить в ряд; в результате получаем

$$\begin{aligned} z &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{cq^2}{kT} \right) \left\{ 1 + \frac{gq^3 + fq^4}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT} \right)^2 + \dots \right\} dq = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{cq^2}{kT} \right) \left\{ 1 + \frac{fq^4}{kT} + \frac{1}{2} \frac{g^2 q^6}{(kT)^2} + \dots \right\} dq = \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{f}{kT} \left(\frac{kT}{c} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{15}{8} \frac{g^2}{(kT)^2} \left(\frac{kT}{c} \right)^3 + \dots \right\} = \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{fkT}{c^2} + \frac{15}{16} \frac{g^2 kT}{c^3} + \dots \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Вклад этой части во внутреннюю энергию на один осциллятор равен

$$\begin{aligned} u &= kT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = kT^2 \frac{d}{dT} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{\pi kT}{c} + \right. \\ &\quad \left. + \ln \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4} \frac{g^2}{c^3} \right) kT + \dots \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{2} kT + kT^2 \frac{d}{dT} \left\{ \frac{3}{4} \left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4} \frac{g^2}{c^3} \right) kT + \dots \right\} = \\ &= \frac{1}{2} kT + \frac{3}{4} \left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4} \frac{g^2}{c^3} \right) (kT)^2 + \dots . \end{aligned} \quad (3)$$

Следовательно, вклад в теплоемкость на один осциллятор определяется величиной

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{k}{2} + \frac{3}{2} k \left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4} \frac{g^2}{c^3} \right) kT + \dots . \quad (4)$$

Как в формуле (3), так и (4) первый член определяет значение соответствующей функции для гармонического осциллятора, второй же член связан с учетом ангармоничности.

Среднее значение q не равно нулю, так как $V(q)$ не является четной функцией q :

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{\infty} q \exp \left[-\frac{V(q)}{kT} \right] dq = \\ &= \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{cq^2}{kT} \right) q \left\{ 1 + \frac{gq^2 + f}{kT} + \frac{1}{2} \frac{g^2 q^4}{(kT)^2} + \dots \right\} dq = \\ &= \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{cq^2}{kT} \right) \left(\frac{gq^4}{kT} + \dots \right) dq = \\ &= \frac{1}{z} \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left(\frac{3}{4} \frac{gkT}{c^2} + \dots \right) = \frac{3}{4} \frac{gkT}{c^2} + \dots . \end{aligned} \quad (5)$$

Мы видим, что между \bar{q} и T существует пропорциональная зависимость; таким образом, равновесное положение осциллятора смещается, как и должно быть при тепловом расширении.

17. Последовательно перенумеруем все элементы цепочки, начиная с конца, числами 1, ..., N . Состояние i -го элемента определяется его направлением — углами θ_i и φ_i . (Линия, соединяющая два конца молекулы, выбрана в качестве оси полярной системы координат.) При заданной форме молекулы число микроскопических состояний всей молекулы пропорционально произведению

$$\prod_{i=1}^N d\omega_i,$$

где $d\omega_i = \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i$ — элемент телесного угла. Статистическая сумма для канонического распределения с фиксированным значением напряжения X равна

$$Y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{BX^l} dl \int_{l < \sum a \cos \theta_i < l + dl} \dots d\omega_1 \dots d\omega_N. \quad (1)$$

Второй интеграл определяет число микроскопических состояний, соответствующее бесконечно малому изменению dl длины l . Проводя интегрирование по l в выбранном нами каноническом $T - X$ -распределении, получаем

$$\begin{aligned} Y &= \int \dots \int \exp \left[\beta X \sum a \cos \theta_i \right] d\omega_1 \dots d\omega_N = \\ &= \prod_{i=1}^N \int \exp \left[\beta X a \cos \theta_i \right] d\omega_i = \left\{ \int \int \exp [\beta X a \cos \theta] \sin \theta d\theta d\varphi \right\}^N = \\ &= \left[4\pi \frac{\sin(\beta X a)}{\beta X a} \right]^N \end{aligned} \quad (2)$$

[ср. с формулой (11) в решении примера 2]. Следовательно, натяжение X связано с l соотношением

$$\bar{l} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial X} = NkT \frac{\partial}{\partial X} \ln \left[\frac{\sin(Xa/kT)}{Xa/kT} \right] = NaL \left(\frac{Xa}{kT} \right). \quad (3)$$

Здесь $L(x)$ — функция Ланжевена [ср. формулу (4) в решении примера 2]. Эта зависимость графически представлена на фиг. 51.

З а м е ч а н и е 1. В этой задаче вычисляется вероятность распределения суммы N независимых векторов. Число микроскопических состояний $\Omega(l)$ при заданном l равно второму интегралу в формуле (1). Такой интеграл уже вычислялся в примере 6. [В $\Omega(M_z)$ производим замену $M_z \rightarrow l$ и $\mu \rightarrow a$.]

Так как

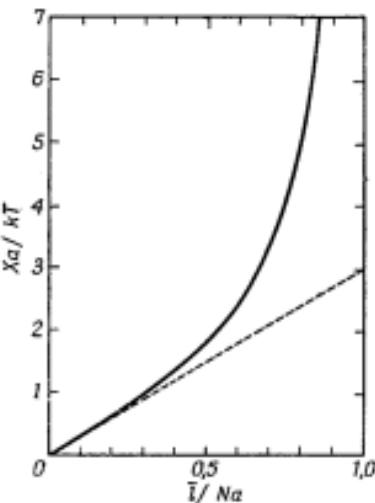
$$F(l) = -TS(l) = -kT \ln \Omega(l),$$

получаем

$$\frac{\partial F(l)}{\partial l} = X = -kT \frac{\partial \ln \Omega(l)}{\partial l}.$$

Если натяжение X вычислять по формулам, полученным в примере 6, то мы придем к тому же ответу (3). Этого и следовало ожидать. (Проследить соответствие между этой задачей и примером 2.)

З а м е ч а н и е 2. Рассмотренная в этой задаче система представляет собой идеализированную модель молекул в виде цепочек, которые образуют каучук (см. [12]).



Ф и г. 51

18. В среде с показателем преломления $n(v)$ волновой вектор q излучения определяется формулой

$$q = n(v) \frac{2\pi v}{c}. \quad (1)$$

Число мод в интервале волновых чисел от q до $q + dq$ для электромагнитных колебаний, заполняющих объем V в среде, равно $V q^2 dq / \pi^2$, как было уже вычислено в примерах 3 и 4. Переходя к распределению по частотам с помощью формулы (1), получаем

$$dq = \frac{2\pi}{c} \left\{ n(v) + v \frac{dn(v)}{dv} \right\} dv = \frac{2\pi n(v)}{c} \frac{d \ln \{n(v)v\}}{d \ln v} dv. \quad (2)$$

Следовательно, число состояний, частоты которых лежат в интервале от v до $v + dv$, равно

$$Vg(v) dv = \frac{V}{\pi^2} \left\{ \frac{2\pi n(v)}{c} \right\}^3 v^2 \frac{d \ln \{n(v)v\}}{d \ln v} dv. \quad (3)$$

Умножая это выражение на среднюю энергию гармонического осциллятора

$$\epsilon(v, T) = \frac{\hbar v}{e^{\hbar v/kT} - 1}, \quad (4)$$

получаем формулу Планка для теплового излучения

$$u(v, T) = \frac{8\pi v^3}{c^2} \frac{d \ln \{n(v)v\}}{d \ln v} \frac{1}{e^{\hbar v/kT} - 1}. \quad (5)$$

19. Как было показано в примере 3, число нормальных колебаний с волновым вектором (q_x, q_y, q_z) в элементе объема $dq_x dq_y dq_z$ трехмерного пространства равно $V dq_x dq_y dq_z / (2\pi)^3$. В соответствии с дисперсионной формулой функция распределения (спектральная функция) $g(\omega)$ колебательных мод имеет вид

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 \left| \frac{dw}{dq} \right|^{-1} = \frac{VA^{-3/n}}{2\pi^2 n} \omega^{(3-n)/n}, \quad (\omega \ll \omega_c). \quad (1)$$

Со стороны высоких частот спектр обрезается при частоте ω_c , чтобы согласовать число степеней свободы с числом колебательных мод. Пользуясь формулой (6) в решении примера 3, вычисляем удельную теплоемкость для этой спектральной функции

$$\begin{aligned} C &= k \int_0^{\omega_c} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{VA^{-3/n}}{2\pi^2 n} \omega^{(3-n)/n} d\omega = \\ &= \frac{VA^{-3/n} k}{2\pi^2 n} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^{3/n} \int_0^{T_c/kT} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT} 1 + \frac{3}{n}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} d\frac{\hbar\omega}{kT}. \end{aligned} \quad (2)$$

В последнем выражении мы заменили $\hbar\omega_0$ на kT_c . При низких температурах $T \ll T_c$ интегрирование можно распространить до $+\infty$. Следовательно, в этом случае $C \sim T^{3/n}$.

З а м е ч а н и е. Значение $n = 1$ соответствует упругим волнам в твердых телах (колебаниям решетки), рассмотренным в примере 3, значения $n = 2$ — волнам намагниченности (спиновым волнам), которые возникают в ферромагнитных веществах.

20. Как обсуждалось в решении примера 3, теплоемкость твердого тела при постоянном объеме можно выразить с помощью спектрального распределения $g(\omega, V, N)$ нормальных колебаний кристаллической решетки:

$$C_V(V, T, N) = \int_0^{\infty} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega, V, N) d\omega. \quad (1)$$

Здесь ε — средняя энергия нормального осциллятора с угловой частотой ω :

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (2)$$

В пределе $T \rightarrow \infty$ средняя энергия $\varepsilon(\omega, T) \rightarrow kT$ и формула (1) дает классическое значение теплоемкости

$$C_{\infty}(V, T, N) = \int_0^{\infty} \frac{\partial(kT)}{\partial T} g(\omega, V, N) d\omega. \quad (3)$$

Оно равно постоянной Больцмана k , умноженной на число степеней свободы (равное $3N - 6$, согласно примеру 3) в соответствии с законом Дюлонга и Пти, как это с очевидностью следует из определения $g(\omega, V, N)$:

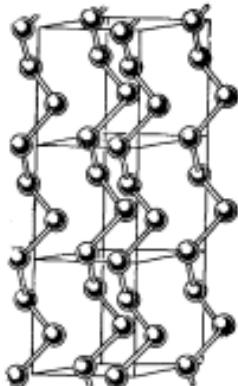
$$\int_0^{\infty} g(\omega, V, N) d\omega = 3N - 6. \quad (4)$$

Согласно (1) и (3), величина заштрихованной площади на приведенной фигуре равна

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} [C_{\infty}(V, T, N) - C_V(V, T, N)] dT = \\ & = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} [kT - \varepsilon(\omega, T)] \right\} g(\omega, V, N) dT d\omega = \\ & = \int_0^{\infty} [kT - \varepsilon(\omega, T)] \Big|_{T=0}^{\infty} g(\omega, V, N) d\omega = \int_0^{\infty} \varepsilon(\omega, 0) g(\omega, V, N) d\omega. \end{aligned} \quad (5)$$

Как видно из формулы (2), величина $\varepsilon(\omega, 0) = \hbar\omega/2$ представляет собой энергию нулевых колебаний гармонического осциллятора. Следовательно, выражение (5) дает энергию нулевых колебаний $U(V, 0, N)$ в твердом теле. Внутренняя энергия твердого тела $U(V, T, N)$ определяется формулой (4) в решении примера 3.

21. Изменение размерности не влияет на формулу (6) в решении примера 3. Изменяется лишь вид функции распределения частот $g(\omega)$. В соответствии с формулой (12) в решении примера 3 число нормальных колебаний в интервале от q до $q + dq$ в одномерном кристалле равно $(L/2\pi) dq$. Обозначим скорости распространения продольных и поперечных волн соответственно через c_l и c_t . Частота ω и волновое число q продольных и поперечных колебаний связаны следующим образом:



Фиг. 52

Таким образом,

$$g(\omega) d\omega = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{1}{c_l} + \frac{1}{c_t} \right) d\omega = \frac{3N}{\omega_D} d\omega \quad (\omega < \omega_D), \quad (1)$$

$$g(\omega) d\omega = 0 \quad (\omega > \omega_D).$$

Здесь ω_D — граничная частота, которая в приближении Дебая определяется из соотношения

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N, \quad (2)$$

$$\omega_D = \frac{2\pi N}{L} c = \frac{2\pi c}{a},$$

где $a = L/N$ и $c^{-1} = (1/3)(c_l^{-1} + 2c_t^{-1})$. Частоту ω_D можно рассматривать как частоту, соответствующую длине волны a . В случае двумерного кристалла

$$\iint_{q < (q_x^2 + q_y^2)^{1/2} < q + dq} \frac{L^2}{(2\pi)^2} dq_x dq_y = 2 \frac{L^2}{(2\pi)^2} \pi q dq. \quad (3)$$

Следовательно,

$$g(\omega) d\omega = \frac{L^2}{2\pi} \left(\frac{1}{c_l^2} + \frac{2}{c_t^2} \right) \omega d\omega = 6N \frac{\omega d\omega}{\omega_D^2} \quad (\omega < \omega_D), \quad (4)$$

$$g(\omega) d\omega = 0 \quad (\omega > \omega_D).$$

Пользуясь формулой (6) в решении примера 3, теплоемкость для одномерных и двумерных осцилляторов можно представить в виде

$$C_1 = 3Nk \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\{e^{\hbar\omega/kT}-1\}^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{d\omega}{\omega_D} = 3Nk \frac{T}{\Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi, \quad (5)$$

$$C_2 = 6Nk \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\{e^{\hbar\omega/kT}-1\}^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{\omega d\omega}{\omega_D^3} = 6Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^3 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi. \quad (6)$$

Здесь $\Theta = \hbar\omega_D/k$. Если $T \gg \Theta$, теплоемкость $C \rightarrow 3Nk$ во всех случаях (классическое значение Дюлонга и Пти). При $T \ll \Theta$ получаем

$$C_1 \approx 3Nk \frac{T}{\Theta} \int_0^{\infty} \frac{\xi^2 e^\xi d\xi}{(\xi - 1)^2} = 3Nk \frac{T}{\Theta} \cdot 2\zeta(2) = \pi^2 Nk \frac{T}{\Theta}, \quad (7)$$

$$C_2 \approx 6Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 e^\xi d\xi}{(\xi - 1)^2} = Nk \cdot 36\zeta(3) \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 = 43,26Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2. \quad (8)$$

Относительно вычисления интегралов см. замечание 2 к примеру 3.

З а м е ч а н и е. В кристаллах селена и теллура цепочки атомов расположены параллельно, как изображено на фиг. 52. Вследствие этого в определенном температурном интервале для теплоемкости выполняется линейный закон ($C \sim T^1$). Однако при очень низких температурах происходит переход к закону T^2 . Подобно этому в графите теплоемкость пропорциональна T^2 .

22. Состояние рассматриваемого твердого тела определяется величиной объема V и набором квантовых чисел n_j ($j = 1, 2, \dots, \dots, 3N - 6$) нормальных осцилляторов. Энергия этого состояния равна

$$E(V, n_1, n_2, \dots) = \Phi(V) + \sum_{j=1}^{3N-6} \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \hbar v_j(V). \quad (1)$$

Соответственно статистическая сумма твердого тела имеет вид

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-E(V, n_1, n_2, \dots)/kT} = \\ &= e^{-\Phi(V)/kT} \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\hbar v_j(V)}{2kT} \right)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Следовательно, свободная энергия Гельмгольца равна

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = \Phi(V) + kT \sum_{j=1}^{3N-6} \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar v_j(V)}{2kT} \right\}. \quad (3)$$

Давление вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -\frac{d\Phi}{dV} - kT \sum_{j=1}^{3N-6} \operatorname{ctn} \left(\frac{\hbar v_j}{2kT} \right) \frac{\hbar}{2kT} \frac{dv_j}{dV} = \\ &= -\frac{d\Phi}{dV} - \sum_{j=1}^{3N-6} \left\{ \frac{1}{2} \hbar v_j + \frac{\hbar v_j}{e^{\hbar v_j/kT} - 1} \right\} \frac{d \ln v_j}{dV}. \end{aligned} \quad (4)$$

Согласно предположению Грюнайзена, величина $d \ln v_j/dV = -\gamma/V$ не зависит от индекса j и поэтому может быть вынесена за знак суммы, которая определяет внутреннюю энергию $U(V, T, N)$, связанную с колебаниями атомов; тогда

$$p = -\frac{d\Phi}{dV} + \gamma \frac{U}{V}. \quad (5)$$

Первый член в правой части равенства описывает давление, возникающее вследствие того, что расстояния между равновесными положениями атомов в твердом теле отличаются от их нормальных значений, которым соответствует объем $V = V_0$, определяемый из условия $d\Phi(V)/dV = 0$. Второй член описывает давление, которое обусловлено тем, что при уменьшении объема V в результате сжатия твердого тела частота колебаний атомов около их положений равновесия увеличивается ($v_j \sim V^{-2}$), что препятствует дальнейшему сжатию.

Если предположить, что $\Phi(V)$ описывается приведенной в условиях задачи формулой, то уравнение состояния (5) можно переписать следующим образом:

$$p = -\frac{V - V_0}{\alpha_0 V_0} + \gamma \frac{U(V, T, N)}{V}. \quad (6)$$

Коэффициент объемного расширения при постоянном давлении определяется формулой $\alpha = (\partial V / \partial T)_{p, N} / V$. Вычисляя частную производную по T от обеих частей уравнения состояния (6) при фиксированных p и N (V является функцией от p , N и T), получаем

$$0 = -\frac{\alpha V}{\alpha_0 V_0} + \gamma \left\{ -\frac{U}{V^2} \alpha V + \frac{\alpha V}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} \right\}. \quad (7)$$

Так как для теплоемкости при постоянном объеме мы имеем $C_V = (\partial U / \partial T)_{V, N}$, а часть внутренней энергии, обусловленная

колебаниями атомов, равна

$$U(T, V, N) = \sum_{j=1}^{3N-6} \left\{ \frac{1}{2} h v_j + \frac{h v_j}{e^{h v_j / k T} - 1} \right\}, \quad (8)$$

то получаем

$$C_V = k \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{e^{h v_j / k T}}{(e^{h v_j / k T} - 1)^2} \left(\frac{h v_j}{k T} \right)^2, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N} &= \sum_{j=1}^{3N-6} \left\{ \frac{h v_j}{2} + \frac{h v_j}{e^{h v_j / k T} - 1} - k T \frac{e^{h v_j / k T}}{(e^{h v_j / k T} - 1)^2} \left(\frac{h v_j}{k T} \right)^2 \right\} \times \\ &\times \frac{d \ln v_j}{d V} = \gamma \frac{C_V T}{V} - \gamma \frac{U}{V}. \end{aligned} \quad (10)$$

Переписывая (7) с помощью (10), находим

$$a \left\{ \frac{V}{x_0 V_0} + \gamma \frac{U}{V} + \gamma^2 \left(\frac{U}{V} - \frac{C_V T}{V} \right) \right\} = \gamma \frac{C_V}{V}.$$

Исключая член $\gamma U/V$ при помощи (6), получаем следующее выражение для коэффициента объемного расширения при постоянном давлении:

$$a = \frac{\gamma C_V}{V} \left\{ \frac{1}{x_0} + (1 + \gamma) p + (2 + \gamma) \frac{V - V_0}{x_0 V_0} - \gamma^2 \frac{C_V T}{V} \right\}^{-1}. \quad (11)$$

Очевидно, что знаменатель этого выражения является величиной, обратной коэффициенту изотермической сжимаемости $x = -(\partial V / \partial p)_{T, N} / V$. При температурах, удовлетворяющих условию $x_0 C_V T / V_0 \ll 1$, и при $p = 0$ второй член в знаменателе в (11) обращается в нуль, а четвертый член пренебрежимо мал по сравнению с первым. Более того, поскольку приближенная параболическая формула для $\Phi(V)$ справедлива лишь при $|V - V_0| \ll V_0$, третьим членом можно пренебречь по сравнению с первым. Таким образом, формулу (11) можно записать в виде

$$a \approx \frac{\gamma}{V_0} C_V x_0. \quad (12)$$

Другими словами, коэффициент a пропорционален теплоемкости C_V .

23. Согласно соотношению (1) в решении примера 8 в гл. 1, классическая статистическая сумма для идеального газа, соответ-

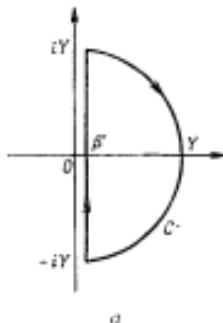
ствующая поступательному движению молекул, равна

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta k^2} \right)^{3N/2}. \quad (1)$$

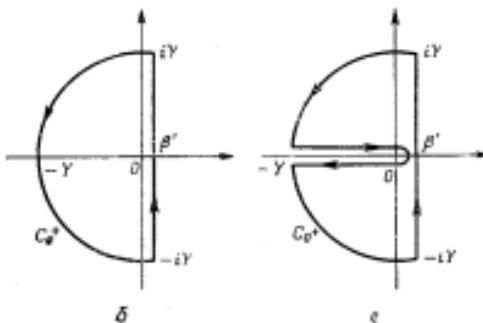
Согласно (2.6),

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{k^2} \right)^{3N/2} \times \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta \quad (\beta' > 0). \quad (2)$$

1. В случае $E < 0$ представим себе полуокружность радиусом Y с центром в точке β' , находящимся в правой части плоскости, как показано на фиг. 53, а. Подынтегральная функция



а



Ф и г. 53

в формуле (2) не имеет особых точек внутри этой полуокружности. Следовательно, интеграл по этому контуру равен нулю: $\int_C = 0$ (теорема Коши).

В пределе $Y \rightarrow \infty$ интеграл по полуокружности обращается в нуль, поэтому

$$\int_{C^+}^{B' + i\infty} - \int_{B' - i\infty} = 0.$$

Следовательно, $\Omega(E) = 0$. Этого можно было ожидать, так как не существует состояний с $E < 0$.

2. При $E > 0$ необходимо отдельно рассмотреть случаи четного и нечетного N . Для четных N полуокружность выбирается в левой части плоскости, как показано на фиг. 53, б. Внутрь контура попадает начало координат O , которое является полюсом подынтегральной функции на β -плоскости. Согласно теореме Коши:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint f(z) \frac{dz}{(z-a)^{n+1}} = \frac{1}{n!} f^{(n)}(a),$$

получаем

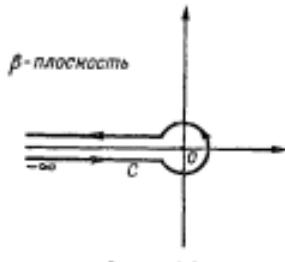
$$\frac{1}{2\pi i} \int_{C_0^+} \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta = \frac{1}{\left(\frac{3}{2}N-1\right)!} \left(\frac{d}{d\beta} \right)^{3N/2-1} e^{\beta E} \Big|_{\beta=0} = \frac{E^{3N/2-1}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \quad (3)$$

Далее, если устремить радиус к бесконечности, то интеграл по дуге полуокружности обращается в нуль. Следовательно, величина интеграла (2) определяется формулой (3). Для нечетных N контур интегрирования показан на фиг. 53, в. В этом случае точка $\beta = 0$ представляет собой точку ветвления второго порядка. Так как замкнутый контур интегрирования не содержит особых точек, интеграл по контуру обращается в нуль. Интегралы по каждой четверти окружности обращаются в нуль в пределе бесконечно большого радиуса. Следовательно,

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{B' - i\infty}^{B' + i\infty} \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta.$$

Здесь C — контур интегрирования, показанный на фиг. 54. Чтобы проинтегрировать это выражение, понизим степень β в знаменателе подынтегрального выражения, последовательно интегрируя по частям:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta &= \frac{E}{\frac{3N}{2}-1} \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta E} d\beta}{\beta^{\frac{3N}{2}-1}} = \\ &= \frac{E^{3N/2-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)\dots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}} \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{1/2}} d\beta. \end{aligned} \quad (4)$$



Фиг. 54

Последний интеграл можно преобразовать в интеграл по действительной оси в γ -плоскости с помощью подстановки $\gamma = \beta^{1/2}/i$:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{1/2}} d\beta = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-E\gamma^2} d\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi E}} \quad (E > 0). \quad (5)$$

Подставим (5) в (4) и воспользуемся связью между Г-функциями $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ и $\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z)$. В результате окончательное выражение может быть записано в том же виде, что и (3). Таким образом, получаем

$$\Omega(E) = \begin{cases} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)} & (E > 0), \\ 0 & (E \leq 0). \end{cases} \quad (6)$$

Значение функции при $E = 0$ положим равным среднему значению двух вышеупомянутых выражений в пределе $E \rightarrow 0$. Так как оба они равны нулю, значение функции при $E = 0$ в формуле (6) отнесено к случаю $E \leq 0$.

З а м е ч а н и е. Для любого положительного числа n справедливо следующее соотношение:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{s' - i\infty}^{s' + i\infty} \frac{e^{sx}}{s^{n+1}} ds = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{sx}}{s^{n+1}} ds = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)}, \quad (7)$$

которое является, по существу, общим определением Г-функций.

24. Статистическая сумма для одного осциллятора равна

$$Z_1 = \frac{1}{\hbar} \int \int \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \right] dp dq = \frac{1}{\beta \hbar \omega}. \quad 58$$

Следовательно, для N осцилляторов

$$Z_N = (\beta \hbar \omega)^{-N}. \quad (1)$$

Плотность состояний системы определяется интегралом

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} e^{\beta E} (\beta \hbar \omega)^{-N} d\beta = \\ &= \frac{1}{\hbar \omega} \frac{1}{2\pi i} \int_{z' - i\infty}^{z' + i\infty} e^{zE/\hbar \omega} z^{-N} dz = \frac{1}{\hbar \omega} \left(\frac{E}{\hbar \omega} \right)^{N-1} \frac{1}{\Gamma(N)}. \end{aligned} \quad (2)$$

[Вычисления проводятся так же, как при выводе формулы (3) в решении задачи 23.] С другой стороны, второй интеграл

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{z' - i\infty}^{z' + i\infty} e^{zx} z^{-N} dz = \frac{1}{2\pi i} \int_{z' - i\infty}^{z' + i\infty} \exp(zx - N \ln z) dz$$

при $x \gg 1$, $N \gg 1$ может быть вычислен с помощью метода перевала, причем седловая точка определяется из условия

$$\frac{d}{dz}(zx - N \ln z) \Big|_{z=z^*} = x - \frac{N}{z^*} = 0, \quad \text{или} \quad z^* = \frac{N}{x}.$$

Таким образом,

$$\ln \varphi(x) \approx N - N \ln N + N \ln x. \quad (3)$$

Следовательно, обращаясь к формуле (2), получаем

$$\ln \Omega(E) \approx N \ln \frac{E}{\hbar \omega} + N - N \ln N. \quad (4)$$

В результате приходим к соотношению

$$\ln \Gamma(N) \approx N \ln N - N. \quad (5)$$

Оно тождественно формуле Стирлинга

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad (6)$$

если пренебречь единицей по сравнению с N .

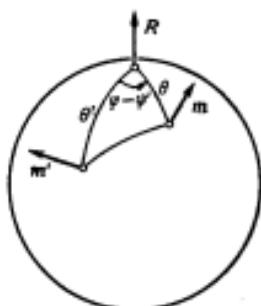
25. Обозначим два дипольных момента векторами \mathbf{m} и \mathbf{m}' . Энергия взаимодействия Φ между ними имеет вид

$$\Phi = -\mathbf{m} \cdot \frac{3RR - R^2 \mathbf{I}}{R^3} \cdot \mathbf{m}', \quad (1)$$

или

$$\Phi = -\frac{\mathbf{m} \mathbf{m}'}{R^3} \{ 2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi') \}. \quad (2)$$

В формуле (1) использована тензорная диагональная запись, а в (2) введены углы, показанные на фиг. 55. [Так как канонически сопряженные импульсы не входят в выражение (2) и интегрирование по ним в статистической сумме, как показано в примере 2, приводит лишь к появлению весовых множителей $\sin \theta$ и $\sin \theta'$ для угловых переменных, мы не будем их вводить в явном виде.] При каноническом распределении диполей, соот-



Фиг. 55

всего в соответствующем температуре T , статистическая сумма имеет вид

$$\begin{aligned} Z = & \int d\omega \int d\omega' \exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) = \\ & = \int \int \sin \theta d\theta d\varphi \int \int \sin \theta' d\theta' d\varphi' \times \\ & \times \exp \left\{ -\frac{mm'}{kTR^3} [2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')] \right\}. \end{aligned}$$

При высоких температурах ($mm'/kTR^3 \ll 1$) экспоненциальную функцию можно разложить в ряд. При интегрировании первый член обращается в нуль, а второй дает

$$\begin{aligned} & \int \int \int \int d\cos \theta d\cos \theta' d\varphi d\varphi' (2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi'))^2 = \\ & = (2\pi)^2 \int d\cos \theta \int d\cos \theta' \left\{ 4 \cos^2 \theta \cos^2 \theta' + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \theta' \right\} = \\ & = (4\pi)^2 \cdot \frac{2}{3}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$Z = (4\pi)^2 \left\{ 1 + \frac{1}{3} \frac{m^2 m'^2}{R^6 k^2 T^2} + \dots \right\}. \quad (3)$$

С другой стороны, усредняя силу, действующую между диполями, получаем

$$\begin{aligned} \bar{F} = & - \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial R} = - \frac{\int \int d\omega d\omega' (\partial \Phi / \partial R) \exp(-\Phi/kT)}{\int \int d\omega d\omega' \exp(-\Phi/kT)} = \\ & = kT \frac{\partial}{\partial R} \ln Z. \end{aligned}$$

Используя соотношение (3), находим

$$\bar{F} = -2 \frac{m^2 m'^2}{kT} \frac{1}{R^7} \frac{R}{R}. \quad (4)$$

Итак, между двумя диполями действует сила притяжения, обратно пропорциональная R^7 .

З а м е ч а н и е. Более вероятна такая ориентация диполей, при которой они притягиваются друг к другу. Средняя сила притяжения известна под названием силы Кеезома.

26. Будем рассматривать совокупность $W + R$ как источник тепла для системы A . Как было показано в гл. 1, § 12, функция распределения такой системы имеет вид

$$\rho(E) \sim \exp \left\{ \frac{1}{k} [S_{W+R}(E) - S_{W+R}(0)] \right\}, \quad (1)$$

где $S_{W+R}(E)$ — энтропия системы A , обладающей энергией E . Она является суммой энтропии S_W источника работы W и энтропии S_R источника тепла R . Так как первая из них не меняется, формулу (1) можно преобразовать к виду

$$\rho(E) \sim \exp \left\{ \frac{1}{k} [S_R(E_R) - S_R(E_R^0)] \right\}. \quad (2)$$

Здесь $S_R(E_R)$ — энтропия источника тепла R , когда энергия системы A равна E , и $S_R(E_R^0)$ — значение энтропии, соответствующее $E = 0$.

Когда источник тепла R передает энергию E системе A , он получает энергию nE от источника работы W . Следовательно,

$$E_R = E_R^0 - E + nE. \quad (3)$$

Подставляя это выражение в (2), получаем

$$\rho(E) \sim \exp \left\{ \frac{1}{k} [S_R(E_R^0) - (1-n)E - S_R(E_R^0)] \right\}. \quad (4)$$

Дальнейшие вычисления можно провести тем же способом, что и в гл. 1, § 12.

27. При наличии магнитного поля статистическая сумма для данного гамильтониана равна

$$\int \dots \int e^{-\mathcal{H}/kT} dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N.$$

Интегрирование по p_1, \dots, p_N дает лишь множитель $(2\pi mkT)^{3N/2}$, который не зависит от A . Следовательно, свободная энергия не зависит от магнитного поля H . Отсюда получаем, что намагниченность $M = -\partial F/\partial H$ равна нулю.

28. Обозначим координаты и импульсы N частиц через x_j и p_j ($j = 1, 2, \dots, N$), а потенциал взаимодействия через $\varphi(|x_i - x_j|)$. Гамильтониан системы принимает следующий вид:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_{j=1}^{N-1} \varphi(x_{j+1} - x_j). \quad (1)$$

Так как объем (длина) системы $L = x_N - x_1 \geq 0$, статистическая сумма $T - p$ -распределения [см. (1.77)] равна

$$Y = \int_0^\infty dL \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty \prod_{j=1}^N \frac{dp_j}{h} \int \dots \int_{-\infty}^\infty \prod_{i=1}^N dx_i e^{-\beta(\mathcal{H} + pL)} - Q \prod_{j=1}^N \left(\frac{2\pi m_j k T}{h^2} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь интегрирование по координатам проведено при условиях, что центр масс системы частиц покоятся, объем системы равен L и $x_1 < x_2 < \dots < x_N$. Так как в формуле (2) проводится интегрирование по L , то не требуется, чтобы объем системы был постоянным. Далее,

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} dx_N \int_{-\infty}^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_{-\infty}^{x_2} dx_1 \delta \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i x_i \right) e^{-\beta(\Sigma \varphi + pL)}. \quad (3)$$

Здесь δ — дельта-функция Дирака и $M = \sum_{i=1}^N m_i$ — полная масса системы, причем центр масс системы выбран за начало координат. Вводя новые переменные $\xi_j = x_{j+1} - x_j$ ($j = 1, 2, \dots, N-1$) и используя фурье-разложение δ -функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega x}, \quad (4)$$

выражение (3) можно переписать в следующей форме:

$$\begin{aligned} Q = & \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dx_N e^{i\omega x_N} \prod_{j=1}^{N-1} \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\beta \varphi(\xi_j) - \right. \\ & \left. - \left(\beta p + \frac{i\omega}{M} \sum_{i=1}^j m_i \right) \xi_j \right\} d\xi_j = \\ = & \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \delta(\omega) \prod_{j=1}^{N-1} \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\beta \varphi(\xi_j) - \left(\beta p + \frac{i\omega}{M} \sum_{i=1}^j m_i \right) \xi_j \right\} d\xi_j = \\ = & \left\{ \int_0^{\infty} \exp \left[-\beta \varphi(\xi) - \beta p \xi \right] d\xi \right\}^{N-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Среднее значение объема L определяется формулой

$$\bar{L} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial p} \right)_\beta = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial p} \right)_\beta = -\frac{N-1}{\beta} \frac{\partial \ln I(\beta, p)}{\partial p}, \quad (6)$$

где введены следующие функции:

$$I(\beta, p) = \int_0^{\infty} f(x) e^{-\beta p x} dx, \quad f(x) = e^{-\beta \varphi(x)} \geq 0. \quad (7)$$

Так как функция $I(\beta, p)$ является преобразованием Лапласа функции $f(x)$, она регулярна и не имеет особых точек при условии, что $p > 0$ и интеграл сходится. Докажем, что \bar{L} есть монотон-

точная функция давления p . Для этого достаточно показать, что производная

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial p}\right)_\beta = -\frac{N-1}{\beta} \frac{\partial^2 \ln I}{\partial p^2} = -\frac{N-1}{\beta} \frac{II' - I'^2}{I^2} \quad (8)$$

не меняет знака [$I' = (\partial I / \partial p)_\beta$]. С помощью соотношения (7), вводя обозначение $w(x) = f(x) e^{-\beta px} > 0$, получаем

$$I = \int_0^\infty w(x) dx, \quad I' = \int_0^\infty (-\beta x) w(x) dx, \quad I'' = \int_0^\infty (-\beta x)^2 w(x) dx. \quad (9)$$

Следовательно, I'/I есть среднее значение величины $-\beta x$ и I''/I — среднее от $(-\beta x)^2$, причем обе величины усредняются с одним и тем же весом $w(x)$. Таким образом,

$$\frac{I''}{I} - \left(\frac{I'}{I}\right)^2 = \frac{1}{I} \int_0^\infty \left(-\beta x - \frac{I'}{I}\right)^2 w(x) dx > 0 \quad (10)$$

есть среднеквадратичная флуктуация величины $-\beta x$, и поэтому всегда положительна. Согласно (8), это приводит к неравенству:

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial p}\right)_\beta < 0. \quad (11)$$

ОТСУПЛЕНИЕ 7

Обоснование статистической механики. Физика занимает ведущее место среди точных наук, а статистическая механика является одним из ее главных разделов. Если теперь мы скажем, что в обосновании статистической механики имеется много неясностей, то это может вызвать удивление и недоумение читателя. Работая сам в этой области, автор настоящей книги чувствует некоторую неволовость, но положение действительно таково. Тем не менее не существует сомнений в справедливости статистической механики. Если рассматривать лишь приложения статистической механики к конкретным системам, то, по-видимому, лучше пользоваться ею в полную меру, не очень-то беспокоиться об ее обосновании.

Суть проблемы состоит в обосновании принципа равной вероятности состояний. Многих физиков не удовлетворяет доказательство эргодической теоремы, о котором говорилось в гл. 1, § 3, и отступлении 4. Математическое доказательство теоремы носит слишком общий характер и не использует характерные физические свойства тех динамических систем, которые рассматриваются в статистической механике. Поэтому мы склонны думать, что в этом доказательстве в действительности упущены какие-то основные свойства физических систем, благодаря которым статистическая механика оказывается справедливой. Можно предполагать, что соответствие между реально наблюдаемыми величинами и значениями, вычисленными при помощи теории вероятности, объясняется огромным числом частиц, из которого состоит реальные системы. Хотя такое интуитивное соображение, возможно, и верно, полной ясности в этом вопросе пока еще нет.

Обсуждение основных проблем типа только что упомянутой представляет не только чисто философский интерес. Действительно, мы неизбежно сталкиваемся с этими проблемами, когда переходим к изучению неисследованных вопросов статистической механики, например не обратимых процессов. В связи с этим, помимо книги Хиггина [3], мы рекомендуем также обратиться к книге тер Хаара [13], где в приложении дано сжатое изложение затронутой здесь проблемы.

29. Компоненты спина σ_x , σ_y и σ_z являются спиновыми операторами Паули, которые удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned}\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 &= 1, & \sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z, \\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x, & \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y.\end{aligned}\quad (1)$$

Так как $\sigma \cdot H$ — скалярное произведение векторов, то гамильтониан можно записать в виде

$$\mathcal{H} = -\mu_B H \sigma_z, \quad (2)$$

где ось z выбрана вдоль направления магнитного поля H .

1. Так как $\sigma_z^2 = 1$, собственные значения оператора σ_z равны ± 1 . В представлении, диагонализующем σ_z , имеем

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

В этом представлении мы можем записать матрицу плотности $\rho = \exp(-\beta \mathcal{H}) / \text{Sp} \exp(-\beta \mathcal{H})$ в виде

$$\rho = \frac{1}{e^{\beta \mu_B H} + e^{-\beta \mu_B H}} \begin{pmatrix} e^{\beta \mu_B H} & 0 \\ 0 & e^{-\beta \mu_B H} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Среднее значение σ_z , вычисленное по формуле (2.43), равно

$$\bar{\sigma}_z = \text{Sp}(\rho \sigma_z) = \frac{e^{\beta \mu_B H} - e^{-\beta \mu_B H}}{e^{\beta \mu_B H} + e^{-\beta \mu_B H}} = \tanh(\beta \mu_B H). \quad (5)$$

2. Представление, в котором оператор σ_x диагонален, может быть получено из представления (3) с помощью преобразования

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix},$$

которое дает

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Совершая это преобразование над матрицей (4), получаем

$$\rho = \frac{1}{e^{\beta\mu_B H} + e^{-\beta\mu_B H}} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B H} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B H} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\operatorname{th}(\beta\mu_B H) \\ -\operatorname{th}(\beta\mu_B H) & 1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

В этом представлении σ_z принимает вид

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Таким образом, среднее значение этого оператора, вычисленное по формуле (2.43), равно

$$\bar{\sigma}_z = \operatorname{Sp} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\operatorname{th}(\beta\mu_B H) \\ -\operatorname{th}(\beta\mu_B H) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \\ = \frac{1}{2} \operatorname{Sp} \begin{pmatrix} \operatorname{th}(\beta\mu_B H) & -1 \\ -1 & \operatorname{th}(\beta\mu_B H) \end{pmatrix} = \operatorname{th}(\beta\mu_B H), \quad (9)$$

что совпадает с формулой (5). Очевидно, что этого и следовало ожидать, так как средние значения (след) операторов не зависят от выбранного представления (ср. с замечанием 1).

Замечание 1. Если совершить унитарное преобразование ($UU^* = 1$, $U^* = U^{-1}$) над матрицей A , в результате которого мы получаем матрицу $A' = UAU^{-1}$, то $\operatorname{Sp} A = \operatorname{Sp} A'$. Это следует из определения

$$a'_{ik} = \sum_l \sum_m u_{il} a_{lm} u_{mk}^*,$$

пользуясь которым, получаем

$$\sum_i a'_{ii} = \sum_i \sum_l \sum_m u_{il} u_{mi}^* a_{lm} = \sum_l \sum_m \delta_{lm} a_{lm} = \sum_l a_{ll}.$$

Замечание 2. Так как $\sigma_z^2 = 1$, имеем

$$e^{\beta\mu_B H} \sigma_z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\beta\mu_B H)^n \sigma_z^n = \\ = \sum_{\text{Четные } n} \frac{1}{n!} (\beta\mu_B H)^n + \sum_{\text{Нечетные } n} \frac{1}{n!} (\beta\mu_B H)^n \sigma_z = \\ = \operatorname{ch}(\beta\mu_B H) + \sigma_z \operatorname{sh}(\beta\mu_B H).$$

Поскольку $\text{Sp } 1 = 2$, $\text{Sp } \sigma_z = 0$ и $\text{Sp } \sigma_z^2 = 2$,

$$\text{Sp } e^{\beta\mu_B H \sigma_z} = 2 \cosh(\beta\mu_B H), \quad \text{Sp } \sigma_z e^{\beta\mu_B H \sigma_z} = 2 \sinh(\beta\mu_B H).$$

и в результате

$$\bar{\sigma}_z = \frac{\text{Sp } \sigma_z e^{\beta\mu_B H \sigma_z}}{\text{Sp } e^{\beta\mu_B H \sigma_z}} = \tanh(\beta\mu_B H).$$

Таким образом, часто удобно проводить вычисления, не прибегая к явной записи всех формул.

30. Согласно определению (2.41), опуская нормировочный множитель Z^{-1} , получаем

$$\begin{aligned} \langle q' | e^{-\beta\tilde{H}^*} | q'' \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \psi_n(q') \psi_n(q'') = \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \frac{e^{(\tilde{q}'^2 + \tilde{q}''^2)/2}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv)^n}{n!} \times \\ &\quad \times e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega} e^{-u^2 + 2i\frac{\hbar}{\beta}u} e^{-v^2 + 2i\frac{\hbar}{\beta}v} du dv, \end{aligned}$$

где мы воспользовались приведенным в условиях задачи интегральным представлением. Суммирование по n в подынтегральном выражении дает

$$e^{-\beta\hbar\omega/2} \exp\{-u^2 + 2i\frac{\hbar}{\beta}u - v^2 + 2i\frac{\hbar}{\beta}v - 2uv e^{-\beta\hbar\omega}\}.$$

Пользуясь общей интегральной формулой

$$\begin{aligned} \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_j \sum_k a_{jk} x_j x_k + i \sum_k b_k x_k \right] dx_1 \dots dx_n = \\ = \frac{(2\pi)^{n/2}}{[\det(A)]^{1/2}} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_k A_{kk}^{-1} b_k b_k \right) \end{aligned} \quad (1)$$

[где $\det(A)$ — детерминант матрицы $(a_{jk}) = A$; A_{kk}^{-1} — элемент обратной матрицы A^{-1} , для которой $A A^{-1} = A^{-1} A = 1$; доказательство приведено в замечании], получаем

$$A = 2 \begin{pmatrix} 1 & e^{-\beta\hbar\omega} \\ e^{-\beta\hbar\omega} & 1 \end{pmatrix},$$

$$\det(A) = 4(1 - e^{-2\beta\hbar\omega}),$$

$$A^{-1} = \frac{1}{2(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})} \begin{pmatrix} 1 & -e^{-\beta\hbar\omega} \\ -e^{-\beta\hbar\omega} & 1 \end{pmatrix}.$$

Следовательно,

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

При этом мы воспользовались соотношением

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

Если $\beta\hbar\omega \ll 1$, то функции $\operatorname{sh}(\beta\hbar\omega) \rightarrow \beta\hbar\omega$ и $\operatorname{th}(\beta\hbar\omega/2) \rightarrow \beta\hbar\omega/2$. В этом случае выражение (2) принимает вид

$$\begin{aligned}
 \langle q' | e^{-\beta \mathcal{H}} | q'' \rangle &\rightarrow \left[\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{\beta m\omega^2}{8} (q' + q'')^2 - \right. \\
 &\left. - \frac{m}{2\beta\hbar^2} (q' - q'')^2 \right] = \exp \left(-\frac{\beta m\omega^2}{2} q'^2 \right) \delta(q' - q''), \quad (3)
 \end{aligned}$$

где было использовано соотношение

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-1/a(x-y)^2} = \delta(x-y). \quad (4)$$

Замечание. Приведем доказательство формулы (1). Запишем векторы в виде $x = (x_1, \dots, x_n)$, $b = (b_1, \dots, b_n)$ и т. д. Введем новый вектор y , определяемый формулами

$$Ay = b, \quad y = A^{-1}b,$$

и положим $x = z + iy$; тогда показатели экспоненты в (1) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} (xAx) + i(bx) &= -\frac{1}{2} ((z + iy) A (z + iy)) + i(b(z + iy)) = \\
 &= -\frac{1}{2} (zAz) - i(zAy) + i(bz) + \\
 &+ \frac{1}{2} (yAy) - (by) = -\frac{1}{2} (zAz) - \frac{1}{2} (bA^{-1}b).
 \end{aligned}$$

Перейдем от переменных интегрирования x_1, \dots, x_n к z_1, \dots, z_n ; при этом левая часть формулы (1) преобразуется к виду

$$\exp \left[-\frac{1}{2} \sum_j \sum_k A_{jk} b_j b_k \right] \int \dots \int \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_i \sum_k a_{ik} z_i z_k \right) dz_1 \dots dz_n.$$

С помощью подходящего ортогонального преобразования $z_i = \sum_k t_{ik} \xi_k$ квадратичную форму $\sum_i \sum_k a_{ik} z_i z_k = z^T A z$ можно привести к диагональному виду $\sum_i a_{ii} \xi_i^2$. Так как при этом выполняется соотношение $dz_1 \dots dz_n = d\xi_1 \dots d\xi_n$, вышеприведенный интеграл оказывается равным

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{2\pi}{a_i} \right)^{1/2}.$$

Поскольку, с другой стороны, $a_1 \dots a_n$ представляет собой произведение собственных значений матрицы A и равно $\det(A)$, формула (1) доказана.

31. Пользуясь матрицей плотности, можно написать

$$\langle q^2 \rangle = Z^{-1} \operatorname{Sp} (e^{-\beta \mathcal{H}} q^2) = Z^{-1} \int dq q^2 \langle q | e^{-\beta \mathcal{H}} | q \rangle, \quad (1)$$

$$\langle p^2 \rangle = Z^{-1} \int dq' \left[\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q'} \right)^2 \langle q' | e^{-\beta \mathcal{H}} | q' \rangle \right]_{q'=q'}, \quad (2)$$

$$Z = \operatorname{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}} = \int dq \langle q | e^{-\beta \mathcal{H}} | q \rangle. \quad (3)$$

В интеграле (2) сначала выполняем дифференцирование по q' , а затем, полагая $q'' = q'$ [т. е. оставляя только диагональные элементы матрицы $p^2 \exp(-\beta \mathcal{H})$], проинтегрируем по q' . Пользуясь результатами предыдущей задачи, получаем

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)} \right\}^{1/2} \exp \left[-\frac{m\omega}{\hbar} q^2 \operatorname{th} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right] dq = \\ &= \left\{ \frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega)} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{\pi\hbar}{m\omega \operatorname{th} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)} \right\}^{1/2} = \\ &= \frac{1}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \end{aligned} \quad (4)$$

как и следовало ожидать. С помощью соотношения

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2/2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} dx} = -2 \frac{d}{da} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} dx = -2 \frac{d}{da} \ln \sqrt{\frac{2\pi}{a}} = \frac{1}{a} \quad (5)$$

преобразуем выражение (4) к виду

$$\langle q^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{ch} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right); \quad (6)$$

в результате имеем

$$\frac{1}{2} m\omega^2 \langle q^2 \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega \operatorname{cth} \frac{\beta \hbar \omega}{2} = \frac{1}{2} \langle \mathcal{H} \rangle, \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega \operatorname{cth} \frac{\beta \hbar \omega}{2}. \quad (7)$$

Далее, выполнив дифференцирование в формуле (2), находим

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathcal{H} \rangle, \quad \langle p^2 \rangle = m \langle \mathcal{H} \rangle, \quad (8)$$

что соответствует формуле (7). Вид соотношений (7) и (8) можно было предсказать заранее, так как они показывают, что средняя энергия равномерно делится между кинетической и потенциальной энергией.

32. В q -представлении уравнение Шредингера имеет вид

$$\mathcal{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q'}, q' \right) \Psi_l(q') = E_l \Psi_l(q'), \quad (1)$$

где $\Psi_l(q')$ — нормированная собственная функция и E_l — собственное значение. Согласно определению (2.41), q -представление матрицы плотности имеет вид

$$\langle q' | e^{-\beta \mathcal{H}} | q'' \rangle = \sum_l e^{-\beta E_l} \Psi_l(q') \Psi_l^*(q''). \quad (2)$$

Многократно применяя формулу (1) к разложению

$$\exp(-\beta \mathcal{H}) = \sum_{n=0}^{\infty} (-\beta)^n \mathcal{H}^n \cdot \frac{1}{n!},$$

получаем

$$\exp \left\{ -\beta \mathcal{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q'}, q' \right) \right\} \Psi_l(q') = e^{-\beta E_l} \Psi_l(q'). \quad (3)$$

Следовательно, выражение (2), по крайней мере формально, может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \langle q' | e^{-\beta \mathcal{H}} | q'' \rangle &= \exp \left\{ -\beta \mathcal{H}(q') \sum_l \Psi_l(q') \Psi_l^*(q'') \right\} = \\ &= \exp \{-\beta \mathcal{H}(q')\} \delta(q' - q''). \end{aligned} \quad (4)$$

Хотя ряд $\sum_l \Phi_l(q') \Phi_l^*(q'')$ не сходится в обычном смысле, его можно рассматривать как δ -функцию Дирака. Это следует из того, что если функции Φ_l ($l = 1, 2, \dots$) образуют полную систему (в функциональном пространстве, удовлетворяющем заданным граничным условиям), то для любой функции $f(q) = \sum_l c_l \Phi_l(q)$ выполняется соотношение

$$\int \sum_l \Phi_l(q') \Phi_l^*(q'') dq'' f(q'') = f(q'), \quad (5)$$

т. е. (5) является определением δ -функции.

Для свободной частицы, записывая δ -функцию в виде

$$\delta(x' - x'') = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x' - x'')} dk,$$

получаем

$$\begin{aligned} \langle x' | e^{-\beta p^2/2m} | x'' \rangle &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{\beta\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2}\right) e^{ik(x' - x'')} dk = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m} k^2 + ik(x' - x'')\right] dk = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x' - x'')^2\right] \end{aligned}$$

(ср. с примером 7).

З а м е ч а н и е. В выражении (4) при разложении $\delta(q' - q'') = \sum_l \Phi_l(q') \Phi_l^*(q'')$ может быть использована произвольная система функций $\{\Phi_l\}$ при условии, что она является полной. При этом не требуется, чтобы функции были собственными значениями уравнения (1). Это, очевидно, следует из того, что соотношение (5) является совершенно общим. Следовательно, в качестве базиса для представления матрицы плотности (4) может быть использована любая полная система функций (например, плоские волны).

33. Как сказано в замечании к задаче 32, для определения r -представления матрицы плотности может быть использована любая система ортогональных функций при условии, что она является полной. Если частица заключена в ящик объемом L^3 и наложены периодические граничные условия, то совокупность

плоских волн

$$L^{-3N/2} \exp \left\{ \sum_{j=1}^N ik_j r_j \right\} \quad \left(k_{jx} = \frac{2\pi n_{jx}}{L}, \dots \right) \quad (1)$$

образует полную систему ортогональных функций. Следовательно,

$$\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \equiv \delta(r'_1 - r''_1) \delta(r'_2 - r''_2) \dots \delta(r'_N - r''_N) =$$

$$= L^{-3N} \sum_{k_1} \dots \sum_{k_N} \exp \left\{ \sum_{j=1}^N ik_j (r'_j - r''_j) \right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \dots \int dk_1 \dots dk_N \exp \left\{ \sum_j ik_j (r'_j - r''_j) \right\}. \quad (2)$$

Последнее выражение получается в пределе $L \rightarrow \infty$. Пользуясь им, находим

$$\langle \mathbf{r}' | e^{-\beta \mathcal{H}} | \mathbf{r}'' \rangle = \exp \left\{ -\beta \left[\sum_j \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r'_j} \right)^2 + V(r'_1, \dots, r'_N) \right] \right\} \times$$

$$\times \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \dots \int dk_1 \dots dk_N \times$$

$$\times \exp \left[-\sum_j \frac{\beta}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r'_j} \right)^2 - \beta V(r') \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ \sum_{j=1}^N ik_j (r'_j - r''_j) \right\}. \quad (3)$$

Здесь

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} \varphi(x) = e^{ikx} \left(k + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi(x). \quad (4)$$

Следовательно,

$$I \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{ikx} \varphi(x) = e^{ikx} I \left(k + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi(x). \quad (5)$$

Повторное применение соотношений (4) и (5) дает

$$\left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 e^{ikx} \varphi(x) = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} \left(k + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi(x) =$$

$$= e^{ikx} \left(k + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \varphi(x),$$

$$\left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n e^{ikx} \varphi(x) = e^{ikx} \left(k + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \varphi(x).$$

Применяя формулу (5) и (3), получаем

$$\langle \mathbf{r}' | e^{-\beta \mathcal{H}} | \mathbf{r}'' \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \dots \int d\mathbf{k}_1 \dots d\mathbf{k}_N \exp \left\{ \sum_{j=1}^N i\mathbf{k}_j (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j) \right\} \times \\ \times \exp \left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \left(\hbar \mathbf{k}_j + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_j} \right)^2 - \beta V(\mathbf{r}') \right]. \quad (6)$$

Полагая $\hbar \mathbf{k}_j = \mathbf{p}_j$ (здесь \mathbf{p}_j — просто число, а не оператор), преобразуем (6) к виду

$$\langle \mathbf{r}' | e^{-\beta \mathcal{H}} | \mathbf{r}'' \rangle = \frac{1}{\hbar^{3N}} \int \dots \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp \left\{ \sum_j \frac{i\mathbf{p}_j}{\hbar} (\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}''_j) \right\} \times \\ \times \exp \left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \left(\mathbf{p}_j + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_j} \right)^2 - \beta V(\mathbf{r}') \right]. \quad (7)$$

Чтобы найти статистическую сумму, положим $\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}''_j$ и проинтегрируем в (7) по $\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N$ по всему пространству. В пределе $\hbar \rightarrow 0$ последний множитель в (7) принимает вид

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \exp \left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \left(\mathbf{p}_j + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_j} \right)^2 - \beta V(\mathbf{r}') \right] = \\ = \exp \left\{ - \sum_j \frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2 - \beta V(\mathbf{r}') \right\}. \quad (8)$$

Таким образом, предельное значение следа матрицы (7) при $\hbar \rightarrow 0$ определяется выражением

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} Z = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \mathcal{H}} | \mathbf{r} \rangle = \\ = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \frac{1}{\hbar^{3N}} \int \dots \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \times \\ \times \exp \left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2 - \beta V(\mathbf{r}) \right] = Z_{\text{кн}}, \quad (9)$$

которое совпадает с классической статистической суммой.

З а м е ч а н и е. Приведенное доказательство показывает, что результаты квантовомеханического расчета в пределе $\hbar \rightarrow 0$ совпадают с результатами классической статистики. Оно обосновывает также подразделение фазового пространства на ячейки величиной \hbar^{3N} и устанавливает соответствие между числом ячеек и числом квантовомеханических состояний. Чтобы получить множитель $1/N!$, возникающий при учете неразличимости тож-

дественных частиц, необходимо вместо (1) пользоваться системой функций

$$\varphi(k_1, \dots, k_N) = \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots}} \sum \theta(P) P \prod_j \left(\frac{e^{ik_j r'_j}}{L^{3/2}} \right), \quad (10)$$

которая учитывает свойства симметрии частиц. Здесь P — оператор перестановки, который меняет порядок расположения частиц среди совокупности состояний r'_1, \dots, r'_N . Для статистики Бозе функция $\theta(P)$ тождественно равна 1, для статистики Ферми она равна ± 1 в зависимости от того, четно или нечетно число перестановок P . Через n_k обозначено число частиц в состоянии k . Можно доказать, что δ -функция, построенная из функций (10),

$$\delta_{\text{кв. меж}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \frac{1}{N!} \sum \theta(P) P \delta(r'_1 - r''_1) \delta(r'_2 - r''_2) \dots \delta(r'_N - r''_N) \quad (11)$$

является квантовомеханическим обобщением функции (2), учитывающим свойства симметрии частиц. В случае статистики Ферми доказательство элементарно, так как функция (10) представляет собой детерминант. В случае статистики Бозе, однако, оно довольно сложно. Пользуясь этой функцией, вычисления можно провести тем же способом, что и раньше [см. (3) и далее]. В результате получаем, что в пределе $\hbar \rightarrow 0$ все члены в (11) обращаются в нуль, за исключением первого (т. е. члена с $P = 1$). Следовательно, в формуле (9) появляется множитель $1/N!$. Детали доказательства мы опускаем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sneddon I. N., Fourier Transforms, New York, 1951. (Имеется перевод: И. Снеддон, Преобразования Фурье, ИЛ, 1955.)
2. Gramer G., Mathematical Methods of Statistics, Princeton, 1946. (Имеется перевод: Г. Крамер, Математические методы статистики, М., 1948.)
3. Хинчин А. Я., Математические основания статистической механики, М., 1943.
4. Debeye P., Polare Molekülen, Leipzig, 1929. (Имеется перевод: П. Дебай, Полярные молекулы, М.—Л., 1934.)
5. Fowler R. M., Guggenheim E. A., Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1939. (Имеется перевод: Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.)
6. Janke E., Emde F., Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, Leipzig, 1938. (Имеется перевод: Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми, М., 1959.)
7. Fine P. C., Phys. Rev., 56, 355 (1939).
8. Planck M., Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig, 1923. (Имеется перевод: М. Планк, Теория теплового излучения, М.—Л., 1935.)

9. Planck M., *Einführung zur theoretischen Physik*, Bd. V., Theorie der Wärme, Leipzig, 1930. (Имеется перевод: М. Планк, Введение в теоретическую физику, ч. V, Теория теплоты, М.-Л., 1935.)
10. Purcell E. M., Pound R. V., *Phys. Rev.*, 81, 279 (1951).
11. Ramsey N. F., *Phys. Rev.*, 103, 20 (1956).
12. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, 1953.
13. Тег Нагг D., *Elements of Statistical Mechanics*, New York, 1954.
- 14*. Van Vleck J. H., *The Theory of Electrical and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932.
- 15*. Терлецкий Я. П., *ЖЭТФ*, 9, 796 (1939).
- 16*. Басов Н. Г., Прохоров А. М., *ЖЭТФ*, 27, 431 (1954); УФН, 58, вып. 3, 458 (1955).
- 17*. Gordon J. P., Zeiger H. J., Townes C. H., *Phys. Rev.*, 95, No. 1, 282 (1954).
- 18*. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж., *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, изд-во «Мир», 1965.