
ГЛАВА 4

Примеры ко второй главе

Начнем с одного простого, но полезного замечания. Мы установили, что функция

$$Z = \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}$$

является «мультипликативной» и, следовательно,

$$\Psi = k \log Z = k \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}$$

и все прочие термодинамические функции строго аддитивны при условии, что рассматриваемая система состоит из двух (или большего числа) систем, связанных между собой небольшой энергией взаимодействия, так что ее уровни ε_l являются суммами любого уровня первой системы (α_n) и любого уровня второй системы (β_m) и т. д.

Математически тривиальным, но физически существенным является следующее замечание: такая же «мультипликативная», или «аддитивная», схема получается также и в том случае, когда уровни суть суммы двух или более уровней различных родов, взятых во всех возможных комбинациях, хотя бы даже сама система и не представляла собой реального соединения двух или более систем.

Например, если система представляет собой одну молекулу газа, энергия которой является суммой ее трансляционной, ротационной и вибрационной энергий, то все термодинамические функции построены аддитивно из трансляционных, ротационных и вибрационных частей: с математической стороны это будет то же самое, как если бы эти три типа энергии относились к трем независимым системам, соединенным друг с другом.

Подобным же образом мы можем трактовать идеальный газ (L молекул с малой энергией взаимодействия), рассматривая сначала в тех же условиях одну молекулу и умножая затем термодинамические функции на L . Впрочем, это является не чем иным, как приложением

первоначальной идеи «аддитивности» к двум или более слабо взаимодействующим системам.

Приводимые ниже простые примеры охватывают далеко не всю область применимости этих замечаний.

а) *Свободная материальная точка*
(идеальный одноатомный газ)

Рассмотрим материальную точку «классически», рассуждая обычным старомодным образом. Не заботясь о возможном квантовании, выберем в качестве уровней ячейки фазового шестимерного пространства

$$x, y, z, p_x, p_y, p_z.$$

Энергия равна $\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$, где m — масса точки.

Z является статистическим интегралом (заменяющим здесь статистическую сумму) от

$$e^{-\frac{\mu(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

по всему фазовому пространству (и сокращенно обозначает $\frac{1}{kT}$). Интеграл по первым трем переменным равен объему V , по остальным переменным интегрирование производится от $-\infty$ до $+\infty$.

Тогда

$$Z = V \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mu(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}} dp_x dp_y dp_z$$

и после очевидного преобразования переменных:

$$Z = V \left\{ \frac{2m}{\mu} \right\}^{\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta.$$

Интеграл является постоянной величиной, которая нас не интересует, поскольку сейчас нам нужны лишь производные от логарифма Z .

Итак,

$$\Psi = k \log Z = k \log V + \frac{3k}{2} \log T + \text{const.}$$

Эти формулы относятся к одному атому. Для L атомов ($kL = R$)

$$\Psi = R \log V + \frac{3}{2} R \log T + \text{const.}$$

Отсюда, с помощью (2.23) и (2.22), получаем хорошо известные формулы

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \frac{3}{2} RT, \quad p = T \frac{R}{V}.$$

Эта трактовка в настоящее время считается ошибочной. Современная трактовка будет приведена ниже. Она требует математических методов, которые будут развиты в следующей главе.

б) Осциллятор Планка

Уровни суть:

$$\varepsilon_l = \left(l + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (l = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Отсюда

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\mu h\nu} \left(l + \frac{1}{2}\right) = (\text{если положить } \mu h\nu = \frac{h\nu}{kT} = x) = \\ &= e^{-\frac{1}{2}x} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-lx} = e^{-\frac{1}{2}x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{1}{2}x}. \end{aligned}$$

Далее,

$$\Psi = k \log Z = -k \log \operatorname{sh} \frac{1}{2}x - k \log 2,$$

$$\begin{aligned} U &= T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -kT^2 \frac{\operatorname{ch} \frac{1}{2}x}{\operatorname{sh} \frac{1}{2}x} \cdot \frac{1}{2} \left(-\frac{h\nu}{kT^2}\right) = \\ &= \frac{h\nu}{2} \frac{e^{\frac{1}{2}x} + e^{-\frac{1}{2}x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} = \frac{h\nu}{2} \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \end{aligned}$$

В этих хорошо известных выражениях «нулевая энергия» $\frac{1}{2}h\nu$ обычно опускается.

с) Осциллятор Ферми

Эта система является особенно простой (как мы увидим далее, она создана для того, чтобы сформулировать статистику Ферми). Этот осциллятор может иметь лишь один из двух уровней — 0 или ε . Тогда

$$Z = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad \Psi = k \log \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right),$$

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = kT^2 \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \frac{\varepsilon}{kT^2} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}.$$

Сравним это выражение со вторым членом правой части последнего уравнения раздела b) (полагая там $\varepsilon = h\nu$). Различие заключается лишь в знаке перед единицей в знаменателе. В дальнейшем мы увидим, что это является основой существенного различия между статистикой Эйнштейна–Бозе и статистикой Ферми–Дирака.

Термодинамические функции системы, состоящей из L осцилляторов Планка или из L осцилляторов Ферми, могут быть, разумеется, получены умножением на L .