Учебники НГТУ

Серия основана в 2001 году



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «УЧЕБНИКИ НГТУ»

д-р техн. наук, проф. (председатель) *Н.В. Пустовой* д-р техн. наук, проф. (зам. председателя) *Г.И. Расторгуев*

д-р техн. наук, проф. А.А. Батаев д-р техн. наук, проф. А.Г. Вострецов д-р техн. наук, проф. В.А. Жмудь д-р техн. наук, проф. В.А. Гридчин д-р техн. наук, проф. В.И. Денисов д-р физ.-мат. наук, проф. В.Г. Дубровский д-р экон. наук, проф. К.Т. Джурабаев д-р филос. наук, проф. В.И. Игнатьев д-р филос. наук, проф. В.В. Крюков д-р техн. наук, проф. Х.М. Рахимянов д-р филос. наук, проф. М.В. Ромм д-р техн. наук, проф. Ю.Г. Соловейчик д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Селезнев д-р техн. наук, проф. А.А. Спектор д-р юрид. наук, доц. В.Л. Толстых д-р техн. наук, проф. А.Г. Фишов д-р экон. наук, проф. М.В. Хайруллина д-р техн. наук, проф. А.Ф. Шевченко д-р техн. наук, проф. Н.И. Щуров

Е.А. КРАСНОПЕВЦЕВ

СПЕЦГЛАВЫ ФИЗИКИ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ



УДК 53:519.25(075.8) К 782

> Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, доцент В.А. Гайслер; д-р физ.-мат. наук, профессор В.Г. Дубровский; д-р физ.-мат. наук, доцент Т.С. Шамирзаев

Работа подготовлена на кафедре полупроводниковых приборов и микроэлектроники НГТУ для студентов инженерно-физических специальностей

Краснопевцев Е.А.

К 782 Спецглавы физики. Статистическая физика равновесных систем: учеб. пособие / Е.А. Краснопевцев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – 387 с. (Серия «Учебники НГТУ»).

ISBN 978-5-7782-3366-9

Излагаются основы статистической физики классических и квантовых равновесных систем. Приводятся примеры, иллюстрирующие теоретические положения из области микро- и наноэлектроники. Представлены задачи для самостоятельной работы и индивидуальных заданий.

УДК 53:519.25(075.8)

ISBN 978-5-7782-3366-9

© Краснопевцев Е.А., 2014, 2017

© Новосибирский государственный технический университет, 2014, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Основные положения	9
Глава 1. Основы теории вероятностей. Лискретные	
распределения	11
1.1. Вероятность случайного события	11
1.2. Теоремы о вероятности	12
1.3. Характеристики случайной дискретной величины	13
1.4. Характеристики случайной непрерывной величины	17
1.5. Биномиальное распределение	19
1.6. Распределение Пуассона	22
1.7. Нормальное распределение	24
Примеры 1	27
Глава 2. Статистическая физика классических систем	45
2.1. Фазовое пространство системы частиц	47
2.2. Число микросостояний	49
2.3. Энергетическая плотность состояний	53
2.4. Характеристики макросостояния	57
2.5. Фазовый ансамбль и функция распределения	60
2.6. Теорема Лиувилля	63
2.7. Микроканоническое распределение	67
Примеры 2	73
2.8. Каноническое распределение	82
2.9. Макрохарактеристики и статистический интеграл	88
Примеры 3	92
2.10. Распределение тепловой энергии по степеням свободы	106
Примеры 4	110
2.11. Распределение Максвелла	120
2.12. Поток частиц	129
Примеры 5	134
Задачи 1	146
2.13. Распределение Больцмана	151
Примеры 6	155
2.14. Химический потенциал и активность	163

2.15. Распределение частиц по состояниям	168
2.16. Термодинамические потенциалы системы с переменным	
числом частиц	172
2.17. Большое каноническое распределение	173
Примеры 7	178
2.18. Условия применимости классической статистической физики	187
Задачи 2	192
Глава 3. Квантовая статистическая физика	197
3.1. Плотность состояний частицы	197
Примеры 8	201
3.2. Каноническое распределение квантового газа	218
Примеры 9	224
Глава 4. Статистические распрелеления газов фермионов	
и бозонов	239
4.1. Большое каноническое распределение, квантовой системы	240
4.2. Распределение фермионов	
4.3. Распределение бозонов	245
4.4. Распределения в квантовых и классических системах	246
4.5. Электронный газ металла и полупроводника	250
4.6. Распределение Ферми–Дирака для <i>f</i> -мерного газа	259
4.7. Двухмерный электронный газ	265
4.8. Одномерный электронный газ	271
4.9. Баллистический проводник	274
4.10. Сканирующий туннельный микроскоп	283
Примеры 10	288
4.11. ФОТОННЫИ ГАЗ	310
11римеры 11	320
4.12. ФОНОННЫЙ 1а3 Примеры 12	329
4 13 Конденсация Бозе–Эйнштейна	338
4 14 Осуществление и применение конленсации	355
Примеры 13	363
Задачи З	372
Приложения	378
1 Физические постоянные	378
2 Интегралы классической статистики	
3. Интегралы квантовой статистики	380
4. Суммы рядов	381
Библиографический список	382
Прелметный указатель	384
$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$	

При изучении наук примеры полезнее правил. Исаак Ньютон

Введение

татистика (от лат. status – «состояние дел») представляет сложные и многообразные факты в сжатой форме, используя методы теории вероятностей. Макроскопический объект состоит из множества заряженных микрочастиц. Описать их детальное поведение на основе законов механики и электродинамики невозможно, поскольку слабое изменение начальных условий кардинально меняет последующее поведение частиц. Соотношение неопределенности квантовой механики запрещает одновременное высокоточное измерение положения и импульса частицы. Экспериментальное исследование также не может зарегистрировать данные о всех микрочастицах, но дает лишь усредненные характеристики. При недостатке информации статистическая физика использует метод, который учитывает все возможные микросостояния системы и определяет вероятности реализации каждого из них. В результате устанавливается связь между микросостояниями и усредненными макроскопическими характеристиками системы. Статистическая физика позволяет понять, количественно описать и использовать в технических устройствах явления в газах, жидкостях, твердых телах, а также в микро- и нанообъектах, состоящих из многих частиц.

Для системы в **термодинамическом равновесии** температура и некоторые другие макроскопические параметры одинаковы для любой подсистемы и не зависят от времени. Изолированная система самопроизвольно приходит к термодинамическому равновесию. Особенности этого процесса зависят от начального состояния системы и от свойств частиц. Термодинамически равновесная система, рассматриваемая как **макросостояние**, описывается средними по микросостояниям значениями физических величин, и их законы имеют универсальный характер.

Для описания термодинамически равновесной системы используется многомерное фазовое пространство, каждая точка которого в рамках классической механики представляет микросостояние системы, т. е. совокупность координат и импульсов всех частиц в определенный момент времени. С течением времени эта точка перемещается по фазовому пространству, поскольку импульсы частиц не равны нулю, а также за счет взаимодействий частиц. Квантовая механика уточняет этот подход, заменяя точку фазового пространства малой областью с размером, пропорциональным постоянной Планка в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга. Одному и тому же макросостоянию отвечает множество микросостояний, через которые проходит система с течением времени. Совокупность таких микросостояний образует фазовый ансамбль. Вероятность обнаружения системы в единице объема фазового пространства есть функция распределения. Она позволяет получить средние значения и флуктуации макро- и микрохарактеристик системы. Универсальный метод нахождения функции распределения разработал в 1902 г. американский физик Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903) в работе «Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики». Для термодинамически равновесной изолированной системы, имеющей определенную энергию, объем и число частиц, он получил микроканоническое распределение. Система, являющаяся частью термостата, т. е. имеющая определенную температуру, а также объем и число частиц, описывается каноническим распределением.

Частицы идеального газа независимы друг от друга. В случае канонического распределения можно мысленно выделить одну частицу газа и рассматривать остальные как термостат. Поведение частицы определяется ее гамильтонианом, т. е. полной энергией, выраженной через координаты и импульсы, а также начальными и граничными условиями. Гамильтониан задает поведение частицы в фазовом пространстве и энергетический спектр состояний, описываемый плотностью состояний. Распределение частиц по состояниям зависит от температуры и описывается каноническим распределением. Этот метод использовали в 1924–1926 годах для описания квантовых частиц с целым спином Шатьендранат Бозе (1858–1937) и Альберт Эйнштейн (1879–1955) и для частиц с полуцелым спином – Энрико Ферми (1901– 1954) и Поль Дирак (1902–1984).

Обзор исторического развития статистической физики дан в учебнике [1]. Концептуальные детали дисциплины читатель найдет в приложенном библиографическом списке. В пособии изложены и обоснованы основные положения и методы статистической физики равновесных состояний идеального газа, имеющие практические приложения к микро- и наносистемам, приведены примеры применения теории.

Идеальный газ образуют разреженные газы атомов и молекул, валентные электроны металла, электроны и дырки полупроводника, фононы – кванты упругих волн теплового движения узлов кристалла, фотоны – кванты электромагнитных волн теплового излучения в полости. В первой части учебного пособия рассматриваются системы частиц, подчиняющихся классической механике. Во второй части изучаются системы частиц, описываемые квантовой механикой. Все разделы проиллюстрированы примерами решений задач, подобранных из курсов физики твердого тела и физики полупроводников и являющихся своеобразным введением к этим дисциплинам. Приведены задачи для самостоятельной работы. Пособие предназначено для студентов инженерно-физических специальностей, прослушавших курсы: Общая и прикладная физика, Математический анализ, Методы математической физики, Квантовая механика. Основные понятия, законы и соотношения термодинамики предполагаются известными читателю.

Основные положения

Объектом исследования является равновесный идеальный газ частиц, находящихся в сосуде, или в потенциальной яме. Газ – от греч. χάος – «хаос» – множество частиц, движущихся хаотически. Особенности идеального газа:

- частицы движутся независимо друг от друга;
- суммарный объем частиц мал по сравнению с объемом сосуда;
- частицы не взаимодействуют на расстоянии;

 – соударения частиц друг с другом и со стенкой упругие и происходят за пренебрежимо малое время.

Равновесный газ имеет постоянные во времени макрохарактеристики, например: температуру, давление, внутреннюю энергию и другие.

Частица газа характеризуется в классической механике гамильтонианом, ее движение определяется уравнениями Гамильтона. Микросостояние системы описывается совокупностью координат и импульсов всех частиц газа, взятых в один момент времени. С течением времени микросостояние равновесного газа изменяется.

Для отображения множества микросостояний системы используется фазовое пространство с размерностью, пропорциональной числу частиц. Каждая точка пространства с малой окрестностью представляет микросостояние, т. е. включает положения в пространстве и импульсы всех частиц газа, взятых с минимальной погрешностью. С течением времени точка перемещается по фазовому пространству. Методы статистической физики позволяют найти вероятность обнаружения микросостояния в той или иной области фазового пространства.

Система как макрообъект характеризуется макросостоянием, его описывают макрохарактеристики – температура, энергия, давление, энтропия, намагниченность и др. Для стационарной системы макрохарактеристики постоянны во времени. Микрохарактеристики газа, описывающие микросостояние, изменяются хаотически. Макрохарактеристика получается усреднением микрохарактеристик по фазовому пространству.

Задача статистической физики – связать вероятность микросостояния с макрохарактеристиками системы. Для этого используется функция распределения микросостояний по фазовому пространству или функция распределения частиц по уровням энергии системы. Функции получаются методом Гиббса при помощи теории вероятностей.

Изолированная от окружающей среды система с фиксированными энергией, объемом и числом частиц описывается микроканоническим распределением.

Система с фиксированной температурой, объемом и числом частиц подчиняется каноническому распределению.

Система с фиксированными температурой, объемом и с переменным числом частиц описывается **большим каноническим распреде**лением.

Система квантовых частиц с полуцелым спином (электроны, дырки полупроводника, атомы) подчиняется распределению Ферми– Дирака.

Система квантовых частиц с целым спином (фотоны, фононы, атомы) описывается распределением Бозе–Эйнштейна.

Глава 1 ОСНОВЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ. ДИСКРЕТНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Вероятность случайного события

Событие – появление определенного признака. Вероятность события равна относительному числу его появлений. Например, у газа в сосуде с течением времени хаотически изменяется концентрация частиц около точки **r**, т. е. число частиц в единице объема

 $n(\mathbf{r},t) \equiv \frac{$ число частиц в элементе объема объем элемента

Для дискретного набора возможных концентраций событием является наблюдение определенной концентрации n_k . Для получения вероятности этого события проводим N измерений, концентрация n_k , рассматриваемая как положительный результат, наблюдается N_k раз, тогда **вероятность результата**

$$W(n_k) \equiv \frac{\text{число положительных результатов}}{\text{число измерений} \to \infty} = \lim_{N \to \infty} \frac{N_k}{N}.$$
 (1.1)

Область значений вероятности ограничена интервалом $0 \le W \le 1$ между невозможным и достоверным событиями. Зависимость W(n) называется функцией распределения вероятности событий. Например, при бросании симметричной игральной кости, имеющей 6 граней, вероятность выпадения какой-либо определенной грани равна 1/6 и распределение вероятности равномерное.

1.2. Теоремы о вероятности

Несовместимые события A_1 , A_2 ,..., A_k не могут произойти одновременно. Например, если бросать шестигранную кость, на каждой грани которой написано число от 1 до 6, можно получить результат: или 1, или 2,..., или 6. Выполняется теорема сложения вероятностей несовместимых событий – вероятность сложного события A или Bравна сумме вероятностей отдельных событий:

$$W(A$$
 или $B) \equiv \lim_{N \to \infty} \frac{N(A) + N(B)}{N} = W(A) + W(B).$ (1.2)

Если $A_1, A_2, ..., A_k$ – полный набор несовместимых событий, включающий все возможные события, то какое-либо из них обязательно происходит, тогда выполняется

$$W(A_1$$
или $A_2, ...,$ или $A_k) = 1$.

С учетом (1.2) получаем условие нормировки вероятностей для полного набора несовместимых событий

$$\sum_{i=1}^{k} W(A_i) = 1.$$
 (1.3)

Например, движения молекулы газа по и против некоторой оси образуют полный набор независимых направлений движения

$$W(влево) + W(вправо) = 1.$$

Если гамильтониан системы симметричен по направлениям, тогда

$$W(влево) = W(вправо) = 1/2$$
.

Независимые события A_1 , A_2 , ..., A_k не влияют друг на друга. Например, частицы идеального газа движутся независимо друг от друга, и положение одной частицы не влияет на положение другой частицы. Выполняется теорема об умножении вероятностей независимых событий – вероятность сложного события A и B равна произведению вероятностей отдельных событий

$$W(A \bowtie B) = W(A) W(B). \tag{1.4}$$

Для k независимых событий

$$W(A_1 \sqcup A_2, \amalg A_3 \dots \amalg A_k) = W(A_1) W(A_2) W(A_3) \dots W(A_k).$$

Например, в объеме V_0 , все точки которого равноправные, находится частица. Объем V_0 мысленно разбиваем на N одинаковых ячеек объемом $V = V_0 / N$. При обследовании всех ячеек, т. е. при $N = V_0 / V$ измерениях, положительный результат будет только в одной ячейке. Вероятность найти частицу в одной произвольной ячейке согласно (1.1)

$$W_1 = \frac{\text{число положительных результатов}}{\text{число измерений}} = \frac{1}{N} = \frac{V}{V_0}.$$
 (1.5)

Если в V_0 находится *m* независимых частиц, то вероятность, что весь газ окажется в объеме *V*, находим из (1.4):

$$W_m = W_1^m = (V / V_0)^m.$$
(1.6)

1.3. Характеристики случайной дискретной величины

Среднее значение величины x, для которой возможны значения $x_1, x_2, ..., x_k$. Измерения проводятся N раз, результат x_i наблюдается N_i раз, тогда

$$N_1 + N_2 + \ldots + N_i + \ldots + N_k = N$$
.

Среднее значение

$$\overline{x} = \frac{\text{сумма результатов измерений}}{\text{число всех измерений}} = \frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + ... + x_k N_k}{N}$$
.

При $N \to \infty$ с учетом (1.1) получаем

$$\overline{x} = \sum_{i} x_i W(x_i) \,. \tag{1.7}$$

Для функции случайной величины

$$\overline{f(x)} = \sum_{i} f(x_i) W(x_i).$$
(1.8)

Среднее значение случайной величины равно сумме произведений ее значений на вероятности этих значений. При $f(x_i) = 1$ получаем

 $\overline{f(x)} = 1$ и (1.8) дает нормировку вероятности

$$\sum_{i} W(x_i) = 1. \tag{1.9}$$

Свойства среднего. Для *с* = const и независимых случайных величин *x* и *y* выполняются следующие свойства.

1. Постоянная выносится из-под знака усреднения

$$\overline{cf(x)} = c \overline{f(x)}$$
.

2. Среднее от суммы/разности равно сумме/разности средних

$$f(x) \pm g(x) = f(x) \pm g(x)$$

3. Среднее от произведения независимых величин равно произведению их средних

$$\overline{x y} = \overline{x y}$$

Свойство 1 следует из определения среднего (1.8). При обосновании свойства 2 учитываем, что функция $W(x_i)$, описывающая распределение случайной величины *x*, одинакова для $f(x_i)$ и $g(x_i)$, тогда

$$\overline{f(x) \pm g(x)} = \sum_{i} W(x_i) \left[f(x_i) \pm g(x_i) \right] =$$
$$= \sum_{i} W(x_i) f(x_i) \pm \sum_{i} W(x_i) g(x_i) = \overline{f(x)} \pm \overline{g(x)}.$$

При доказательстве свойства 3 используется функция распределения $W_{x,y}(x_i, y_k)$ независимых случайных величин *x* и *y*. Согласно теореме об умножении вероятностей независимых событий

$$W_{x,v}(x_i, y_k) = W_x(x_i)W_v(y_k),$$

тогда

$$\overline{x y} = \sum_{i,k} W_{x,y}(x_i, y_k) x_i y_k = \sum_{i,k} x_i W_x(x_i) W_y(y_k) y_k =$$
$$= \sum_i W(x_i) x_i \sum_k W(y_k) y_k = \overline{x y}.$$

Характеристики на основе среднего

Отклонение от среднего

$$\Delta x = x - \overline{x} \; .$$

Среднее отклонение от среднего случайной величины равно нулю

$$\overline{\Delta x} = \overline{x - \overline{x}} = \overline{x} - \overline{x} = 0.$$

Среднее квадратичное случайной величины

$$\overline{x^2} \equiv \sum_i W_i x_i^2 . \tag{1.10}$$

Дисперсия – среднее квадратичное отклонение от среднего

$$D \equiv \overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \overline{x})^2} = \overline{x^2 - 2x\overline{x} + \overline{x}^2} = \overline{x^2} - \overline{x}^2.$$
(1.11)

Флуктуация или стандартное отклонение – корень квадратный из дисперсии

$$\delta x \equiv \sqrt{D} = \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{x^2 - (\overline{x})^2} . \qquad (1.12)$$

Относительная флуктуация

$$\frac{\delta x}{\overline{x}} = \frac{\sqrt{\overline{x^2} - (\overline{x})^2}}{\overline{x}}.$$
(1.13)

Если *х* случайным образом изменяется с течением времени, то относительная флуктуация показывает долю времени, в течение которой система находится в состоянии с $x \neq \overline{x}$.

В примере 1.2 показано, что относительная флуктуация аддитивной случайной величины, характеризующей систему, уменьшается обратно пропорционально корню квадратному из числа независимых подсистем. Примером аддитивной величины (от лат. additivus – «прибавляемый») является энергия. Относительная флуктуация энергии для макросистемы ничтожно мала, для микросистемы она существенна.

Производящая функция $\Phi(x)$ для дискретного распределения W(n) случайной величины n ($0 \le n \le N$) определяется в виде

$$\Phi_N(x) \equiv \sum_{n=0}^{N} W(n) x^n , \qquad (1.14)$$

где *х* – произвольное вещественное число.

Функция распределения вероятности выражается через производящую функцию

$$W(n) = \frac{1}{n!} \frac{d^{n} \Phi_{N}(x)}{dx^{n}} \bigg|_{x=0},$$
(1.15)

где использовано

D

$$\frac{d^m}{dx^m} x^n = \begin{cases} \frac{n!}{(n-m)!} x^{n-m}, & m \le n, \\ 0, & m > n, \end{cases}$$
$$\frac{d^m}{dx^m} x^n \bigg|_{x=0} = \begin{cases} n!, & m = n, \\ 0, & m \ne n. \end{cases}$$

$$\Phi_N(1) = 1. \tag{1.16}$$

Для получения средних значений случайной величины дифференцируем (1.14)

$$\frac{d}{dx}\Phi_N(x) = \sum_{n=0}^N n W(n) x^{n-1}$$

и находим

$$\overline{n} \equiv \sum_{n=0}^{N} n W(n) = \frac{d\Phi_N(x)}{dx} \bigg|_{x=1}.$$
(1.17)

Двукратное дифференцирование (1.14) дает

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{N} n^2 W(n) = \frac{d^2 \Phi_N(x)}{dx^2} \bigg|_{x=1} + \overline{n}.$$
 (1.18)

Заменяем $x = e^{y}$ в (1.14):

$$\Phi_N(e^y) = \sum_{n=0}^N W(n) e^{yn} \, ,$$

получаем

$$\overline{n^m} = \frac{d^m \Phi_N(e^y)}{dy^m} \bigg|_{y=0},$$

$$D = \frac{d^2 \Phi_N(e^y)}{dy^2} \bigg|_{y=0} - \left[\frac{d \Phi_N(e^y)}{dy} \bigg|_{y=0} \right]^2.$$
(1.19)

Использование производящей функции упрощает вывод соотношений теории вероятности.

1.4. Характеристики случайной непрерывной величины

Если случайная величина x изменяется непрерывно, то вероятность ее нахождения в интервале (x, x + dx) равна dW(x).

Плотность вероятности или функция распределения *x* равна вероятности ее обнаружения в единичном интервале около значения *x*:

$$w(x) \equiv \frac{dW(x)}{dx}.$$
 (1.20)

Тогда вероятность нахождения в интервале dx около x

$$dW(x) = w(x) dx$$
.

Для стационарного случайного процесса w(x) не зависит от времени. Например, для равновесного газа вероятность обнаружения у частицы скорости в интервале $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$ равна

$$dW(\mathbf{v}) = w(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = \frac{dn(\mathbf{v})}{n},$$

где $dn(\mathbf{v})$ – концентрация частиц, скорости которых находятся в указанном интервале; n – концентрация частиц со всеми скоростями. Тогда плотность вероятности

$$w(\mathbf{v}) = \frac{1}{n} \frac{dn(\mathbf{v})}{d\mathbf{v}}.$$
 (1.21)

Условие нормировки

$$\int dW(x) = \int w(x) \, dx = 1 \tag{1.22}$$

следует из того, что интервал интегрирования заключает в себе полный набор реализаций случайной величины. Для (1.21) из (1.22) в виде

$$\int dW(\mathbf{v}) = \int w(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = 1$$

получаем

$$\int dn(\mathbf{v}) = n \, .$$

Средние значения случайной величины x и ее функции f(x) равны

$$\overline{x} = \int x \, dW(x) = \int x \, w(x) \, dx ,$$

$$\overline{f} = \int f(x) \, w(x) \, dx , \qquad (1.23)$$

где интегрирование ведется по всей области определения *х*.

Характеристическая функция h(u) является фурье-образом плотности вероятности, или средним значением функции e^{-iux} по рассматриваемому распределению

$$h(u) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w(x) e^{-iux} dx = \overline{e^{-iux}} . \qquad (1.24)$$

Обратное преобразование Фурье выражает функцию распределения через характеристическую функцию

$$w(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h(u) e^{iux} du .$$
 (1.25)

Из (1.24) находим нормировку вероятности

$$h(0) = 1. \tag{1.26}$$

Для среднего значения из (1.23) и (1.24) получаем

$$\overline{x^n} = i^n \frac{d^n h}{du^n}\Big|_{u=0}.$$
(1.27)

Рассмотрим дискретные распределения.

1.5. Биномиальное распределение

Имеются N независимых частиц или N независимых попыток с положительным или отрицательным результатом. Если известна вероятность p положительного результата для одной частицы или попытки, то вероятность положительного результата для любых $n \le N$ частиц или попыток описывается биномиальным распределением

$$W_{p,N}(n) = \binom{N}{n} p^{n} (1-p)^{N-n}, \qquad (1.28)$$

где $0 \le p \le 1$; $0 \le n \le N$; $\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = C_N^n$ – биномиальный ко-

эффициент; $N! \equiv 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot ... \cdot N$; 0! = 1, $(-1)! = \infty$. Выполняется

$$\binom{N}{n} = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{1\cdot 2\cdot \dots \cdot n},$$
$$\binom{N}{0} = \binom{N}{N} = 1, \quad \binom{N}{1} = \binom{N}{N-1} = N, \quad W_{p,1}(1) = p.$$

Распределение обосновал Я. Бернулли, результат опубликован в 1713 г.

Доказательство (1.28) проведем на конкретном примере. Рассмотрим идеальный газ из N тождественных частиц в объеме V, все точки которого равноправны. Получим вероятность обнаружения n любых частиц в объеме $\Delta V \leq V$.



Вероятность найти определенную частицу в объеме ΔV согласно (1.5)

$$p = \Delta V / V$$
.

Вероятность найти определенную частицу вне объема ΔV

$$1-p=1-\Delta V/V$$

Эти несовместимые события образуют полный набор и удовлетворяют условию нормировки.

Якоб Бернулли (1654–1705)

Вероятность найти n определенных частиц в объеме ΔV согласно теореме об умножении ве-

роятностей независимых событий (1.6) равна p^n . Вероятность найти

(N-n) определенных частиц вне объема ΔV равна $(1-p)^{N-n}$.

Вероятность найти одновременно n определенных частиц в объеме ΔV и (N - n) других частиц вне этого объема

$$p^n(1-p)^{N-n}$$

Взаимная перестановка тождественных частиц дает состояние, не отличимое от исходного. Число таких состояний есть число сочета-

ний *n* частиц из общего числа *N* и равно $\begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix}$

В результате получаем (1.28) для вероятности найти n любых частиц в объеме ΔV и (N - n) любых других частиц вне ΔV .

Условие нормировки

$$\sum_{n=0}^{N} W_{p,N}(n) = \sum_{n=0}^{N} {N \choose n} p^{n} (1-p)^{N-n} =$$
$$= \left[p + (1-p) \right]^{N} = 1$$

выполняется на основании формулы бинома Ньютона

$$\sum_{n=0}^{N} {N \choose n} a^n b^{N-n} = (a+b)^N.$$

Отсюда идет название распределения.



Исаак Ньютон (1642–1727)

Производящая функция биномиального распределения

$$\Phi_{p,N}(x) \equiv \sum_{n=0}^{N} W_{p,N}(n) \ x^{n} = (1 - p + px)^{N}$$
(1.29)

получена в примере 1.3. Выполняется нормировка (1.16)

$$\Phi_{p,N}(1) = 1.$$

Среднее число частиц в объеме ΔV получается подстановкой (1.29) в (1.17)

$$\overline{n} = \frac{d\Phi_{p,N}(x)}{dx}\bigg|_{x=1} = Np$$
(1.30)

с учетом (1.5) $p = \Delta V / V$ результат

$$\overline{n} = \frac{N\Delta V}{V} = \frac{N}{V}\Delta V$$

очевиден, поскольку N/V – средняя концентрация.

Вероятность положительного результата у частицы $p = \overline{n} / N$, следующую из (1.30), подставляем в биномиальное распределение (1.28) и получаем вероятность положительного результата для *n* любых частиц, если этот результат наблюдается в среднем у \overline{n} частиц,

$$W_{\overline{n},N}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\overline{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\overline{n}}{N}\right)^{N-n}.$$
 (1.31)

Вероятности отрицательного у всех частиц и положительного у всех частиц результатов

$$W_{\overline{n},N}(0) = \left(1 - \frac{\overline{n}}{N}\right)^N, \quad W_{\overline{n},N}(N) = \left(\frac{\overline{n}}{N}\right)^N.$$

Среднеквадратичное число частиц и дисперсия. Подстановка производящей функции (1.29) в (1.18) дает

$$\overline{n^2} = \frac{d^2 \Phi_{p,N}(x)}{dx^2} \bigg|_{x=1} + \overline{n} = Np \left(1 - p + Np\right) = \overline{n} \left(1 - p + \overline{n}\right), \quad (1.32)$$

где учтено (1.30), тогда дисперсия

$$D \equiv \overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = Np (1-p) = \overline{n} (1-p).$$
(1.33)

Дисперсия равна нулю при p = 0 и p = 1, при p = 1/2 достигается максимальное значение $D_{\text{max}} = N/4$.

График распределения для N = 10, p = 0,45, $\overline{n} = 4,5$ показан на рис. 1.1, *a*.



Рис. 1.1. Распределения биномиальное (*a*) и Пуассона (б) для *N* = 10, *n* = 4,5, *p* = 0,45

1.6. Распределение Пуассона

Вероятность появления признака у частицы считаем малой $p = \overline{n} / N \ll 1$ и большим общее число частиц $N >> \overline{n}$, тогда выполня-



Симеон Дени Пуассон (1781–1840)

ется распределение вероятности Пуассона – если признак имеют в среднем \overline{n} частиц, то его вероятность для n частиц

$$W_{\overline{n}}(n) = \frac{\overline{n}^n e^{-\overline{n}}}{n!}.$$
 (1.34)

При $\overline{n} < 1$ вероятность монотонно уменьшается с увеличением *n*. Распределение установил С. Пуассон в 1837 г. Получим распределение на основе производящей функции. **Производящая функция**. Используем (1.30) $N = \overline{n} / p$ и производящую функцию биномиального распределения (1.29)

$$\Phi_{p,\overline{n}}(x) = \left[1 + (x-1)p\right]^{\overline{n}/p}$$

Учитываем *р* << 1 и

$$\lim_{p \to 0} (1+ap)^{1/p} = e^a,$$

где *a* = *x* – 1. Получаем производящую функцию для распределения Пуассона

$$\Phi_{\overline{n}}(x) = e^{-\overline{n} + x\overline{n}}.$$
(1.35)

Выполняется нормировка (1.16) $\Phi_{\overline{n}}(1) = 1$. В (1.15)

$$W(n) = \frac{1}{n!} \frac{d^n \Phi_N(x)}{dx^n} \bigg|_{x=0}$$

подставляем (1.35) и с учетом

$$\frac{d^n \Phi_{\overline{n}}(x)}{dx^n} = \overline{n}^n \Phi_{\overline{n}}(x)$$

находим распределение Пуассона (1.34).

Среднеквадратичное число частиц и дисперсия. Из (1.32) и (1.33) при *р* <<1 получаем

$$n^2 = Np(1+Np) = \overline{n} + \overline{n}^2,$$
 (1.36)

$$D = Np = \overline{n} . \tag{1.37}$$

Для флуктуации $\delta n = \sqrt{D}$ выполняется закон больших чисел – флуктуация относительно среднего значения равна корню квадратному из среднего значения

$$\delta n = \sqrt{\overline{n}} \ . \tag{1.38}$$

Частные и рекуррентные соотношения. Из (1.34) и результатов примера 1.4 для распределения Пуассона получаем:

$$W_{\overline{n}}(0) = e^{-n}, \quad W_{\overline{n}}(\overline{n}) = W_{\overline{n}}(\overline{n} - 1),$$

$$W_{\overline{n}}(n+1) = \frac{\overline{n}}{n+1} W_{\overline{n}}(n), \quad W_{\overline{n}}(n-1) = \frac{n}{\overline{n}} W_{\overline{n}}(n),$$

$$W_{\overline{n}}(n+m) = (\overline{n})^m \frac{n!}{(n+m)!} W_{\overline{n}}(n),$$

$$W_{\overline{n}}(n-m) = \frac{1}{(\overline{n})^m} \frac{n!}{(n-m)!} W_{\overline{n}}(n). \quad (1.39)$$

Распределение Пуассона для N = 10, p = 0,45 показано на рис. 1.1, δ . Сравнение с биномиальным распределением, имеющим те же параметры и показанным на рис. 1.1, *a*, показывает погрешность, допускаемую распределением Пуассона, вызванную недостаточно малым *p* и недостаточно большим *N*.

1.7. Нормальное распределение

Если некий признак имеют в среднем \overline{n} частиц, то при большом числе частиц N и большом среднем $N >> \overline{n} >> 1$ и при относительно малом отклонении от среднего $|n - \overline{n}| = |\Delta n| << \overline{n}$ распределение Пуассона для вероятности признака у n частиц переходит в нормальное распределение, или распределение Гаусса:

$$W_{\overline{n}}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{n}}} e^{-(n-\overline{n})^2/2\overline{n}} .$$
(1.40)

Условие $|\Delta n|/\overline{n} \ll 1$ позволяет считать *n* и \overline{n} квазинепрерывными величинами, вероятность (1.40) становится плотностью вероятности

$$w_{\overline{n}}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{n}}} e^{-(n-\overline{n})^2/2\overline{n}},$$
 (1.41)

удовлетворяющей уравнению

$$\frac{\partial^2 w_{\overline{n}}(n)}{\partial n^2} = 2 \frac{\partial w_{\overline{n}}(n)}{\partial \overline{n}}.$$

Распределение получил К. Гаусс в 1809 г.

Для доказательства (1.40) используем распределение Пуассона и учитываем $N >> \overline{n}$. Логарифмируем (1.34), применяем формулу Стирлинга

$$\ln n! \cong n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n} , \quad n >> 1,$$

получаем

$$\ln W_{\overline{n}}(n) \cong n - \overline{n} - \ln \sqrt{2\pi n} - n \ln \frac{n}{\overline{n}}.$$

Заменяем

$$n = \overline{n} + \Delta n = \overline{n} \left(1 + \Delta n \,/\, \overline{n} \right),$$



Карл Фридрих Гаусс (1777–1855)

учитываем $|\Delta n|/\overline{n} << 1$, разлагаем $n \ln \frac{n}{\overline{n}}$ в ряд и сохраняем первые два слагаемых

$$n\ln\frac{n}{\overline{n}} = \overline{n}\left(1 + \frac{\Delta n}{\overline{n}}\right)\ln\left(1 + \frac{\Delta n}{\overline{n}}\right) \cong \overline{n}\left(1 + \frac{\Delta n}{\overline{n}}\right)\left\lfloor\frac{\Delta n}{\overline{n}} - \frac{(\Delta n)^2}{2\overline{n}^2}\right\rfloor =$$
$$= \Delta n\left(1 + \frac{\Delta n}{\overline{n}}\right)\left(1 - \frac{\Delta n}{2\overline{n}}\right) \cong \Delta n\left(1 + \frac{\Delta n}{2\overline{n}}\right).$$

В результате

$$\ln W_{\overline{n}}(n) \cong -\ln \sqrt{2\pi n} - \frac{(\Delta n)^2}{2\overline{n}}.$$

Потенцируем результат, заменяем $\sqrt{2\pi n} \cong \sqrt{2\pi \overline{n}}$ и получаем (1.40).

Характеристическая функция. Подставляем (1.41) в (1.24):

$$h(u) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w(x) e^{-iux} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{n}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iux - (x-\overline{n})^2/2\overline{n}} dx =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{n}}} e^{-iu\overline{n}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iuy - y^2/2\overline{n}} dy,$$

где сделана замена $x = y + \overline{n}$. Используем

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay-by^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \exp\left(\frac{a^2}{4b}\right),$$

в результате характеристическая функция для нормального распределения

$$h(u) = e^{-\overline{n}(iu+u^2/2)}.$$
 (1.42)

Выполняется (1.26) h(0) = 1, следовательно, распределение (1.41) нормировано

$$\int_{0}^{\infty} w_{\overline{n}}(n) \, dn = 1. \tag{1.43}$$

Среднее значение получаем из (1.27) и (1.42):

$$\overline{n} \equiv \int_{0}^{\infty} n w_{\overline{n}}(n) dn = i \frac{dh}{du} \bigg|_{u=0} = \overline{n}$$

Тождество означает, что в нормальном распределении (1.41) величина \overline{n} является средним значением числа частиц, обладающих выбранным признаком.

Среднее квадратичное находим аналогично:

$$\overline{n^{2}} \equiv \int_{0}^{\infty} n^{2} w_{\overline{n}}(n) \, dn = -\frac{d^{2}h}{du^{2}} \bigg|_{u=0} = \overline{n} + \overline{n}^{2} \,. \tag{1.44}$$

Дисперсия случайной величины получается из (1.44):

$$D = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = \overline{n} . \qquad (1.45)$$

Результаты (1.44) и (1.45) совпадают с выражениями (1.36) и (1.37) для распределения Пуассона. Из (1.41) и (1.45) получаем плотность вероятности в виде



 $w_{D}(n)$

$$w_D(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-D)^2/2D}.$$
 (1.46)

Функция показана на рис. 1.2.

Из (1.46) с учетом

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} e^{-x^2/2\varepsilon}$$

следует, что нормальное распределение в пределе бесконечно малой дисперсии является дельтафункцией

$$\lim_{D \to 0} w_D(n) = \delta(n - \overline{n}). \tag{1.47}$$

Центральная предельная теорема утверждает, что при суммировании большого числа независимых случайных величин, имеющих различ-



Александр Михайлович Ляпунов (1857–1918)

ные распределения, результирующее распределение близко к нормальному распределению. Теорема обосновывает применимость нормального распределения к многочисленным случайным процессам. Теорему доказал А. Ляпунов в 1901 г.

Примеры 1

1.1. Для функций f(x) и g(x) случайной величины x доказать

$$\overline{\Delta f \, \Delta g} \equiv \overline{(f - \overline{f})(g - \overline{g})} = \overline{f \, g} - \overline{f} \, \overline{g} \, .$$

Учитывая \overline{f} , \overline{g} = const, находим

$$\overline{(f-\overline{f})(g-\overline{g})} = \overline{f g} - \overline{f \overline{g}} - \overline{\overline{f g}} + \overline{f} \overline{g} =$$
$$= \overline{f g} - \overline{f} \overline{g} - \overline{f} \overline{g} - \overline{f} \overline{g} + \overline{f} \overline{g} = \overline{f g} - \overline{f} \overline{g}.$$

При f(x) = g(x) = x получаем (1.11)

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

1.2. Доказать, что дисперсия аддитивной величины, характеризующей состояние системы, пропорциональна числу независимых равноправных подсистем, а относительная дисперсия обратно пропорциональна этому числу.

Для системы, состоящей из N независимых подсистем, аддитивная величина X равна сумме ее значений x_k для всех подсистем,

$$X = \sum_{k=1}^N x_k \; .$$

Среднее от суммы равно сумме средних

$$\overline{X} = \sum_{k=1}^{N} \overline{x_k} \sim N \; .$$

Отклонение от среднего

$$\Delta X = X - \overline{X} = \sum_{k=1}^{N} (x_k - \overline{x}_k) = \sum_{k=1}^{N} \Delta x_k$$

подставляем в определение дисперсии

$$D \equiv \overline{(\Delta X)^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^N \Delta x_k\right)^2} = \sum_{k=1}^N \overline{(\Delta x_k)^2} \sim N \,.$$

Для перекрестных произведений учтено свойство 3 усреднения

$$\overline{\Delta x_m \,\Delta x_n} = \overline{\Delta x_m} \,\overline{\Delta x_n} = 0 \,, \quad m \neq n \,,$$

и использовано $\overline{\Delta x_m} = \overline{\Delta x_n} = 0$. Не равными нулю остаются квадраты отклонений $(\Delta x_k)^2$, близкие для равноправных подсистем. В результате дисперсия аддитивной характеристики для *N* статистически независимых подсистем пропорциональна их числу. Находим флуктуацию

$$\delta X = \sqrt{D} \sim \sqrt{N} \,. \tag{\Pi.1.1}$$

ПРИМЕРЫ 1

Относительная дисперсия и относительная флуктуация

$$\frac{D}{\overline{X}^2} \sim \frac{1}{N}, \quad \frac{\delta X}{\overline{X}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{\Pi.1.2}$$

уменьшаются обратно пропорционально числу независимых подсистем. Молекулы тела можно считать независимыми. Для макроскопического тела их число велико, поэтому аддитивные макрохарактеристики тела имеют ничтожно малую относительную флуктуацию и практически не отличаются от своих средних значений.

1.3. Для биномиального распределения найти производящую функцию и получить рекуррентные соотношения для функции распределения.

Биномиальное распределение (1.28) подставляем в определение производящей функции (1.14)

$$\Phi_{p,N}(x) \equiv \sum_{n=0}^{N} W_{p,N}(n) \ x^n = \sum_{n=0}^{N} {N \choose n} (px)^n (1-p)^{N-n} \ . \tag{\Pi.1.3}$$

Используем бином Ньютона

$$\sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} a^n b^{N-n} = (a+b)^N,$$

получаем производящую функцию биномиального распределения

$$\Phi_{p,N}(x) = (1 - p + px)^N.$$
(II.1.4)

Из (П.1.4) следует

$$\frac{\partial \Phi_{p,N}}{\partial x} = \frac{Np}{1-p+px} \Phi_{p,N}.$$

Подставляем (П.1.3)

$$\sum_{n} Np W_{p,N}(n) x^{n} = (1-p) \sum_{n} n W_{p,N}(n) x^{n-1} + p \sum_{n} n W_{p,N}(n) x^{n}.$$

Приравниваем коэффициенты при x^n и находим рекуррентное соотношение

$$W_{p,N}(n+1) = W_{p,N}(n) \frac{p}{1-p} \frac{N-n}{n+1}.$$
 (II.1.5)

Замена $n \to n-1$ в (П.1.5) дает

$$W_{p,N}(n-1) = W_{p,N}(n) \frac{1-p}{p} \frac{n}{N-n+1}.$$
 (II.1.6)

1.4. Для распределения Пуассона получить рекуррентные соотношения.

Дифференцируем производящую функцию (1.35) $\Phi_{\overline{n}}(x) = e^{-\overline{n} + x\overline{n}}$ и находим

$$\frac{\partial \Phi_{\overline{n}}}{\partial x} = \overline{n} \ \Phi_{\overline{n}} = \overline{n} \ e^{-\overline{n} + x\overline{n}} .$$

Подставляем (1.14)

$$\Phi_{\overline{n}}(x) \equiv \sum_{n=0}^{N} W_{\overline{n}}(n) x^{n},$$

получаем

$$\sum_{n=0}^{N} n W_{\overline{n}}(n) \ x^{n-1} = \overline{n} \ \sum_{n=0}^{N} W_{\overline{n}}(n) \ x^{n} \ .$$

Приравниваем коэффициенты при x^n и получаем рекуррентное соотношение

$$W_{\overline{n}}(n+1) = \frac{\overline{n}}{n+1} W_{\overline{n}}(n)$$
. (II.1.7)

Замена $n \rightarrow n - 1$ в (П.1.7) дает

$$W_{\overline{n}}(n-1) = \frac{n}{\overline{n}} W_{\overline{n}}(n) . \tag{\Pi.1.8}$$

Из (1.35) находим

$$\frac{\partial \Phi_{\overline{n}}}{\partial \overline{n}} = (x-1) \Phi_{\overline{n}}$$

Подставляем (1.14), приравниваем коэффициенты при x^n и получаем

$$\frac{\partial W_{\overline{n}}(n)}{\partial \overline{n}} = W_{\overline{n}}(n-1) - W_{\overline{n}}(n). \qquad (\Pi.1.9)$$

1.5. Доказать, что сумма независимых процессов, каждый из которых описывается распределением Пуассона, является пуассоновским процессом. Получить такой же результат для биномиального распределения.

Рассмотрим рассеяние двух одинаковых независимых частиц 1 и 2 на дефектах кристаллической решетки. Если \overline{r} и \overline{s} – средние числа рассеяний этих частиц за единицу времени и вероятность рассеяния на одном узле мала, тогда вероятности *r* рассеяний частицы 1 и *s* рассеяний частицы 2 описываются распределением Пуассона:

$$W_1(r) = \frac{(\overline{r})^r}{r!} e^{-\overline{r}}, \quad W_2(s) = \frac{(\overline{s})^s}{s!} e^{-\overline{s}}.$$

При фиксированном суммарном числе рассеяний n получаем s = n - r. Вероятность r и s рассеяний независимых частиц

$$W_1(r)W_2(n-r) = \frac{(\overline{r})^r(\overline{s})^{n-r}}{r!(n-r)!}e^{-(\overline{r}+\overline{s})}.$$

Суммируем по всем возможным значениям *r* и находим вероятность *n* рассеяний обеих частиц

$$W(n) = \frac{1}{n!} e^{-(\overline{r}+\overline{s})} \sum_{r=0}^{n} \frac{n!}{r!(n-r)!} (\overline{r})^r (\overline{s})^{n-r} = \frac{(\overline{r}+\overline{s})^n}{n!} e^{-(\overline{r}+\overline{s})},$$

где использован бином Ньютона. Полученное выражение является распределением Пуассона со средним числом рассеяний $\overline{n} = \overline{s} + \overline{r}$.

Повторяем предыдущее рассуждение, не ограничиваясь малостью вероятности рассеяния p на одном узле. Используем биномиальное распределение для частиц 1 и 2

$$W_{p,N_i}(n_i) = {N_i \choose n_i} p^{n_i} (1-p)^{N_i-n_i},$$

где N_i – число узлов, на которых происходило рассеяние частицы $i = 1, 2; n_i$ – число произошедших рассеяний, причем $n_i \le N_i$. Фиксируем суммарное число рассеяний $n = n_1 + n_2$. Суммируем вероятности всех возможных чисел рассеяния частицы 1 и находим вероятность nрассеяний с участием обеих независимых частиц

$$\sum_{n_1=0}^{n} W_{p,N_1}(n_1) W_{p,N_2}(n-n_1) = W_{p,N_1+N_2}(n) . \qquad (\Pi.1.10)$$

Подставляем в левую сторону равенства биномиальные распределения. Используем

$$\sum_{n_1=0}^n \binom{N_1}{n_1} \binom{N-N_1}{n-n_1} = \binom{N}{n}$$

и получаем, что результирующее распределение является биномиальным.

Суммирование вероятностей (П.1.10) для биномиального распределения соответствует перемножению производящих функций

$$\Phi_{N_1} \Phi_{N_2} = \Phi_{N_1 + N_2} \,. \tag{\Pi.1.11}$$

Для доказательства в левую сторону (П.1.11) подставляем (1.14)

$$\Phi_{N_i}(x) \equiv \sum_{n_i=0}^{N_i} W_{p,N_i}(n_i) \ x^{n_i} \ .$$

В произведении двух сумм выделяем группу слагаемых с одинаковыми множителями x^m , получаем

$$x^{m} \sum_{n_{1}=0}^{m} W_{p,N_{1}}(n_{1}) W_{p,N_{2}}(m-n_{1}) = x^{m} W_{p,N_{1}+N_{2}}(m),$$

32

где использовано (П.1.10). Суммирование по *m* в пределах $0 \le m \le N_1 + N_2$ дает правую сторону (П.1.11). Выполнение (П.1.11) также очевидно при подстановке явного вида производящей функции (П.1.4).

Полученная теорема сложения для биномиального и пуассоновского распределений обобщается на любое число процессов.

1.6. Для вакуумного диода, показанного на рис. 1.3, *а*, найти средний ток термоэмиссии, его дисперсию и относительную флуктуацию.



Рис. 1.3. Вакуумный диод (а) и ВАХ (б)

Электроны, испущенные нагретым катодом, перемещаются в вакууме электрическим полем, созданным напряжением U между катодом и анодом. Количество испущенных электронов за единицу времени зависит от температуры и площади катода и не зависит от приложенного напряжения. Вольт-амперная характеристика (BAX) показана на рис. 1.3, б. В режиме насыщения число электронов, испущенных катодом и пришедших за то же время к аноду, одинаково и не изменяется с ростом напряжения. Ток максимален и называется током насыщения $I_{\rm H}$. Электроны испускаются катодом и приходят к аноду случайным образом, независимо друг от друга, возникают импульсы тока, показанные на рис. 1.3, б и называемые дробовым шумом. Аналогичный импульсный шум создают дробинки, сыплющиеся на лист металла. Дробовой шум создается случайными независимыми движениями частиц в транспортных процессах – при испускании электронов термокатодом, при прохождении зарядов через *p*–*n*-переход. При напряжении $U < U_{\rm H}$ движение электронов к аноду оказывается настолько медленным, что из катода испускаются новые электроны до поглощения первых анодом. В результате взаимного отталкивания электроны затормаживаются, накапливаются вблизи анода, образуя электронное облако. С ним взаимодействуют электроны по пути к аноду, их движения перестают быть независимыми, дробовой шум сглаживается и уменьшается.

В режиме насыщения флуктуация числа электронов проводимости создает флуктуацию тока, регистрируемого гальванометром G. Минимальное время T, необходимое для измерения, по порядку величины равно времени затухания колебаний указателя и для баллистического гальванометра составляет несколько секунд. Продолжительность испускания электрона $\tau \sim 10^{-8}$ с, тогда число интервалов испускания за время регистрации сигнала $N = T / \tau >> 1$. Вероятность испускания электрона за время τ мала ($p \ll 1$), и применимо распределение Пуассона. Из (1.30) и (1.37) получаем среднее число электронов, испускаемых за время T, и их дисперсию:

$$\overline{n} = Np = (T / \tau) p ,$$
$$D_n \equiv \overline{(\Delta n)^2} = \overline{n} = Np = (T / \tau) p .$$

Находим прошедший средний заряд, средний ток, дисперсию и относительную флуктуацию тока:

$$\overline{Q} = e \,\overline{n} = epT \,/\,\tau \,,$$

$$\overline{I} = \overline{Q} \,/\,T = ep \,/\,\tau \,,$$

$$\overline{(\Delta Q)^2} = e^2 \,\overline{(\Delta n)^2} = e^2 \,pT \,/\,\tau \,.$$

$$D_I = \overline{(\Delta I)^2} = \frac{\overline{(\Delta Q)^2}}{T^2} = \frac{e^2 \,p}{\tau T} = \frac{e \,\overline{I}}{T} \,. \quad (\Pi.1.12)$$

$$\frac{\delta I}{\overline{I}} = \frac{\sqrt{D_I}}{\overline{I}} = \sqrt{\frac{e}{T\,\overline{I}}} \,. \tag{\Pi.1.13}$$

Относительная флуктуация тока увеличивается при уменьшении среднего тока и времени измерения *Т.* Малость вероятности

 $p = (\tau / e) \overline{I} \ll 1$ ограничивает средний ток $\overline{I} \sim e / \tau \le 1, 6 \cdot 10^{-11} \text{ A}$. При T = 1 c находим $\delta I / \overline{I} > 10^{-4}$.

Дробовой шум вакуумного диода исследовал В. Шоттки в 1918 г. и дал ему название.

Дисперсия тока, вызванная дробовым шумом, в двухмерном электронном газе при низкой температуре в магнитном поле в режиме квантового эффекта Холла измерена в 1997 г. (R. de-Picciotti, M. Reznikov, et al. Direct observation of a fractional charge // Nature **389**, 162). Из (П.1.12) $\overline{(\Delta I)^2} = e \overline{I} / T$ получена дробная величина переноси



Вальтер Герман Шоттки (1886–1976)

 $\overline{(\Delta I)^2} = e \overline{I} / T$ получена дробная величина переносимого заряда -e/3. Такой квантовый эффект Холла называется дробным.

1.7. Случайные независимые блуждания совершаются вправо с вероятностью p и влево с вероятностью q = 1 - p. Общее число шагов равно N. Найти вероятность $W_{p,N}(n)$ того, что вправо сделано n шагов, а влево (N - n). При равновероятном выборе направления найти вероятность W(m) смещения на m шагов от исходного положения, среднее и среднеквадратичное смещения.

Искомую вероятность дает биномиальное распределение (1.28)

$$W_{p,N}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}.$$

При равновероятном выборе p = q = 1/2 получаем

$$W_{1/2,N}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{1}{2^N}.$$
 (II.1.14)

Вероятности, что все шаги сделаны вправо n = N или влево n = 0, равны

$$W_{1/2,N}(N) = W_{1/2,N}(0) = 1/2^{N}$$
.

Смещение на *m* шагов достигается, если число шагов вправо *n* больше числа шагов влево (N-n) на *m*, т. е. n-(N-n) = m и

n = (N + m) / 2. Из (П.1.14) находим вероятность смещения на *m* шагов при равновероятном *N*-кратном выборе направления

$$W(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]![(N-m)/2]!2^{N}} = \left(\frac{N}{(N+m)/2}\right)\frac{1}{2^{N}}.$$
 (II.1.15)

Возвращение в исходную точку после четного числа шагов $N = 2N_0$ происходит с вероятностью

$$W(0) = \frac{(2N_0)!}{(N_0!)^2 2^{2N_0}}$$

Распределение (П.1.15) нормировано

$$\sum_{m=-N}^{N} W(m) = \frac{1}{2^{N}} \sum_{m=-N}^{N} \binom{N}{(N+m)/2} = \frac{1}{2^{N}} \sum_{k=0}^{N} \binom{N}{k} = 1.$$

Для среднего и среднеквадратичного смещения находим

$$\overline{m} = \sum_{m=-N}^{N} m W(m) = 0,$$

$$\overline{m^2} = \sum_{m=-N}^{N} m^2 W(m) = \frac{1}{2^{N-1}} \sum_{m=1}^{N} \binom{N}{(N-m)/2} m^2 =$$

$$= \frac{1}{2^{N-1}} \sum_{k=0}^{[(N-1)/2]} \binom{N}{k} (N-2k)^2 = N. \qquad (\Pi.1.16)$$

Учено W(-m) = W(m), сделана замена m = N - 2k и использована формула суммирования 4.2.2.28 из [16].

Для броуновской частицы, совершающей движения влево или вправо, выбор равновероятен и смещение *x* пропорционально *m*. Если каждый шаг происходит за равное время, то число шагов *N* пропорционально времени движения *t*. Из (П.1.16) получаем для среднеквадратичного смещения формулу Эйнштейна (П.1.21) $\overline{x^2} \sim t$.
1.8. Математический маятник совершает колебания по закону $\varphi(t) = \varphi_0 \sin(2\pi t / T)$. Найти плотность вероятности углового положения маятника и среднее квадратичное отклонение.

Вероятность равна относительному числу реализаций события. Если объект изменяет свое состояние с течением времени, то вероятность обнаружения некоторого состояния равна относительному времени пребывания в нем. Для вероятности обнаружения маятника в интервале углов (ϕ , $\phi + d\phi$) получаем

$$dW(\varphi) = w(\varphi) \ d\varphi = \frac{dt}{T/2},$$

где dt – время пребывания в интервале $d\phi$ при движении в одном направлении. Дифференцируем закон колебания и находим

$$dt = T \frac{d\varphi}{2\pi \varphi_0 \cos(2\pi t/T)} = \frac{T d\varphi}{2\pi \varphi_0 \sqrt{1 - (\varphi/\varphi_0)^2}},$$
$$dW(\varphi) = \frac{1}{\pi \sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}} d\varphi.$$

Плотность вероятности

$$w(\varphi) \equiv \frac{dW(\varphi)}{d\varphi} = \left(\pi \sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}\right)^{-1}$$

показана на рис. 1.4. Вероятность повышается вблизи точек поворота маятника, где скорость уменьшается. Чем больше амплитуда колебаний ϕ_0 , тем больше скорость маятника около положения равновесия и тем меньше вероятность его обнаружения. Выполняется нормировка

$$\int_{-\phi_0}^{\phi_0} w(\phi) \, d\phi = \frac{1}{\pi} \int_{-\phi_0}^{\phi_0} \frac{d\phi}{\sqrt{\phi_0^2 - \phi^2}} = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \frac{2}{\pi} \arcsin x \Big|_0^1 = 1,$$

где сделана замена $\phi = \phi_0 x$. Для среднего и среднего квадратичного отклонения получаем

$$\overline{\varphi} = 0, \quad \overline{\varphi^2} = \int_{-\varphi_0}^{\varphi_0} \varphi^2 w(\varphi) \, d\varphi = \varphi_0^2 \, \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{x^2 \, dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \frac{1}{2} \varphi_0^2.$$



Рис. 1.4. Плотность вероятности углового положения маятника

1.9. Найти распределение времен свободного пробега электрона в металле.

В узлах кристаллической решетки металла находятся ионы, совершающие тепловые колебания. Валентные электроны образуют газ с концентрацией ~ 10^{22} см⁻³. В любом макроскопическом объеме имеется одинаковое число положительных и отрицательных зарядов, поэтому на электрон не действуют электростатические силы и газ идеальный. Благодаря тепловому движению электрон хаотически перемещается от рассеяния с одним ионом до рассеяния с другим ионом. При нормальной температуре средняя скорость теплового движения ~100 км/с.

При термодинамическом равновесии процессы стационарные и **вероятность рассеяния электрона за единицу времени** b не зависит от момента t. За время dt вероятность рассеяния b dt. Функция распределения времен свободного пробега w(t) равна вероятности того, что время свободного движения лежит в единичном интервале около значения t.

Вероятность свободного движения до момента t и рассеяния в следующий промежуток dt по теореме умножения вероятностей независимых событий равна wb dt и является уменьшением вероятности свободного движения при переходе от $t \\ \kappa (t+dt)$. В результате dw = -b w dt. Разделяем переменные

$$\frac{dw}{w} = -b \, dt \,,$$

интегрируем

$$\int_{w_0}^{w(t)} \frac{dw}{w} = -b \int_0^t dt ,$$

38

где *w*₀ – вероятность, что время свободного движения лежит в единичном интервале около нуля. Получаем

$$\ln w \Big|_{w_0}^{w(t)} = -bt$$
,

потенцируем

$$w(t) = w_0 e^{-bt}.$$

Нормировка плотности вероятности

$$\int_{0}^{\infty} w(t) dt = w_0 \int_{0}^{\infty} e^{-bt} dt = \frac{w_0}{b} = 1$$

дает $w_0 = b$, $w(t) = b e^{-bt}$. Среднее время свободного пробега

$$\tau \equiv \overline{t} \equiv \int_{0}^{\infty} t w(t) dt = b \int_{0}^{\infty} t e^{-bt} dt = \frac{1}{b}$$
(II.1.17)



обратно вероятности рассеяния за единицу времени. При нормальной температуре $\tau \sim 10^{-15}$ с. В результате функция распределения времени свободного пробега

$$w(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$$
. (II.1.18)

Рис. 1.5. Распределение вероятности времени свободного пробега

Следовательно, **вероятность сво**бодного движения в течение циально с ростом *t*, как показано

времени *t* уменьшается экспоненциально с ростом *t*, как показано на рис. 1.5. Среднеквадратичное время свободного пробега

$$\overline{t^2} = \int_0^\infty t^2 w(t) \, dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty t^2 e^{-t/\tau} dt = 2\tau^2 \tag{\Pi.1.19}$$

равно удвоенному квадрату среднего времени свободного пробега, где интеграл вычислен по частям.

1.10. Найти скорость дрейфа \overline{v} электронов металла в электрическом поле *E*.

За время свободного движения t электрон набирает скорость at, где ускорение a = eE/m. Если при столкновении упорядоченная скорость теряется, то средняя скорость v(t) = at/2. Время свободного движения меняется от рассеяния к рассеянию на узлах кристаллической решетки. Пусть электрон испытывает последовательно N рассеяний с временами свободного пробега $t_1, t_2, ..., t_N$ и средними скоростями $v_i = a t_i/2$, тогда скорость дрейфа

$$\overline{v} = \frac{(\text{пройденный путь})}{(\text{прошедшее время})} = \frac{\sum t_i v_i}{\sum t_i} = \frac{a}{2} \frac{\sum t_i^2}{\sum t_i}.$$

Поделив числитель и знаменатель на N и полагая $N \to \infty$, получаем

$$\overline{v} = \frac{a}{2} \frac{t^2}{\overline{t}}$$

Используя $\overline{t} = \tau$ и (П.1.19), находим

$$\overline{v} = a \tau = \frac{e\tau}{m} E \equiv \mu E , \qquad (\Pi.1.20)$$

где подвижность электронов $\mu \equiv \overline{v} / E = e\tau / m$. Скорость дрейфа пропорциональна электрическому полю и среднему времени τ свободного пробега электрона. В поле напряженностью E = 10 B/м получаем $\overline{v} \sim 1$ мм/с.

1.11. Частица радиусом *r* и массой *m* находится в жидкости с динамической вязкостью η при температуре *T* и совершает броуновское движение. Доказать формулу Эйнштейна (1905 г.) для среднего квадрата смещения частицы за время *t*

$$\overline{x^2} = 2Dt , \qquad (\Pi.1.21)$$

где $D \equiv \frac{kT}{6\pi\eta r}$ – диффузионная постоянная.

ПРИМЕРЫ 1

Броуновское смещение *х* меняется с течением времени хаотически из-за ударов молекул, совершающих тепловые движения. На частицу в жидкости действует сила вязкого трения $-\gamma \frac{dx}{dt}$, пропорциональная ее скорости, где коэффициент трения $\gamma = 6\pi \eta r$. Налетающие молекулы действуют с силой f(t). Из второго закона Ньютона для частицы массой *m* получаем уравнение

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = f - \gamma \frac{dx}{dt}.$$

Перед переходом к средним значениям слагаемые умножаем на *x*:

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = f x - \gamma x \frac{dx}{dt},$$



Альберт Эйнштейн (1879–1955)

используем

$$\frac{d(x^2)}{dt} = 2x\frac{dx}{dt}, \quad \frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + 2x\frac{d^2x}{dt^2},$$

получаем

$$\frac{m}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{\gamma}{2}\frac{d(x^2)}{dt} = fx.$$

Слагаемые усредняем по большому числу частиц, совершающих аналогичные движения. Учитываем

$$\overline{fx} = f\overline{x} = 0, \quad \overline{d(x^2)/dt} = d\overline{x^2}/dt \equiv z,$$
$$\overline{d^2(x^2)/dt^2} = d^2\overline{x^2}/dt^2 = dz/dt.$$

Теорема о распределении тепловой энергии (П.4.1) дает

$$\overline{E_{\text{KUH},x}} = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}kT \; .$$

Уравнение получает вид

$$\frac{m}{2}\frac{dz}{dt} - kT + \frac{\gamma}{2}z = 0,$$

или

$$z-2D=-\tau\frac{dz}{dt},$$

где $D \equiv kT / \gamma$ – диффузионная постоянная; $\tau \equiv m / \gamma$ – время релаксации под действием вязкого трения. Разделяем переменные и интегрируем:

$$\int \frac{dz}{z - 2D} = -\frac{1}{\tau} \int dt + \ln c \,, \quad \ln \frac{z - 2D}{c} = -\frac{t}{\tau} \,,$$

находим

$$z=2D+c\ e^{-t/\tau}.$$

Второе слагаемое описывает процесс релаксации. Время релаксации

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta r} = \frac{2}{9} \frac{\rho r^2}{\eta}$$

уменьшается при увеличении вязкости жидкости η, при уменьшении инерции шарика, его плотности ρ и радиуса *r*.

При малом времени релаксации *t* >> т пренебрегаем вторым слагаемым и получаем

$$z \equiv \frac{d}{dt} \overline{x^2} = 2D \,.$$

Интегрирование дает формулу Эйнштейна (П.1.21). Приведенный вывод предложил П. Ланжевен в 1908 г. На основе (П.1.21) Ж. Перрен измерил постоянную Больцмана в 1926 г. и получил число Авогадро. Существенное влияние на броуновское движение оказывает вихревое течение жидкости, увлекаемой движением частицы. Этот эффект учли В.В. Владимирский и Ю.А. Терлецкий в 1945 г., им можно пренебречь для броуновского движения в газе. Изучался кварцевый шарик диаметром 1 мкм в воде при комнатной температуре (Direct observation of the full transition from ballistic to diffusive Brownian motion in a liquid / R. Huang, I. Chavez, et al // Nature Physics. – 2011. – Vol. 7. – Р. 576–580). Совершая броуновское движение, шарик проходит путь 1 нм за время $t \sim 10^{-6}$ с. Баллистическое движение происходит на пути ~1 Å за время $\tau \sim 10^{-7}$ с. Выполняется $t > \tau$ и применима формула Эйнштейна.

При большом времени релаксации $t < \tau$ частица движется баллистически и проходит путь $x = v_x t$, тогда $\overline{x^2} = \overline{v_x^2} t^2$. Энергия движения определяется температурой $\overline{E_{\text{кин,x}}} = m \overline{v_x^2} / 2 = kT / 2$, откуда $\overline{v_x^2} = kT / m$. В отличие от формулы Эйнштейна средний квадрат смещения частицы пропорционален квадрату времени:

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{m}t^2$$
. (II.1.22)

Виды шумов. Броуновское движение, вызванное тепловой энергией, создает тепловой шум. Как следует из (П.1.21), при тепловом шуме среднее квадратичное смещение частицы пропорционально температуре и корню квадратному из времени смещения, если оно превышает время релаксации. Тепловое движение включает два этапа. На первом частица получает случайный толчок и движется баллистически до столкновения, при этом система выведена из равновесного состояния. На втором этапе равновесное состояние восстанавливается по истечении времени релаксации. Множество таких процессов образует тепловой шум. Тепловые флуктуации обеспечивают возвращение системы в равновесное состояние после любого воздействия на нее. При большом времени релаксации по сравнению со временем баллистического движения пренебрегаем релаксацией, тогда тепловой шум становится импульсным процессом и превращается в дробовой шум, рассмотренный в примере 1.6. Тепловой шум возникает в объеме системы, дробовой шум – в процессах транспорта между частями системы, где релаксация несущественна.

При подаче на резистор постоянного напряжения помимо теплового шума появляется 1/*f*-шум со спектральной плотностью, зависящей от частоты f по закону 1 / f^{α} , где $\alpha = 0, 8 - 1, 2$ варьируется для разных 1/ *f* выполняется материалов. Закон В интервале частот (10⁻⁶...10⁶) Гц, причем нижний предел экспериментально не достигнут. Этот шум наблюдается во всех материалах и устройствах электроники, а также в разнообразных явлениях природы. Его описал J. Johnson в 1925 г. Экспериментально установлено, что спектральная плотность этого шума обратно пропорциональна числу носителей заряда в образце – закон Хуга (F. Hooge, 1969 г.), и пропорциональна квадрату тока. Нет полного понимания физических причин 1/f-шума и его общей теории. Возможно, он связан с флуктуациями сопротивления за счет числа носителей тока или их подвижности. Не исключен вклад космических факторов в 1/f-шум.

Глава 2 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Объект исследования – идеальный равновесный газ микрочастиц, подчиняющихся классической механике. Состояние частицы в момент времени характеризуется положением и импульсом.

С течением времени их изменение описывается уравнениями Гамильтона. Эти уравнения используют гамильтониан системы – полную энергию газа, выраженную через координаты и импульсы частиц. Выбор этих переменных вызван тем, что в поведении микрочастиц оказывается существенным ряд квантовых свойств. Неопределенности координаты и импульса микрочастицы связаны соотношением Гейзенберга, что используется при статистическом описании даже в рамках классической физики. Учитывается также тождественность микрочастиц одной природы. Статистическая физика



Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903)

классических систем содержит элементы полуклассической квантовой теории. Исследование теплового излучения на этой основе привело к созданию квантовой механики.

По заданному гамильтониану системы требуется найти ее возможные состояния, вероятность их реализации при заданных условиях, статистические распределения частиц по координатам, импульсам, энергии. Используется метод Дж. Гиббса, разработанный в 1902 г.

Основные понятия

Идеальный газ – множество частиц, движущихся хаотически независимо друг от друга. Частицы не взаимодействуют между собой на расстоянии, их суммарный объем мал по сравнению с объемом сосуда.

Число степеней свободы частицы – количество независимых координат частицы или типов ее движения.

Микросостояние системы – совокупность координат и импульсов всех частиц системы, взятых в один момент времени.

Фазовое пространство отображает все возможные микросостояния системы, имеет число измерений, пропорциональное числу частиц. Каждая точка X представляет микросостояние, т. е. включает положения в пространстве и импульсы всех частиц системы. С течением времени эта точка перемещается по фазовому пространству.

Энергетическая плотность состояний характеризует энергетический спектр микросостояний и связана с плотностью микросостояний в фазовом пространстве.

Макросостояние системы как единого целого описывается термодинамическими величинами – температурой, давлением, внутренней энергией, свободной энергией и другими. Для равновесной стационарной системы макрохарактеристики постоянны во времени.

Фазовый ансамбль – множество разных микросостояний, реализующих одно и то же макросостояние. С течением времени равновесная система переходит от одного микросостояния к другому, сохраняя макросостояние. Микрохарактеристика системы, описывающая микросостояние, изменяется хаотически. Макрохарактеристика получается усреднением соответствующей микрохарактеристики по фазовому ансамблю.

Распределение микросостояний по фазовому пространству w(X) есть вероятность появления системы в единице объема фазового пространства около точки X. Функция получается методом Гиббса по заданному гамильтониану, на ее основе вычисляются макрохарактеристики системы с использованием теории вероятностей.

Распределение микроканоническое описывает изолированную систему с постоянным объемом, числом частиц и полной энергией. Распределение не учитывает флуктуации энергии и числа частиц.

Распределение каноническое используется для системы, имеющей постоянный объем, число частиц и температуру благодаря тепловому контакту с термостатом. Распределение не учитывает флуктуацию числа частиц.

Распределение большое каноническое описывает систему с неизменными объемом и температурой, осуществляющую обмен энергией и частицами с внешней средой. Распределение учитывает флуктуации энергии и числа частиц. Статистический интеграл Z – нормировочная постоянная канонического распределения. Через Z выражаются макрохарактеристики системы.

Химический потенциал – макрохарактеристика системы, равная изменению энергии системы при добавлении частицы.

2.1. Фазовое пространство системы частиц

Микросостояние системы из *N* частиц отображается точкой фазового пространства

$$X \equiv (q_1, q_2, ..., q_n; p_1, p_2, ..., p_n),$$

где q_k и p_k – обобщенные координаты и импульсы частицы газа. Число координат частицы равно числу проекций ее импульса и равно числу степеней свободы f. Число независимых координат системы равно числу ее степеней свободы n = fN. Число независимых координат фазового пространства равно 2n. Для каждой системы используется свое фазовое пространство.

Число степеней свободы частицы идеального газа f есть число независимых координат, определяющих положение частицы в пространстве. Изменение координаты означает движение, тогда f – число независимых видов движений. Рассмотрим частные случаи.

Атом, рассматриваемый как материальная точка, имеет в трехмерном пространстве координаты (x, y, z) и f = 3. Изменение координат дает три независимых поступательных движения вдоль декартовых осей. Вращательные движения не изменяют координат.

Двухатомная молекула. Два атома имеют 6 координат. Если между атомами имеется жесткая связь длиной *l*, тогда координаты связаны одним уравнением – теоремой Пифагора

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2.$$

Независимыми являются $f = 3 \cdot 2 - 1 = 5$ координат. Их изменение дает три поступательных и два вращательных движения вокруг осей *x* и *z*, как показано на рис. 2.1. Вращение вокруг оси *y* не изменяет координат атомов.

Если связь между атомами упругая, то атомы колеблются относительно друг друга, и добавляются две степени свободы, с которыми связаны кинетическая и потенциальная энергии колебаний. В результате f = 5 + 2 = 7.



Рис. 2.1. Двухатомная молекула

*N***-атомная молекула** ($N \ge 3$). Атомы имеют 3N координат, часть из них зависит друг от друга благодаря связям между атомами. В число степеней свободы молекулы дают вклады:

— независимые поступательные движения вдоль декартовых осей x, y и z;

 независимые вращения вокруг трех декартовых осей.

В результате для жестких связей f = 3 + 3 = 6. Остальные координаты блокированы связями между атомами, поэтому число связей (3N-6). Если все связи упругие, то на каждую приходится по две степени свободы, в результате f = 6 + (3N-6) 2 = 6(N-1). Например, для N = 3 получаем f = 12.

«Вымерзание» степеней свободы. Молекула состоит из атомов, атом содержит ядро и электроны в оболочке атома, ядро состоит из нуклонов, нуклоны – из кварков. Эти структурные элементы обладают внутренними степенями свободы. Обычно энергия связи ε_I структурных элементов молекулы велика по сравнению с тепловой энергией $\varepsilon_I >> kT$, поэтому при лабораторной температуре внутренние степени свободы не активизируются и не проявляются – «вымерзают».

При понижении температуры газа, состоящего из молекул, «вымерзают» колебательные движения молекул, вызванные упругими связями, и для многоатомной молекулы в трехмерном пространстве f = 6.

При дальнейшем понижении температуры «вымерзают» вращательные движения и f = 3.

При $T \to 0$ «вымерзают» и поступательные движения, тогда $f \to 0$ и теплоемкость стремится к нулю согласно **третьему началу термодинамики**.

Число степеней свободы идеального газа n равно сумме степеней свободы составляющих независимых частиц. Если есть N частиц и у каждой f степеней свободы, тогда n = Nf. Число измерений фазового пространства. Если число степеней свободы частицы f, то для N независимых частиц число координат n = fN, тогда вместе с проекциями импульсов число измерений фазового пространства системы 2 fN.

2.2. Число микросостояний

Объем микросостояния. Элемент объема фазового пространства для *N* независимых частиц

$$dV_X = dq_1 dq_2 ... dq_n dp_1 dp_2 ... dp_n = d^{fN} q d^{fN} p.$$

Для одномерного движения частицы N = 1, f = 1, n = fN = 1 единица измерения

$$[V_X] = [p][x] = \kappa \Gamma \cdot M^2 \cdot c^{-1} = \square \mathfrak{K} \cdot c = [h],$$

где *h* – постоянная Планка. Молекулы, атомы, электроны подчиняются законам квантовой механики – микрочастицы одной природы тождественны друг другу, выполняется соотношение Гейзенберга для неопределенностей координаты и импульса частицы

$$\delta V_X \equiv \delta x \, \delta p \ge h$$
.

Это ограничивает снизу фазовый объем микросостояния с n = 1. Следовательно, минимальный объем элементарной ячейки двухмерного фазового пространства, который занимает одно микросостояние, равен постоянной Планка h. Форма элементарной ячейки произвольна и может изменяться с течением времени. В 2fN-мерном фазовом пространстве минимальный объем микросостояния h^{fN} .

Число микросостояний газа из N частиц, находящихся в элементе объема фазового пространства $d^{fN}q d^{fN}p$, равно безразмерному объему

$$dX = \frac{d^{fN}q \, d^{fN}p}{h^{fN}N!}.$$
 (2.1)

Множитель *N*! учитывает тождественность микрочастиц, их взаимная перестановка дает *N*! физически одинаковых состояний, которые

должны учитываться однократно. Из (2.1) получаем число микросостояний газа в объеме V_X фазового пространства

$$\Delta X_N = \int_{V_X} dX = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_X} d^{fN} q \, d^{fN} p \,. \tag{2.2}$$

Микросостояния с фиксированной энергией E находятся в 2*fN*-мерном фазовом пространстве на гиперповерхности H(X) = E, где H(X) – гамильтониан системы. Число состояний внутри гиперповерхности получаем из (2.2)

$$\Delta X_N(E) = \int_{H(X)=E} dX = \int H[E - H(X)] \, dX \,, \tag{2.3}$$

где H(E) – функция Хевисайда, или функция включения:

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

При отсутствии внешнего силового воздействия координаты и импульсы частиц не зависят друг от друга, тогда интегрирования в (2.2) разделяются:

$$\Delta X_N(V_f, V_p) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_f} d^{fN} q \int_{V_p} d^{fN} p = \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} V_{p,N}, \qquad (2.4)$$

где V_f – объем сосуда, в котором находится газ; $V_{p,N} = \int\limits_{V_p} d^{fN} p$ – объ-

ем импульсного пространства, доступный для N частиц газа.

Для идеального изолированного классического газа с потенциальной энергией U = const и массами частиц *m*, не зависящими от направления, полная и кинетическая энергии постоянны и связаны с импульсами **законом дисперсии**

$$E - U = \frac{1}{2m} \left(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2 \right).$$

В импульсном пространстве получаем уравнение сферы

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2}{2m(E - U)} = 1.$$

Микросостояния идеального газа с полной энергией E и потенциальной энергией U = const находятся в импульсном пространстве на сфере радиусом $p = \sqrt{2m(E-U)}$. Импульсное пространство имеет размерность n = fN. Согласно (П.2.1) из примера 2.1 объем *n*-мерного шара радиусом *p* равен

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\,\Gamma(n/2)}\,p^n\,.$$
 (2.5)

Для газа из N частиц в объеме V_f с полной энергией $E \ge U$ из (2.4) и (2.5) получаем число микросостояний

$$\Delta X_N(E, V_f) = \frac{2}{fN \,\Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} [2\pi m(E-U)]^{fN/2}.$$
(2.6)

В общем случае не все микросостояния реализуются с одинаковой вероятностью для конкретного макросостояния системы. Степень их реализации описывает функция распределения по микросостояниям.

Число микросостояний частицы. Обобщенные координаты qи импульсы p частицы связаны с ее энергией дисперсионным соотношением $\varepsilon = \varepsilon_{\text{кин}}(p) + u(q)$. Микросостояния с фиксированной энергией находятся в 2*f*-мерном фазовом пространстве на гиперповерхности $\varepsilon = \varepsilon(p,q)$. Число состояний внутри гиперповерхности получаем из (2.2) и (2.3) при N = 1

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p,q)} d^f q \, d^f p = \frac{1}{h^f} \int \mathbf{H}[\varepsilon - \varepsilon(p,q)] \, d^f q \, d^f p \,, \quad (2.7)$$

где $H(\varepsilon) - \phi$ ункция Хевисайда. Число состояний с энергией ε в единичном объеме сосуда около точки *q*

$$n_q(\varepsilon, q) = \frac{1}{h^f} \int \mathbf{H}[\varepsilon - \varepsilon(p, q)] d^f p.$$
(2.8)

Число состояний в единичном интервале импульсов около значения p в объеме V_f

$$n_p(\varepsilon, p) = \frac{1}{h^f} \int_{V_f} \mathbf{H}[\varepsilon - \varepsilon(p, q)] d^f q.$$
(2.9)

Выполняется

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \int n_q(\varepsilon, q) d^f q = \int n_p(\varepsilon, p) d^f p.$$

Для частицы с законом дисперсии $\varepsilon = sp^t + u(q)$, где *s* и *t* – вещественные числа; *p* – модуль импульса, при фиксированных энергии и координатах гиперповерхность в импульсном пространстве является сферой радиусом $p = \{[\varepsilon - u(q)]/s\}^{1/t}$. Интеграл по импульсам в (2.7) равен объему шара (2.5)

$$V_f(\varepsilon,q) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2)} \{ [\varepsilon - u(q)]/s \}^{f/t}.$$

Результат интегрируем по координатам области, ограниченной поверхностью $u(q) = \varepsilon$, и из (2.7) получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \,\Gamma(f/2) \, h^f s^{f/t}} \, \int_{u(q) \le \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{f/t} \, d^f q \,. \tag{2.10}$$

Если энергия частицы зависит от импульса $\varepsilon = \varepsilon(p)$ и не зависит от координат u(q) = u = const, тогда в (2.7) интегрирования по координатам и импульсам разделяются. Получаем число состояний частицы с энергией ε

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} V_{p,f}(\varepsilon) , \qquad (2.11)$$

где $V_{p,f}(\varepsilon) = \int H[\varepsilon - \varepsilon(p)] d^f p = \int_{\varepsilon(p)} d^f p$ – объем импульсного про-

странства, ограниченный гиперповерхностью $\varepsilon = \varepsilon(p)$.

Для частицы с законом дисперсии $\varepsilon = sp^t + u$, где *s*, *t* и *u* – вещественные числа; *p* – модуль импульса, из (2.10) или из (2.11) при $\varepsilon \ge u$ получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2)} \frac{V_f}{h^f} [(\varepsilon - u)/s]^{f/t}.$$
(2.12)

В частности, для $\varepsilon = p^2 / 2m + u$

$$f = 1: \quad \Delta X_1(\varepsilon, L) = \frac{2L}{h} [2m(\varepsilon - u)]^{1/2} = \frac{L}{h} 2p; \quad (2.13)$$

$$f = 2: \quad \Delta X_1(\varepsilon, S) = \frac{2\pi S}{h^2} m(\varepsilon - u) = \frac{S}{h^2} \pi p^2;$$
 (2.14)

$$f = 3: \quad \Delta X_1(\varepsilon, V) = \frac{4\pi V}{3h^3} \left[2m(\varepsilon - u) \right]^{3/2} = \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p^3, \qquad (2.15)$$

где $V_1 = L$, $V_2 = S$, $V_3 = V$ – длина, площадь и объем, занятые одномерным, двухмерным и трехмерным газом соответственно. В (2.13) множитель 2 учитывает два направления импульса одномерного движения.

2.3. Энергетическая плотность состояний

Набор возможных значений энергии системы называется энергетическим спектром. Газ в ограниченном объеме имеет дискретный спектр, зависящий в общем случае от координат, от объема и от соотношения между энергией и импульсом частицы. На рис. 2.2 показан

пример энергетического спектра. При макроскопическом объеме газа расстояние между уровнями мало и спектр квазинепрерывный. Для характеристики спектра используем энергетическую плотность уровней g(E) – число уровней в единичном интервале энергии. В классической физике каждый уровень энергии соответствует определенному микросостоянию.



Рис. 2.2. Спектр энергии

Выразим энергетическую плотность спектра через распределение микросостояний по фазовому пространству.

Энергетическая плотность состояний газа. Для газа с числом частиц N в объеме V_f с энергией H(X) = E микросостояния находятся в фазовом пространстве на замкнутой гиперповерхности. Число микросостояний внутри гиперповерхности $\Delta X_N(E,V_f)$. При увеличении энергии на dE гиперповерхность сдвигается, объем фазового пространства внутри нее возрастает, число микросостояний увеличивается на

$$d\Delta X_N = g_N(E, V_f) \, dE \,, \tag{2.16}$$

где энергетическая плотность спектра состояний равна увеличению числа микросостояний при возрастании энергии на единицу

$$g_N(E, V_f) = \frac{\partial \Delta X_N(E, V_f)}{\partial E}.$$
(2.17)

Из (2.3) и (2.17) с учетом $d \operatorname{H}(E)/dE = \delta(E)$, где $\delta(E)$ – дельтафункция, находим

$$g_N(E, V_f) = \int \delta[E - H(X)] dX$$
 (2.18)

Число микросостояний внутри гиперповерхности H(X) = E получаем интегрированием (2.16)

$$\Delta X_N(E, V_f) = \int_0^E g_N(E', V_f) \, dE' \,. \tag{2.19}$$

Значок Δ, использованный в формулах, может далее опускаться для упрощения записей.

Для дисперсии $E - U = (p_1^2 + p_2^2 + ... + p_n^2)/2m$, где U = const, из (2.6) и (2.17) при $E \ge U$ получаем

$$g_N(E,V_f) = \frac{1}{\Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN}N!} \frac{[2\pi m(E-U)]^{fN/2}}{E-U}.$$
 (2.20)

Изменение числа микросостояний при вариации объема газа. Подставляем (2.18) в (2.19) и меняем порядок интегрирований:

$$\Delta X_N(E,V) = \int_0^E dE' \int \delta[E' - H(X)] \, dX = \int dX \, \int_0^E \delta[H(X) - E'] \, dE' \, .$$

Варьируем объем газа при постоянной энергии. От объема зависит гамильтониан, тогда

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial H}{\partial V} \frac{\partial}{\partial H},$$
$$\left(\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V}\right)_E = \int \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E \frac{\partial}{\partial H} \delta[H(X) - E'] dE'.$$

В аргумент дельта-функции переменные H и E' входят симметрично, заменяем $\partial/\partial H \rightarrow -\partial/\partial E'$, тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V}\right)_E = -\int \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E \frac{\partial}{\partial E'} \delta(H - E') dE' = -\int \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E d\delta(H - E').$$

На нижнем пределе внутреннего интеграла выполняется $\delta(H-0) = 0$, поскольку $H \neq 0$. В результате при увеличении объема газа на единицу число микросостояний изменяется на

$$\left(\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V}\right)_E = -\int \frac{\partial H}{\partial V} \,\delta[H(X) - E] \,dX \,. \tag{2.21}$$

Энергетическая плотность состояний частицы. Полученные соотношения для идеального газа применимы также к одной частице. Плотность состояний частицы равна числу состояний в единичном интервале энергии около значения є

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{\partial X_1(\varepsilon, V_f)}{\partial \varepsilon}.$$
 (2.22)

Число состояний (2.7) для частицы с законом дисперсии $\varepsilon = \varepsilon(p,q)$ подставляем в (2.22), учитываем $d \operatorname{H}(\varepsilon) / d\varepsilon = \delta(\varepsilon)$ и получаем

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{1}{h^f} \int \delta[\varepsilon - \varepsilon(p, q)] d^f p d^f q. \qquad (2.23)$$

Для закона дисперсии $\varepsilon = sp^t + u(q)$ из (2.10) и (2.22) находим

$$g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{t\,\Gamma(f/2)\,h^f s^{f/t}} \int_{u(q)\le\varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{-1 + f/t} d^f q \,. \tag{2.24}$$

В частности, для дисперсии $\varepsilon = p^2 / 2m + u(\mathbf{r})$ из (2.24) получаем

$$f = 1: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2}{h} (2m)^{1/2} \int_{u(x) \le \varepsilon} \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - u(x)}},$$

$$f = 2: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^2} m S(\varepsilon),$$

$$f = 3: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{u(\mathbf{r}) \le \varepsilon} \sqrt{\varepsilon - u(\mathbf{r})} d^3r, \qquad (2.25)$$

где $S(\varepsilon)$ – площадь, ограниченная кривой $u(\mathbf{r}) = \varepsilon$. В (2.25) для f = 1 множитель 2 учитывает два направления импульса.

Если энергия частицы $\varepsilon = \varepsilon(p)$ не зависит от координат, тогда из (2.11) следует

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} \frac{dV_{p,f}(\varepsilon)}{d\varepsilon}.$$
(2.26)

Для $\varepsilon = s p^t + u$, где *s*, *t* и *u* – вещественные числа, из (2.12) и (2.22) при $\varepsilon \ge u$ находим

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \,\Gamma(f/2)} \frac{V_f}{h^f s^{f/t}} (\varepsilon - u)^{-1 + f/t} \,. \tag{2.27}$$

В частности, для $\varepsilon = p^2 / 2m + u$ из (2.27) или (2.25) получаем

$$f = 1$$
: $g_1(\varepsilon, L) = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - u}} = \frac{2L}{hv},$ (2.28)

$$f = 2: \quad g_1(S) = \frac{2\pi}{h^2} S m,$$
 (2.29)

$$f = 3: \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi}{h^3} V(2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - u} = \frac{4\pi V}{h^3} m^2 v , \qquad (2.30)$$

где $v = \sqrt{2(\epsilon - u)/m}$ – скорость частицы; $L \equiv V_1$; $S \equiv V_2$; $V \equiv V_3$. В двухмерной системе плотность состояний не зависит от энергии, поэтому спектр частицы эквидистантный.

2.4. Характеристики макросостояния

Статистическая величина описывает микросостояние системы, например, вероятность появления микросостояния, вероятность определенной энергии или координаты частиц. Характеристиками макросостояния являются термодинамические величины и средние значения статистических величин по микросостояниям фазового ансамбля. В общем случае термодинамическая величина зависит от текущего состояния системы и от пути перехода в это состояние.

Термодинамический потенциал зависит от состояния системы и не зависит от пути перехода в это состояние. Термодинамические потенциалы отличаются наборами своих аргументов, например, внутренняя энергия U(S,V,N); свободная энергия F(T,V,N). Потенциалами не являются работа A и теплота Q. Термодинамические потенциалы использовал Дж. Гиббс в 1874 г., термин ввел П. Дюгем в 1886 г.

Условие термодинамического равновесия. В термодинамике доказывается, что если система приходит к устойчивому равновесию в результате некоторого процесса, то в равновесном состоянии экстремален тот потенциал, аргументы которого не изменяются в ходе процесса.

Свойства потенциальной функции Ф(r)

1. Интеграл потенциальной функции между начальным состоянием *A* и конечным *B* не зависит от формы пути:

$$\int_{A}^{B} d\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) \Big|_{A}^{B} = \Phi(B) - \Phi(A) \,.$$

2. При B = A интеграл равен нулю. Следовательно, изменение потенциала при переходе системы из некоторого состояния по замкнутому пути в исходное состояние равно нулю. 3. Элементарное изменение потенциала является полным дифференциалом аргументов. Переход между бесконечно близкими значениями аргумента совершаем, проходя последовательно по участкам, параллельным ортам системы координат,

$$d\Phi(x, y, z) = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{y, z} dx + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)_{x, z} dy + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{x, y} dz.$$

Для потенциала Φ элементарное изменение обозначается знаком $d\Phi$, для непотенциала – $\delta\Phi$. Рассмотрим ряд функций состояния. Другие функции, существенные для систем с переменным числом частиц, приведены в разделе 2.16.

Внутренняя энергия U = U(V, S, N). Полная энергия микросостояния системы, т. е. гамильтониан H(X), складывается из кинетической и потенциальной энергий всех частиц системы и зависит от микросостояния. Внутренняя энергия является полной энергией системы, усредненной по микросостояниям фазового ансамбля

$$U \equiv H(X) \tag{2.31}$$

и выраженной через объем V, число частиц N и энтропию системы S. Внутренняя энергия является функцией состояния, ее полный дифференциал

$$dU(V, S, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,S} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN . \quad (2.32)$$

Первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A \tag{2.33}$$

связывает полученное тепло δQ с изменением внутренней энергии газа dU и с совершенной им работой δA . Из определений энтропии для равновесного, обратимого процесса $\delta Q = T dS$ и работы газа над внешними телами $\delta A = P dV$ при N = const находим

$$dU = T \, dS - P \, dV \,. \tag{2.34}$$

Давление *Р* равно средней силе, действующей со стороны газа на единицу площади стенки сосуда. Сравнение (2.34) с (2.32) дает

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,S} = -\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial V}\right)_{N},\qquad(2.35)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}.$$
(2.36)

В процессе V, S, N = const система достигает равновесия при минимуме внутренней энергии.



Энтропия S = S(U, V, N) (от греч. εντρέπω – «обращать») – мера необратимости преобразования энергии. Для равновесного обратимого процесса увеличение энтропии газа при N = const пропорционально количеству полученного тепла:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \qquad (2.37)$$

Рудольф Клаузиус (1822–1888)

где учтено (2.33). Понятие энтропии ввел Р. Клаузиус в 1865 г. Энтропия является функцией состо-

яния и выражается через внутреннюю энергию, объем и число частиц:

$$dS(U,V,N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN. \quad (2.38)$$

Сравнение с (2.37) дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T},$$
(2.39)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T}.$$
(2.40)

В процессе U, V, N = const система достигает равновесия при максимуме энтропии.

Свободная энергия F = F(V,T,N) является функцией состояния и выражается через объем, число частиц и температуру:

$$dF(V,T,N) = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} dN . \quad (2.41)$$

В термодинамике используется

$$F \equiv U - ST , \qquad (2.42)$$

тогда

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Подстановка (2.34) дает

$$dF = -P \, dV - S \, dT \,. \tag{2.43}$$

Сравниваем с (2.41) при N = const и находим

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,\tag{2.44}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$
 (2.45)

В процессе V, T, N = const система достигает равновесия при минимуме свободной энергии.

Для установления физического смысла свободной энергии рассмотрим равновесный изотермический процесс. Из (2.43) при T = const с учетом $\delta A = P \, dV$ получаем



$$-(dF)_T = \delta A$$
.

Свободная энергия является частью внутренней энергии, которая при равновесном изотермическом процессе может быть преобразована в работу. Из (2.42) следует $F|_{T\to 0} = U$ – свободная

энергия равна внутренней энергии при $T \rightarrow 0$.

Связанная энергия равна разности между внутренней и свободной энергиями:

Герман Гельмгольц (1821–1894) $U-F=S\,T$.

(1821–1894) Связанная энергия – это часть внутренней энергии, которая при равновесном изотермическом процессе не может быть превращена в работу и выделяется в виде теплоты. Понятия свободной и связанной энергий ввел Г. Гельмгольц в 1847 г.

2.5. Фазовый ансамбль и функция распределения

Уравнения Гамильтона определяют зависимость от времени обобщенных координат и импульсов системы

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k},\tag{2.46}$$

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$
(2.47)

Гамильтониан есть полная энергия в виде суммы кинетических и потенциальных энергий всех частиц системы, выраженная через их координаты и импульсы:

$$H(X) = \sum_{k=1}^{n} E_{\text{кин}}(p_k) + E_{\text{пот}}(q_1, q_2, ..., q_n).$$

Например, для одномерного движения частицы с гамильтонианом

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

из (2.46) и (2.47) получаем

$$\frac{dx}{dt} \equiv V = \frac{p}{m}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{dU}{dx} \equiv F$$

Одно уравнение связывает скорость с импульсом, другое выражает второй закон Ньютона. Уравнения Гамильтона являются унифицированной формой записи уравнений механики.

Фазовая траектория микросостояния. С течением времени система изменяет свое микросостояние за счет движения частиц, и точка X перемещается по фазовой траектории согласно уравнениям Гамильтона.

Фазовый ансамбль. Определенному стационарному макросостоянию соответствует множество различных микросостояний, меняю-



Уильям Гамильтон (1805–1865)

щих свое положение в фазовом пространстве с течением времени. Все они находятся в пределах некоторой области фазового пространства, границы которой зависят от макрохарактеристик. Фазовые траектории микросостояний не выходят за пределы указанной области. По истечении некоторого времени микросостояние возвращается в свое начальное положение со сколь угодно высокой точностью согласно теореме А. Пуанкаре о возвращении (1890 г.). Фазовый ансамбль есть множество микросостояний с одинаковыми макрохарактеристиками, т. е. реализующих одно макросостояние. Для стационарной системы фазовый ансамбль и его характеристики не зависят от времени.

Функция распределения микросостояний фазового ансамбля. Вероятность реализации системой микросостояния в интервале dX около точки X фазового пространства равна dW(X). Вероятность реализации в единичном интервале около точки X называется функцией распределения, или плотностью вероятности

$$w(X) = \frac{dW(X)}{dX},$$
(2.48)

тогда

$$dW(X) = w(X) dX , \qquad (2.49)$$

где

$$dX = \frac{d^{fN}q \, d^{fN}p}{h^{fN}N!}.$$

Интегрирование вероятности по всему фазовому пространству, или по фазовому ансамблю, дает условие нормировки

$$\int dW(X) = \int w(X) \, dX = 1.$$
(2.50)

Среднее по фазовому ансамблю величины F(X), зависящей от микроскопических переменных X, равно

$$\overline{F} = \int F(X) w(X) dX, \qquad (2.51)$$

и является макрохарактеристикой.

Эргодическая гипотеза – среднее по фазовому ансамблю стационарной системы равно среднему по времени. Если приготовить множество одинаковых систем в одном и том же макроскопическом состоянии и найти среднее по их микросостояниям в один момент времени, то результат совпадает с усреднением по микросостояниям, которые принимает одна система с течением времени.

Следовательно, усреднение по фазовому ансамблю и по фазовой траектории дает одинаковый результат.

Плотность вероятности w(X) пропорциональна числу реализованных системой микросостояний в единице объема фазового пространства, т. е. плотности микросостояний. Свойства w(X) устанав-

2.6. Теорема Лиувилля

Равновесный газ описывается стационарным гамильтонианом H(X) и постоянными термодинамическими параметрами. Микросостояния такой системы перемещаются по фазовому пространству согласно теореме Лиувилля – при движении элемента фазового ансамбля плотность микросостояний остается постоянной вдоль траектории и зависит от гамильтониана

$$\frac{dw(X,t)}{dt} = 0, \quad w(X) = w[H(X)].$$
(2.52)

Аналогично течет несжимаемая жидкость, сохраняя свою плотность. Теорема используется для получения функции распределения состояний по фазовому пространству. Теорему доказал

ж. Лиувилль в 1838 г.

ливает теорема Лиувилля.

Доказательство теоремы. Рассмотрим бесконечно малый объем фазового пространства в форме цилиндра с осью вдоль одной из обобщенных координат \mathbf{q}_k , как показано на рис. 2.3. Основания цилиндра $S_1 = S_2 = S$ перпендикулярны оси, длина образующей dq_k . Микросостояния с плотностью w(X,t) входят в объем и выходят из него.



Жозеф Лиувилль (1809–1882)



Рис. 2.3. Движение микросостояний в фазовом пространстве

Для нахождения числа вошедших за 1 с микросостояний представим их в виде точек на рис. 2.4. Число точек в единице объема w. Если все точки двигаются со скоростью $\dot{q}_k \equiv dq_k / dt$, то за 1 с через сечение



Рис. 2.4. Перемещение микросостояний за время $\Delta t = 1$ с

 S_1 пройдут состояния, первоначально заполняющие цилиндр, образующая которого равна скорости. Объем этого цилиндра умножаем на плотность состояний и получаем число вошедших состояний $w \dot{q}_k S_1$.

От точки к точке оси \mathbf{q}_k меняются плотность состояний w(X,t) и их скорость, тогда число состояний, выходящих через сечение S_2 , равно

$$\left[w\dot{q}_k + \frac{\partial(w\dot{q}_k)}{\partial q_k}dq_k\right]S_2,$$

где использовано

$$f(x+dx) = f(x) + df(x) = f(x) + \frac{df}{dx}dx.$$

Если с течением времени плотность w(X,t) изменяется, тогда в объеме появляются и исчезают состояния. За 1 с в объеме $S dq_k$ появляется число состояний

$$S dq_k \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Каждое состояние описывает реальную систему, поэтому число состояний сохраняется и выполняется уравнение баланса

«число появившихся состояний» =

= «число вошедших состояний» - «число вышедших состояний»,

тогда

$$S dq_k \frac{\partial w}{\partial t} = w \dot{q}_k S - \left[w \dot{q}_k + \frac{\partial (w \dot{q}_k)}{\partial q_k} dq_k \right] S.$$

Сокращаем подобные и получаем

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial (w \dot{q}_k)}{\partial q_k} = 0.$$

Результат обобщаем на случай изменения всех 2 *fN* координат фазового пространства:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left[\frac{\partial (w \dot{q}_k)}{\partial q_k} + \frac{\partial (w \dot{p}_k)}{\partial p_k} \right] = 0.$$

Раскрываем круглые скобки:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k} \left(\dot{q}_{k} \frac{\partial w}{\partial q_{k}} + \dot{p}_{k} \frac{\partial w}{\partial p_{k}} \right) + w \sum_{k} \left(\frac{\partial \dot{q}_{k}}{\partial q_{k}} + \frac{\partial \dot{p}_{k}}{\partial p_{k}} \right) = 0$$

Согласно уравнениям Гамильтона (2.46) и (2.47) выполняется

$$\sum_{k} \left(\frac{\partial \dot{q}_{k}}{\partial q_{k}} + \frac{\partial \dot{p}_{k}}{\partial p_{k}} \right) = 0, \qquad (2.53)$$

в результате получаем уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left(\dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) = 0.$$
(2.54)

В примере 2.2 рассматривается и решается уравнение Лиувилля для одномерного движения. Используем выражение для **полной производной**

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left(\dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) \equiv \frac{dw}{dt}$$

и получаем теорему Лиувилля

$$\frac{dw(X,t)}{dt} = 0, \qquad (2.55)$$

т. е. полная производная по времени от плотности микросостояний равна нулю. Следовательно, **плотность микросостояний фазового** ансамбля не изменяется при их движении.

Заряженные частицы в стационарных электрическом и магнитном полях удовлетворяют теореме Лиувилля. Докажем выполнение (2.53). Поскольку $\dot{q}_k = \frac{p_k}{m}$ не зависит явно от q_k , то первое слагаемое в (2.53) дает $\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} = 0$. Сила, действующая на заряд e,

$$\dot{p}_k = eE_k + e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_k$$

Электрическое поле E зависит только от координат, тогда $\partial \mathbf{E} / \partial p_k = 0$. B (2.53) остается

$$\sum_{k} \frac{\partial \dot{p}_{k}}{\partial p_{k}} = e \sum_{k} \frac{\partial (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_{k}}{\partial p_{k}} = \frac{e}{m} \sum_{k} \frac{\partial (\mathbf{p} \times \mathbf{B})_{k}}{\partial p_{k}} = 0.$$

Последнее равенство учитывает, что $(\mathbf{p} \times \mathbf{B})_k$ не содержит p_k .

Следствия теоремы

1. Согласно теореме сохраняется число микросостояний w в единице объема при их перемещении по фазовому пространству. Поскольку каждое микросостояние описывает реальный объект, то число микросостояний не меняется. Тогда **фазовый объем элемента ансамбля не изменяется с течением времени** $dX = dX^0$, изменяется лишь форма объема. Аналогично ведет себя несжимаемая жидкость. Несжимаемость элемента объема фазового пространства означает наличие в статистической теории мировой постоянной с соответствующей размерностью – постоянной Планка. Учитывая $dX = |J| dX^0$, где J – якобиан преобразования между координатами начальными X^0 и текущими X, получаем

$$|J| \equiv \begin{vmatrix} \partial q_1 / \partial q_1^0 & \partial q_1 / \partial q_2^0 & \dots & \partial q_1 / \partial p_n^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial p_n / \partial q_1^0 & \partial p_n / \partial q_2^0 & \dots & \partial p_n / \partial p_n^0 \end{vmatrix} = 1.$$
(2.56)

Модуль якобиана, связывающего начальные и текущие фазовые координаты, равен единице. Результат используется при проверке выполнения теоремы Лиувилля для конкретной системы. Для одномерного движения частицы в плоскости (x, p_x) получаем

$$\begin{vmatrix} \partial x / \partial x^{0} & \partial x / \partial p_{x}^{0} \\ \partial p_{x} / \partial x^{0} & \partial p_{x} / \partial p_{x}^{0} \end{vmatrix} = 1.$$
(2.57)

2. Для стационарной системы функция распределения не изменяется с течением времени и согласно теореме Лиувилля может зависеть только от аддитивных интегралов движения. Если система как целое неподвижна и не вращается, то функция распределения зависит от гамильтониана:

$$w(X) = w[H(X)].$$
 (2.58)

3. Для равновесной изолированной системы

$$H(X) = E = \text{const}$$
.

Согласно (2.58) такая система с равной вероятностью обнаруживается в любом из доступных микросостояний.

4. Теорема не выполняется для диссипативных систем, т. е. при наличии трения и неупругих соударений. Диссипативная сила, действующая на тело со стороны среды, направлена против скорости движения тела относительно среды. Уравнения Гамильтона в виде (2.46) и (2.47) в этом случае не применимы.

2.7. Микроканоническое распределение

Рассматривается равновесный идеальный газ из N частиц с f степенями свободы, занимающий объем V сосуда с теплоизолирующими стенками, сохраняющими энергию газа E, тогда E, V, N = const. Получим вероятность обнаружения микросостояний газа в элементе объема фазового пространства около точки X и термодинамические характеристики газа.

Функция распределения микросостояний. Система изолирована H(X) = E. Фазовый ансамбль находится в фазовом пространстве на гиперповерхности постоянной энергии, все ее точки равноправны. Вне гиперповерхности микросостояния отсутствуют. Следовательно, вероятность обнаружения системы в единице объема фазового пространства около точки X, или функция микроканонического распределения является дельта-функцией

$$w(X) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \,\delta[H(X) - E].$$
(2.59)

Нормировка вероятности

$$\int w(X) \, dX = 1, \quad dX = \frac{d^{fN} q \, d^{fN} p}{h^{fN} N!}$$

дает нормировочную постоянную

$$\Omega(E,V,N) = \int \delta[H(X) - E] dX . \qquad (2.60)$$

Выразим $\Omega(E,V,N)$ через энергетическую плотность состояний. В (2.60) подставляем (2.16)

$$dX = g_N(E, V) \, dE \, ,$$

получаем

$$\Omega(E,V,N) = \int \delta[H(X) - E] g_N(E,V) dE$$

Фильтрующее свойство дельта-функции снимает интеграл и дает

$$\Omega(E,V,N) = g_N(E,V). \tag{2.61}$$

Нормировочная постоянная микроканонического распределения равна энергетической плотности состояний.

Из (2.59) и (2.61) получаем плотность вероятности обнаружения микросостояний системы в фазовом пространстве

$$w(X) = \frac{1}{g_N(E,V)} \,\delta[H(X) - E]\,.$$
(2.62)

Изменение числа микросостояний при вариации объема газа. Из (2.62) выражаем $\delta[H(X) - E] = g_N(E,V) w(X)$, подставляем в (2.21) и находим

$$\left(\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V}\right)_E = -g_N(E,V) \int \frac{\partial H}{\partial V} w(X) \, dX \; .$$

Используем определения среднего и получаем изменение числа микросостояний с постоянной энергией при увеличении объема газа на единицу

$$\left(\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V}\right)_E = -g_N(E, V) \frac{\overline{\partial H}}{\partial V}.$$
(2.63)

Для получения статистического смысла термодинамических величин выразим их через характеристики микросостояний – занимаемый объем фазового пространства и энергетическую плотность состояний, и применим результаты к *f*-мерному атомарному газу.

Статистический смысл давления. Используем (2.63)

$$\frac{\partial H}{\partial V} = -\frac{1}{g_N(E,V)} \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V}\right)_E$$

и выражаем давление (2.35) $P = -(\partial \overline{H} / \partial V)_N$ через статистические характеристики

$$P = \frac{1}{g} \frac{\partial \Delta X}{\partial V}, \qquad (2.64)$$

где $g = g_N(E,V)$; $\Delta X = \Delta X_N(E,V)$. Для газа с законом дисперсии $E = p^2 / 2m$ в *f*-мерном пространстве из (2.6), (2.20) и (2.64) получаем

$$P = \frac{2}{f} \frac{E}{V}.$$
(2.65)

Давление газа пропорционально кинетической энергии единицы объема.

Соотношение между статистическими и термодинамическими характеристиками. Число микросостояний системы $\Delta X_N(E,V)$ является потенциальной функцией с полным дифференциалом

$$d[\Delta X(E,V)] = \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V}\right)_E dV = g(dE + P dV),$$

O

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} \left(dE + P \, dV \right), \tag{2.66}$$

где использованы (2.17) $(\partial \Delta X / \partial E)_V = g$ и (2.64). Учитываем первое начало термодинамики (2.33) dE + P dV = T dS для равновесного процесса. Из (2.66) находим соотношение между статистическими ΔX , *g* и термодинамическими *S*, *T* характеристиками системы

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} T \, dS \,. \tag{2.67}$$

Статистический смысл температуры. Для разделения зависимостей в (2.67) рассмотрим процесс приведения в тепловой контакт

а	
1	2
N_{1}, V_{1}, E_{1}	$N_2^{}, V_2^{}, E_2^{}$
h	

Рис. 2.5. Теплоизолированные системы 1 и 2

и перехода к термодинамическому равновесию первоначально теплоизолированных систем 1 и 2, показанных на рис. 2.5. При выдвижении теплоизолирующего слоя перегородки *a*-*b* тепло перетекает между системами. Энергия всей системы сохраняется: $E_1 + E_2 =$ = E = const, тогда вариации энергий $\delta E_2 = -\delta E_1$. Число микросостояний

всей системы равно произведению числа микросостояний составляющих независимых систем

$$\Delta X(E, E_1) = \Delta X_1(E_1) \Delta X_2(E - E_1).$$

При термодинамическом равновесии устанавливается наиболее вероятное состояние, в котором макросистема находится бо́льшую часть времени, совершая небольшие флуктуации. Фазовый ансамбль в своем движении по фазовому пространству последовательно проходит микросостояния и максимальному времени соответствует максимальное число микросостояний. Накладываем условие экстремума на число микросостояний

$$\frac{d(\Delta X)}{dE_1} \delta E_1 = \frac{d(\Delta X_1)}{dE_1} \delta E_1 \Delta X_2 + \Delta X_1 \frac{d(\Delta X_2)}{dE_1} \delta E_2 = 0.$$

С учетом
$$\frac{d(\Delta X_i)}{dE} = g_i$$
 и $\delta E_2 = -\delta E_1$ приходим к равенству

$$\frac{\Delta X_1}{g_1} = \frac{\Delta X_2}{g_2}.$$

Аналогично ведет себя температура, определяемая общим началом термодинамики – при тепловом равновесии температура выравнивается во всех точках системы. Сопоставляем эти величины и для равновесной системы получаем

$$\Delta X = g \, kT \,, \tag{2.68}$$

где с учетом размерностей kT – тепловая энергия. При рассмотрении конкретных систем и сравнении результатов с формулами термодинамики далее показано, что k – постоянная Больцмана. Согласно (2.68) число микросостояний равно произведению энергетической плотности состояний на тепловую энергию. Следовательно, микросостояния фазового ансамбля создаются тепловой энергией.

Для газа из N атомов с энергией E в f-мерном пространстве с законом дисперсии $E = p^2 / 2m$ подстановка (2.6) для ΔX и (2.20) для g в (2.68) дает выражение энергии газа и средней энергии частицы через температуру

$$E = \frac{f}{2}kTN, \quad \overline{\varepsilon} \equiv \frac{E}{N} = \frac{f}{2}kT. \quad (2.69)$$

Следовательно, отсчитываемая по шкале Кельвина **температура пропорциональна средней кинетической энергии частицы**, в этом состоит статистический смысл температуры. Из (2.65) и (2.69) получаем известное уравнение идеального газа

$$P = \frac{N}{V}kT = n\,kT\,,$$

где *n* – концентрация частиц. Следовательно, *k* – постоянная Больцмана. Статистический смысл энтропии. Из (2.67) и (2.68) находим

$$d(\ln \Delta X) = \frac{1}{k} dS . \qquad (2.70)$$

Интегрирование (2.70) дает

$$S = k \ln \Delta X , \qquad (2.71)$$

где выбрана нулевая постоянная интегрирования, чтобы при абсолютном нуле, когда система оказывается в основном состоянии с $\Delta X = 1$, она имела нулевую энтропию в соответствии с третьим началом термодинамики. Согласно (2.71) энтропия пропорциональна логарифму числа микросостояний фазового ансамбля.

Фазовый объем системы, состоящей из независимых подсистем 1 и 2, равен произведению объемов, которые они занимают: $\Delta X = \Delta X_1 \Delta X_2$. Из (2.71) получаем аддитивность энтропии

$$S = S_1 + S_2, (2.72)$$

т. е. энтропия системы равна сумме энтропий независимых подсистем.

Используем (2.17), (2.70) и находим

$$\frac{g}{\Delta X} = \frac{1}{\Delta X} \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Delta X}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E}.$$

Из (2.68) в виде $\frac{1}{T} = k \frac{g}{\Delta X}$ получаем

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}.$$
(2.73)

Из приведенных соотношений следуют выводы.

1. Согласно (2.71)

$$\Delta X = e^{S/k} \,, \tag{2.74}$$

число микросостояний системы увеличивается экспоненциально с ростом энтропии.

2. Чем больше возможных микросостояний, реализующих макросостояние, тем меньше информации о системе. Увеличение энтропии означает уменьшение информации о системе и увеличение ее хаотичности. Как показал Л. Сцилард в 1929 г., передача бита информации увеличивает энтропию преобразователя на величину не меньшую $k \ln 2$. Чем более упорядочена система, тем меньше ее энтропия. Для контроля и управления системой необходимо снижать ее энтропию.
3. Согласно (2.73) чем ниже температура, тем быстрее уменьшается энтропия с понижением энергии системы. Для уменьшения энтропии следует снижать температуру и использовать переходы с малой энергией. Согласно теореме Нернста (1906 г.), или третьему началу термодинамики, при $T \rightarrow 0$ у любой системы $S \rightarrow 0$ и она занимает лишь одно микросостояние.

4. Для замкнутого обратимого процесса выполняется равенство Клаузиуса (1865 г.)

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \,,$$

или второе начало термодинамики. Следовательно, энтропия есть функция состояния.



Рудольф Клаузиус (1822–1888)



Вальтер Нернст (1864–1941)



Лео Сцилард (1898–1964)

Примеры 2

2.1. Для пространства $n \ge 2$ измерений найти объемы шара и эллипсоида, площадь сферы, объем шарового слоя.

На основании размерности для объема *n*-мерной сферы радиусом *r*, объема шарового слоя толщиной *dr* и площади сферы получаем

$$V_n = c_n r^n$$
, $dV_n = c_n n r^{n-1} dr$, $S_n = \frac{dV_n}{dr} = c_n n r^{n-1}$.

Найдем постоянную c_n , вычислив по всему пространству в декартовых и сферических координатах сходящийся интеграл

$$I_n = \int e^{-r^2} dV_n \, dV_n$$

В декартовых координатах

$$dV_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n$$
, $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2$,

тогда

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \int \dots \int e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2} dx_1\right)^n = \pi^{n/2},$$

где использован **интеграл Пуассона** $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$. В сферических координатах

$$dV_n = c_n n r^{n-1} dr,$$

тогда

$$I_n = \int e^{-r^2} dV_n = n c_n \int_0^\infty e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{1}{2} n c_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right),$$

где использовано

$$\int_{0}^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right).$$

Гамма-функция при *n* >>1 вычисляется по формуле Стирлинга

$$\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \cong \sqrt{2\pi} \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{n}{2}}.$$

Сравнение выражений в декартовых и сферических координатах дает

$$c_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\,\Gamma(n/2)}.$$

В результате объем *n*-мерного шара, объем шарового слоя и площадь сферы

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\,\Gamma(n/2)}\,r^n\,,\,(\Pi.2.1)$$

$$dV_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} r^{n-1} dr, \qquad (\Pi.2.2)$$

$$S_n = \frac{dV_n}{dr} = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} r^{n-1} = r^{n-1} \Omega_n, \qquad (\Pi.2.3)$$

где полный телесный угол

$$\Omega_n \equiv \frac{S_n}{r^{n-1}} = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}.$$

Эллипсоид с полуосями A_i удовлетворяет уравнению $\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i^2}{A_i^2} = 1$.

Сравниваем с уравнением сферы $\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i^2}{A^2} = 1$, обобщаем (П.2.1) и находим объем *n*-мерного эллипсоида

$$V_n^{\Im} = \frac{2\pi^{n/2}}{n\,\Gamma(n/2)} \left(A_1 \,A_2 \dots A_n\right). \tag{\Pi.2.4}$$

2.2. Для одномерного движения частицы массой *m* в однородном поле u(x) = -fx, где f – проекция постоянной силы на ось x, найти фа-

зовую траекторию и проверить выполнение теоремы Лиувилля. Записать уравнение Лиувилля и найти его решение.

Гамильтониан приравниваем энергии частицы $H_1 = p^2 / 2m - f x = \varepsilon$, получаем фазовую траекторию $x = \frac{p^2}{2mf} - \frac{\varepsilon}{f}$ в плоскости (x, p) в форме параболы, показанной на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Фазовая траектория при f > 0

Для проверки теоремы Лиувилля необходимо знать, как зависят текущая координата и импульс от начальных значений координаты и импульса. Для этого получим зависимость координаты и импульса от времени, используя уравнения Гамильтона (2.46) и (2.47):

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H_1}{\partial x} = f , \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H_1}{\partial p} = \frac{p(t)}{m}.$$

Накладываем начальные условия $x(0) = x_0$, $p(0) = p_0$, Решения имеют вид

$$p(t) = p_0 + ft$$
, $x(t) = x_0 + \frac{p_0}{m}t + \frac{f}{2m}t^2$.

Находим якобиан преобразования (2.57) между моментами времени 0 и t

$$J = \frac{\partial(x, p)}{\partial(x_0, p_0)} = \begin{vmatrix} \partial x / \partial x_0 & \partial x / \partial p_0 \\ \partial p / \partial x_0 & \partial p / \partial p_0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & t / m \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

следовательно, теорема Лиувилля выполняется.

Уравнение Лиувилля (2.54) получает вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{dx}{dt}\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{dp}{dt}\frac{\partial w}{\partial p} = \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{p(t)}{m}\frac{\partial w}{\partial x} + f\frac{\partial w}{\partial p} = 0.$$
(II.2.5)

Прямая подстановка показывает, что уравнению (П.2.5) удовлетворяет функция

$$w(x, p, t) = w_0(x_0, p_0) \,\delta[p - p(t)] \,\delta[x - x(t)],$$

где $\delta(...)$ – дельта-функция. Плотность вероятности обнаружения координаты и импульса частицы w(x, p, t) определяет траекторию и закон движения состояния в фазовом пространстве. Если при t = 0 для частицы заданы начальные условия не в точке фазового пространства, а в виде распределения по фазовому пространству $w_0(x_0, p_0)$, то динамика системы описывается не уравнениями Гамильтона, а эволюционным уравнением Лиувилля.

2.3. На частицу массой *m*, движущуюся со скоростью *v*, действует сила вязкого трения $f = -\beta m v = -\beta p$. Проверить выполнение теоремы Лиувилля.

Ищем p(t) из второго закона Ньютона:

$$dp / dt = f = -\beta p$$
.

Интегрируем и получаем

$$p(t) = p_0 \ e^{-\beta t},$$

тогда

$$\frac{\partial p(t)}{\partial x_0} = 0$$
, $\frac{\partial p(t)}{\partial p_0} = e^{-\beta t}$.

Из определения скорости v(t) = dx / dt находим

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t')dt', \quad \frac{\partial x(t)}{\partial x_0} = 1.$$

В результате

$$J = \begin{vmatrix} \partial x / \partial x_0 & \partial x / \partial p_0 \\ \partial p / \partial x_0 & \partial p / \partial p_0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \partial x / \partial p_0 \\ 0 & e^{-\beta t} \end{vmatrix} = e^{-\beta t}.$$

Следовательно, теорема Лиувилля не выполняется для диссипативной системы.

2.4. Идеальный газ состоит из двухатомных молекул, между атомами действует упругая связь. Поступательное, вращательное и колебательное движения молекулы происходят независимо, и между ними нет обмена энергией. Для гармонического колебательного движения найти фазовую траекторию микросостояний, плотность состояний и энтропию. Проверить выполнение теоремы Лиувилля.

Гамильтониан линейного гармонического колебания приравниваем энергии:

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = \varepsilon \,.$$

Получаем фазовую траекторию микросостояний

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{2\varepsilon/k} = 1$$

в виде эллипса с полуосями $a = \sqrt{2m\epsilon}$ и $b = \sqrt{2\epsilon/k}$, показанными на рис. 2.7. Площадь эллипса определяет число микросостояний (2.7).

$$n = \Delta X = \frac{\pi a b}{h} = \frac{2\pi\varepsilon}{h\sqrt{k/m}} = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}, \qquad (\Pi.2.6)$$

где $\omega = \sqrt{k/m}$ – частота осциллятора; $\hbar = h/(2\pi)$. Микросостояние реализуется реальной системой, число микросостояний n – целое, следовательно, энергия осциллятора квантуется,

$$\varepsilon_n = \hbar \omega \, n \,, \tag{\Pi.2.7}$$

где $\varepsilon_1 = \hbar \omega$ – квант энергии; n = 1, 2, ... – число микросостояний равно числу квантов энергии осциллятора. На рис. 2.8 показан спектр энергии гармонического осциллятора. Горизонтальная линия – уровень энергии, показывающий возможное состояние осциллятора. Спектр эквидистантный с шагом $\hbar \omega$. На уровне *n* осциллятор имеет *n* квантов энергии.



Рис. 2.7. Фазовая траектория осциллятора

Рис. 2.8. Спектр классического осциллятора

Из (П.2.6) и (2.22) находим энергетическую плотность состояний

$$g_1 = \frac{1}{\hbar\omega}.\tag{II.2.8}$$

Из (2.68), (2.71) и (П.2.6), (П.2.8) получаем энтропию и среднюю энергию осциллятора:

$$S = k \ln \frac{\varepsilon}{\hbar \omega}, \qquad (\Pi.2.9)$$

$$\varepsilon = kT \,. \tag{\Pi.2.10}$$

Из уравнений Гамильтона

$$\dot{x} = p / m, \quad \dot{p} = -kx$$

находим

$$\ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m} = -\frac{k}{m} x = -\omega^2 x \,.$$

Общее решение уравнения имеет вид

 $x = A \sin \omega t + x_0 \cos \omega t$, $p = m\dot{x} = A\omega m \cos \omega t - x_0 \omega m \sin \omega t$.

Начальные значения x_0 и $p_0 = A \, \omega m$, тогда

$$x = p_0(\omega m)^{-1} \sin \omega t + x_0 \cos \omega t , \quad p = -x_0 \omega m \sin \omega t + p_0 \cos \omega t .$$

Следовательно, микросостояния двигаются по эллипсу на рис. 2.7 по часовой стрелке с круговой частотой ω и отличаются друг от друга начальной фазой. Теорема Лиувилля выполняется, поскольку якобиан (2.57)

$$J = \begin{vmatrix} \cos \omega t & (\omega m)^{-1} \sin \omega t \\ -\omega m \sin \omega t & \cos \omega t \end{vmatrix} = 1.$$

2.5. Проверить теорему Лиувилля для упругого центрального удара двух тел, показанного на рис. 2.9.



Рис. 2.9. Центральный упругий удар

Используем законы сохранения энергии и импульса

$$p'_1 + p'_2 = p_1 + p_2, \quad \frac{(p'_1)^2}{2m_1} + \frac{(p'_2)^2}{2m_2} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}.$$

Перегруппировываем слагаемые:

$$p'_1 - p_1 = p_2 - p'_2, \quad \frac{1}{m_1} \Big[(p'_1)^2 - p_1^2 \Big] = \frac{1}{m_2} \Big[p_2^2 - (p'_2)^2 \Big],$$

получаем

$$p'_1 - p_1 = p_2 - p'_2, \quad \frac{p'_1 + p_1}{m_1} = \frac{p'_2 + p_2}{m_2}.$$

Находим

$$p_1' = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} p_1 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} p_2,$$
$$p_2' = \frac{2m_2}{m_1 + m_2} p_1 + \frac{-m_1 + m_2}{m_1 + m_2} p_2.$$

Отсчитываем время от момента удара. Координаты после удара выражаются через координаты до удара:

$$x'_i = x_i + \frac{p'_i}{m}t$$
, $\frac{\partial x'_i}{\partial x_k} = \delta_{ik}$, $\frac{\partial x'_i}{\partial p_k} = 0$.

Якобиан преобразования (2.56) переменных $(x_1, x_2, p_1, p_2) \rightarrow (x'_1, x'_2, p'_1, p'_2)$ диагонален по координатам, тогда

$$J = \frac{\partial(x_1', x_2', p_1', p_2')}{\partial(x_1, x_2, p_1, p_2)} = \frac{\partial(p_1', p_2')}{\partial(p_1, p_2)} = \begin{vmatrix} \partial p_1' / \partial p_1 & \partial p_1' / \partial p_2 \\ \partial p_2' / \partial p_1 & \partial p_2' / \partial p_2 \end{vmatrix} = \\ = \begin{vmatrix} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} & \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \\ \frac{2m_2}{m_1 + m_2} & -\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = -1.$$

Следовательно, |J| = 1 и фазовый объем не изменяется при упругом столкновении.

2.6. Для частицы с законом дисперсии $\varepsilon = p^2 / (2m)$, находящейся в объеме V, найти энергетическую плотность состояний. Для идеального

газа с энергией E, с числом одинаковых частиц N в объеме V определить число микросостояний, энергетическую плотность состояний и давление.

Все точки и направления объема считаем равноправными, тогда фазовый ансамбль для частицы с энергией є находится в трехмерном импульсном пространстве на сфере радиусом $p = \sqrt{2m\epsilon}$. Из (2.15) и (2.30) находим число и плотность микросостояний:

$$\Delta X_1(\varepsilon, V) = \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi (2m\varepsilon)^{3/2},$$

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$
 (II.2.11)

Плотность состояний трехмерной классической частицы пропорциональна корню квадратному из энергии, как показано на рис. 2.10.

Например, для молекулы азота N₂



массой $m = 46, 4 \cdot 10^{-27}$ кг в объеме *Рис. 2.10*. Плотность состояний $V = 1 \, \text{л}$, с энергией $\varepsilon = 1 \, \text{эВ}$ получаем частицы

 $g_1 = 2,45 \cdot 10^{50}$ 1/ эВ. Из (2.68) находим $kT = \Delta X_1 / g_1 = 2/3 \varepsilon$ и получаем тепловую энергию частицы при T = 0 °С

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT = 3,5 \cdot 10^{-2} \, \mathrm{sB} \, .$$

Для газа из *N* частиц с энергией *E* находим число микросостояний из (2.6) и энергетическую плотность состояний из (2.20):

$$\Delta X_N(E,V) = \frac{2V^N}{3Nh^{3N}N!\Gamma(3N/2)} (2\pi mE)^{3N/2},$$

$$g_N(E,V) = \frac{3N}{2E} \Delta X_N(E,V) =$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}N!\Gamma(3N/2)} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{E}.$$
(II.2.12)

Из (2.68) находим $kT = \frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{2E}{3N}$ и получаем тепловую энергию си-

стемы

$$E = \frac{3}{2}NkT . (\Pi.2.13)$$

Средняя энергия частицы $\overline{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT$. Давление (2.64) удовлетворяет уравнению идеального газа PV = N kT.

2.7. В полупроводнике *n*-типа в запрещенной зоне существуют N локальных уровней донорной примеси с одинаковой энергией. На каждом уровне может находиться 1 или 0 электронов общим числом *n*. Остальные (N - n) электронов перешли в зону проводимости. Найти число микросостояний и энтропию системы.

Число микросостояний равно числу возможных реализаций системы. Они отличаются выбором *n* заполненных уровней из общего количества *N*, т. е. числу сочетаний $\binom{N}{n}$. Кроме этого, у каждого электрона может быть одна из двух проекций спина $S_z = \pm 1/2$. Эти возможности независимы друг от друга, тогда число микросостояний

$$\Delta X(n,N) = \binom{N}{n} 2^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} 2^n.$$
(II.2.14)

Из (2.71) получаем энтропию

$$S(n,N) = k \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} 2^n \right].$$
 (II.2.15)

Энтропия уменьшается при уменьшении числа электронов *n* в запрещенной зоне.

2.8. Каноническое распределение

Рассматривается равновесный идеальный газ из N частиц с f степенями свободы, занимающий объем V и находящийся в термостате с температурой T, тогда N, V, T = const. Через стенки сосуда газ обменивается энергией с термостатом. Энергия газа флуктуирует, микросостояния имеют разброс по энергии. Получим вероятность обнаружения микросостояний в элементе объема фазового пространства и вероятность определенной энергии у микросостояния.

Распределение микросостояний системы по фазовому пространству. Подсистемы идеального газа независимы друг от друга, потенциальная энергия их взаимодействия равна нулю. Гамильтонианы системы и подсистем 1 и 2 связаны соотношением

$$H(X) = H_1(X_1) + H_2(X_2).$$

Распределения микросостояний по фазовому пространству выражаются через гамильтонианы согласно теореме Лиувилля:

$$w_1(X_1) = \varphi_1[H_1(X_1)], \quad w_2(X_2) = \varphi_2[H_2(X_2)],$$
$$w(X_1, X_2) = \varphi[H_1(X_1) + H_2(X_2)].$$

По теореме умножения вероятностей независимых событий

$$w(X_1, X_2) = w_1(X_1) w_2(X_2)$$

получаем

$$\phi(H_1 + H_2) = \phi_1(H_1) \phi_2(H_2)$$
.

Логарифмируем:

$$\ln \varphi(H_1 + H_2) = \ln \varphi_1(H_1) + \ln \varphi_2(H_2),$$

берем дифференциал

$$\frac{\phi'(H_1+H_2)}{\phi(H_1+H_2)}d(H_1+H_2) = \frac{\phi'_1(H_1)}{\phi_1(H_1)}dH_1 + \frac{\phi'_2(H_2)}{\phi_2(H_2)}dH_2,$$

где $\phi'_i \equiv d\phi_i / dH_i$. Учитываем, что dH_1 и dH_2 – независимые величины, тогда

$$d(H_1 + H_2) = dH_1 + dH_2.$$

Равенство между функциями разных аргументов выполняется, если каждая из них равна одной и той же постоянной

$$\frac{\phi'(H_1 + H_2)}{\phi(H_1 + H_2)} = \frac{\phi'_1(H_1)}{\phi_1(H_1)} = \frac{\phi'_2(H_2)}{\phi_2(H_2)} = \text{const} \equiv -\frac{1}{kT}.$$

Далее будет показано, что k – постоянная Больцмана, T – температура. Следовательно, $\varphi_i = \varphi$ – универсальная функция гамильтониана, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{d\phi}{\phi} = -\frac{1}{kT}dH$$

Интегрируем

$$\varphi(H) = c \ e^{-H/kT} \, .$$

Нормировочную постоянную полагаем $c = e^{F/kT}$. Далее будет показано, что F – свободная энергия системы. Получаем вероятность обнаружения микросостояния системы в единице объема фазового пространства около точки X, или плотность вероятности канонического распределения

$$w(X) = e^{\frac{F - H(X)}{kT}}.$$
 (2.75)

Вероятность обнаружения микросостояния в объеме *dX* фазового пространства около точки *X*

$$dW(X) = w(X) dX = e^{\frac{F - H(X)}{kT}} dX$$
. (2.76)

Статистический интеграл системы. Полагаем нормировочную постоянную $c = Z^{-1}$, тогда

$$w(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT},$$

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX.$$
 (2.77)

Нормировка вероятности

$$\int dW(X) = 1$$

дает статистический интеграл системы

$$Z(V,T) = \int e^{-H(X)/kT} dX .$$
 (2.78)

Сравнивая (2.75) и (2.77), находим $e^{F/kT} = Z^{-1}$. Получаем соотношение между свободной энергией и статистическим интегралом

$$F = -kT \ln Z \,. \tag{2.79}$$

Статистический интеграл является макрохарактеристикой состояния системы, через Z выражаются термодинамические величины.

Статистический интеграл частицы. Для идеального газа из *N* тождественных частиц

$$H(X) = \sum_{n=1}^{N} H_1(X_n), \quad dX = \frac{1}{N!} \prod_{n=1}^{N} dX_n,$$

где $H_1(X_n)$ и dX_n – гамильтониан и число микросостояний частицы n. С учетом свойства экспоненты $e^{a+b} = e^a e^b$ интеграл (2.78) распадается на произведение N одинаковых интегралов. Получаем соотношение между статистическими интегралами системы и частицы

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \cong \left(\frac{e Z_1}{N}\right)^N.$$
(2.80)

где использована формула Стирлинга $N! \cong (N/e)^N$ для N >> 1. В результате выделена одна частица, остальные рассматриваются как термостат. Статистический интеграл частицы

$$Z_1(V,T) = \int e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1, \qquad (2.81)$$

где

$$dX_1 = \frac{1}{h^f} d^f q d^f p$$

Для независимых видов движения частицы – поступательного, вращательного, колебательного и внутреннего гамильтониан суммируется:

$$H_1 = H_{1,\text{пост}} + H_{1,\text{вращ}} + H_{1,\text{колеб}} + H_{1,\text{внутр}}$$
,

тогда (2.81) факторизуется:

$$Z_{1} = Z_{1,\text{пост}} Z_{1,\text{вращ}} Z_{1,\text{колеб}} Z_{1,\text{внутр}} .$$
 (2.82)

Для N частиц

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{1,\text{пост}})^N (Z_{1,\text{вращ}})^N (Z_{1,\text{колеб}})^N (Z_{1,\text{внутр}})^N.$$

Для поступательного движения получено (П.3.2)

$$Z_{1,\text{пост}}(V,T) = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}.$$
 (2.83)

Для вращения и колебания двухатомной молекулы с моментом инерции J и частотой собственного колебания ω в (П.3.8) – (П.3.10) найдено

$$Z_{1,\text{вращ}}(T) = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = \frac{JkT}{\hbar^2},$$
 (2.84)

$$Z_{1,\text{KODEG}}(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$
(2.85)

Распределение микросостояний частицы по фазовому пространству. Выделяем одну частицу газа, рассматривая остальные как термостат. Из (2.77) получаем плотность вероятности и вероятность обнаружения микросостояния частицы в фазовом пространстве около точки Х

$$w_{1}(X) = \frac{1}{Z_{1}} e^{-H_{1}(X)/kT},$$

$$dW_{1}(X) = w_{1}(X) dX = \frac{1}{Z_{1}} e^{-H_{1}(X)/kT} dX.$$
 (2.86)

Физический смысл *T*. Докажем, что параметр *T* в каноническом распределении является температурой. Используем общее начало термодинамики – если температура систем одинаковая, то приведение систем в тепловой контакт не изменяет их макросостояний. До контакта систем i = 1, 2 их функции распределения (2.75)

$$w(X_i) = \exp\left[\frac{F_i - H_i(X_i)}{kT_i}\right].$$

В момент контакта в силу независимости систем общее распределение по теореме умножения вероятностей равно

$$w_{t=0}(X_1, X_2) = w(X_1) w(X_2) =$$
$$= \exp\left(\frac{F_1}{kT_1} + \frac{F_2}{kT_2}\right) \exp\left[-\left(\frac{H_1(X_1)}{kT_1} + \frac{H_2(X_2)}{kT_2}\right)\right].$$

С течением времени, гораздо меньшем времени теплообмена с окружением, системы перемешиваются за счет броуновского движения. Гамильтонианы изменяются, их сумма сохраняется. Если температуры систем были одинаковыми, то распределение не должно меняться согласно общему началу термодинамики. Для рассматриваемой функции это выполняется при $T_1 = T_2 \equiv T$. Следовательно, T – температура.

Распределение микросостояний газа по энергии. Элемент объема фазового пространства в распределениях (2.76) и (2.77) выражаем через энергетическую плотность состояний, используя (2.16)

$$dX = g_N(E) dE$$
.

В (2.76) и (2.77) гамильтониан системы H заменяем на энергию E. Для газа с температурой T получаем **вероятность обнаружения микросо-**стояний с энергией в интервале (E, E + dE)

$$dW(E) = e^{(F-E)/kT} g_N(E) dE = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} g_N(E) dE . \qquad (2.87)$$

Нормировка вероятности дает статистический интеграл газа

$$Z = \int_{0}^{\infty} e^{-E/kT} g_N(E) \, dE \,. \tag{2.88}$$

Относительная дисперсия энергии системы согласно (П.1.2) обратно пропорциональна числу частиц. Тогда для макроскопической системы функция распределения по энергии

$$w(E) \equiv \frac{dW(E)}{dE} = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} g_N(E)$$

имеет резкий максимум при некотором значении энергии и результаты канонического и микроканонического распределений совпадают.

Каноническое распределение частицы по энергии. Выделяем в газе частицу и рассматриваем остальные как термостат. В (2.87) и (2.88) полагаем $N \rightarrow 1$, $E \rightarrow \varepsilon$ и получаем

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (2.89)$$

где $dW_1(\varepsilon)$ – вероятность обнаружения частицы с энергией в интервале (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$); $dN(\varepsilon)$ – число частиц с энергией в интервале (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$); N – полное число частиц газа; $g_1(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний частицы;

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon$$
 (2.90)

- статистический интеграл частицы.

2.9. Макрохарактеристики и статистический интеграл

Свободная энергия F(T,V,N) выражается через статистический интеграл согласно (2.79)

$$F = -kT \ln Z,$$

где

$$Z = \int e^{-H(X)/kT} dX \; .$$

Подставляем (2.80) $Z = Z_1^N / N!$ и получаем

$$F = -kTN \ln\left(\frac{e}{N}Z_1\right),\tag{2.91}$$

где при N >> 1 использована формула Стирлинга $\ln N! \cong N \ln(N/e)$. Подстановка (2.90) в (2.91) выражает термодинамическую величину через энергетический спектр частицы

$$F = -kTN \ln\left(\frac{e}{N} \int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_{1}(\varepsilon) d\varepsilon\right), \qquad (2.92)$$

где $g_1(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний частицы.

Внутренняя энергия *U*(*S*,*V*,*N*) является средним по фазовому ансамблю значением полной энергии системы

$$U \equiv \overline{H} \equiv \int H(X) \, dW(X) \, .$$

Из (2.77) и (2.78) находим

$$U = \frac{\int H(X) e^{-H/kT} dX}{\int e^{-H/kT} dX} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (1/kT)} = -\frac{\partial}{\partial (1/kT)} \ln Z,$$

где использовано

$$\frac{de^{ax}}{dx} = a e^{ax}, \quad \frac{1}{f} \frac{df}{dx} = \frac{d \ln f}{dx}.$$

Учитываем

$$\frac{\partial}{\partial(1/kT)} \equiv \frac{\partial T}{\partial(1/kT)} \frac{\partial}{\partial T} \equiv \left[\frac{\partial(1/kT)}{\partial T}\right]^{-1} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

и получаем выражение внутренней энергии газа через статистический интеграл

$$U = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$
 (2.93)

Для средней энергии частицы с учетом (2.80) и (2.90) находим

$$\overline{\varepsilon} = \frac{U}{N} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1 = \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \qquad (2.94)$$

тогда внутренняя энергия газа выражается через энергетический спектр частицы

$$U = N \int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_{1}(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon.$$
 (2.95)

Уравнение Гиббса–Гельмгольца связывает внутреннюю и свободную энергии. Для его получения выражаем статистический интеграл из (2.79)

$$\ln Z = -\frac{1}{k} \frac{F}{T}$$

и подставляем в (2.93). Получаем известное в термодинамике соотношение

$$U = -T^{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = F - T \frac{\partial F}{\partial T}.$$
 (2.96)

Следовательно, *F* – свободная энергия. Из (2.96) находим теплоемкость газа

$$C_V \equiv \frac{\partial U}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}.$$

В первом равенстве (2.96) перегруппировываем сомножители

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T^2}dT \; .$$

Интегрируем и, с учетом $F/T|_{T\to 0} = 0$, выражаем свободную энергию через внутреннюю энергию

$$F = -T \int_{0}^{T} \frac{U(T')}{{T'}^2} dT'.$$
(2.97)

Давление и статистический интеграл. В (2.44) $P = -(\partial F / \partial V)_T$ подставляем (2.79) и выражаем давление через статистический интеграл

$$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = nkT \frac{V}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}, \qquad (2.98)$$

где n = N / V – концентрация частиц. С учетом (2.80) использовано

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{N}{Z_1}\frac{\partial Z_1}{\partial V}.$$

При отсутствии внешнего поля энергия частицы $\varepsilon = \varepsilon(p)$ не зависит от координат, тогда из (2.26) и (2.90) получаем

$$\frac{\partial g_1}{\partial V} = \frac{g_1}{V}, \quad \frac{\partial Z_1}{\partial V} = \frac{Z_1}{V},$$

из (2.98) находим уравнение идеального газа

$$P = nkT . (2.99)$$

Энтропия и статистический интеграл. В (2.45) $S = -(\partial F / \partial T)_V$ подставляем (2.79) и выражаем энтропию через статистический интеграл

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = k \ln Z + \frac{U}{T}, \qquad (2.100)$$

где учтено (2.93).

Для системы и ее независимых подсистем 1 и 2 выполняется $Z_{\text{сист}} = Z_1 Z_2$, тогда $\ln Z_{\text{сист}} = \ln Z_1 + \ln Z_2$, и из (2.79), (2.93) и (2.100) следует, что для статистически независимых подсистем и видов движений свободная энергия, внутренняя энергия и энтропия являются аддитивными величинами.

В рамках канонического распределения получим статистический смысл энтропии. Определение внутренней энергии

$$U \equiv \int H(X) w(X) dX$$

с функцией распределения (2.75) подставляем в (2.42) *S* = -(F - U)/kT и находим

$$S = -k \int \frac{F - H(X)}{kT} e^{\frac{F - H(X)}{kT}} dX .$$

Получаем формулу Больцмана (1872 г.)

S

Людвиг Больцман (1844 - 1906)

$$= -k \int w \ln w \, dX = -k \,\overline{\ln w(X)} \,. \tag{2.101}$$

Энтропия пропорциональна среднему по фазовому пространству от логарифма плотности вероятности реализации микросостояний, где усреднение происходит по фазовому ансамблю.

Принцип максимума энтропии. В состоянии равновесия энергия макросистемы незначительно отличается от своего среднего значения согласно примеру 1.2. Тогда функция распределения близка к среднему значению

$$w \cong \overline{w} = \exp\left(\frac{F - \overline{E}}{kT}\right)$$

во всей области ΔX доступных микросостояний. Нормировка вероятности дает

$$\int w(X) \, dX = \overline{w} \int dX = \overline{w} \, \Delta X = 1 \,,$$

тогда согласно (2.101)

$$S = k \ln \Delta X . \tag{2.102}$$

Энтропия пропорциональна логарифму числа микросостояний, доступных для системы с энергией $\overline{E} = U$. Такой же результат (2.71) получен в рамках микроканонического распределения. При приближении системы к состоянию равновесия уменьшается ее упорядоченность, увеличивается число микросостояний ΔX , реализующих ее макросостояние, уменьшается $\overline{w} = (\Delta X)^{-1}$ и увеличивается энтропия.

Примеры 3

3.1. Считая, что частицы с массами m трехмерного идеального нерелятивистского газа совершают поступательные движения и внешнее поле отсутствует, найти статистический интеграл для N частиц, находящихся в объеме V при температуре T. Получить свободную энергию, внутреннюю энергию, давление и энтропию.

Гамильтониан поступательного движения частиц газа

. .

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} (p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2)$$

подставляем в (2.78)

$$Z(V,T) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-1}{2mkT} \sum_{i=1}^{N} (p_{i,x}^{2} + p_{i,y}^{2} + p_{i,z}^{2})\right) \times dp_{1,x} dp_{1,y} \dots dp_{N,z} \int_{V} \dots \int_{V} dr_{1}^{3} \dots dr_{N}^{3} = \frac{V^{N}}{h^{3N}N!} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{1,x}^{2}}{2mkT}\right) dp_{1,x}\right]^{3N},$$

где использовано $\int_{V} d^{3}r_{i} = V$. Интеграл в квадратных скобках равен

 $(2\pi mkT)^{1/2}$, тогда статистический интеграл поступательного движения для N частиц

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^{2}}\right)^{3N/2} = \frac{(Z_{1,\text{пост}})^{N}}{N!}$$
(П.3.1)

и для одной частицы

$$Z_{1,\Pi \text{oct}} = \frac{V}{h^3} \left(2\pi m kT\right)^{3/2}.$$
 (II.3.2)

Из (2.80) и (П.3.2) находим

$$\ln Z_{\text{пост}} = N \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + 1 \right). \tag{\Pi.3.3}$$

Из (2.93) и (П.3.3) следует известная формула термодинамики идеального газа

$$U = \frac{3}{2}NkT.$$

Это позволяет отождествить k с постоянной Больцмана. Средняя энергия частицы

$$\overline{\varepsilon} = \frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT. \qquad (\Pi.3.4)$$

Из (2.98) и (П.3.3) находим уравнение идеального газа (2.99) PV = N kT, тогда

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}.$$

Используя (2.79) и (П.3.3), получаем свободную энергию поступательного движения

$$F_{\Pi OCT} = -NkT \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\}.$$
 (II.3.5)

Из (2.100) $S = k \ln Z_{\text{пост}} + U / T$ и (П.3.3) находим энтропию

$$S = kN \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln(kT) + \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln\frac{2\pi m}{h^2} \right].$$

3.2. Для идеального газа из *N* атомов с температурой *T* найти вероятность обнаружения атома с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ и вероятность энергии системы в интервале (E, E + dE).

Для вероятности обнаружения атома используем (2.89)

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{g_1(\varepsilon, V)}{Z_1(V, T)} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon$$

Из (П.2.11) и (П.3.2) находим

$$\frac{g_1(\varepsilon,V)}{Z_1(V,T)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{(kT)^{3/2}}.$$

В результате получаем вероятность обнаружения атома с энергией в интервале (ε , ε + $d\varepsilon$), или **распределение Максвелла по энергии**:

$$dW_1(\varepsilon,T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \qquad (\Pi.3.6)$$

Для *N* атомов используем вероятность (2.87)

$$dW_N(E) = \frac{g_N(E,V)}{Z_N(V,T)} e^{-E/kT} dE.$$

Из (П.2.12) и (П.3.1) получаем

$$\frac{g_N(E,V)}{Z_N(V,T)} = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \frac{1}{E} \left(\frac{E}{kT}\right)^{3N/2}.$$

В результате вероятность того, что при температуре T энергия газа из N частиц находится в интервале (E, E + dE)

$$dW_N(E) = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{E}{kT}\right)^{3N/2} e^{-E/kT} \frac{dE}{E}.$$
 (II.3.7)

При *N* = 1 из (П.3.7) следует (П.3.6).

3.3. У двухатомного идеального газа с температурой *T* возбуждены колебания молекул с частотой ω . Найти статистический интеграл частицы, функцию распределения и внутреннюю энергию газа из *N* частиц.

Молекулу массой *т* считаем линейным гармоническим осциллятором с гамильтонианом

$$H_1(p,x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Подставляем в (2.81)

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X)/kT} dX_1, \quad dX_1 = \frac{1}{h} dx \, dp \, ,$$

находим

$$Z_{1,\text{колеб}} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT}x^2\right) dx \,.$$

Для интегралов получаем соответственно

$$\sqrt{2\pi m kT}$$
, $\frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$.

В результате статистический интеграл колебательного движения молекулы из разных атомов

$$Z_{1,\text{колеб}}(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$
 (П.3.8)

Для одинаковых атомов с учетом их тождественности используем $dX_1 = \frac{1}{2!h} dx \, dp$ и получаем

$$Z_{1,\text{колеб}}(T) = \frac{kT}{2\hbar\omega}.$$
(П.3.9)

Используя (2.86) и (П.3.8), получаем функцию распределения

$$w_1(p,x) = \frac{h\omega}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{m\omega^2}{2kT}x^2\right).$$

Вероятность того, что осциллятор имеет импульс в интервале (p, p+dp) и координату в интервале (x, x+dx), равна

$$dW_1(p,x) = \frac{\omega}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{m\omega^2}{2kT}x^2\right) dx dp.$$

Из (2.94) и (П.3.8) находим среднюю энергию одномерного осциллятора

$$\overline{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{kT}{\hbar \omega} \right) = kT$$

Для газа из N осцилляторов внутренняя энергия U = N kT.

3.4. Молекула массой m состоит из двух одинаковых атомов, находящихся на расстоянии 2r и вращающихся вокруг центра масс. Найти



Рис. 2.11. Угловое положение молекулы

статистический интеграл вращений при температуре *T*, свободную и внутреннюю энергии и энтропию.

При вращении изменяется угловое положение атомов. Используем сферические координаты с центром в точке симметрии молекулы. На рис. 2.11 черный круг – атом, второй атом в симметричной точке не показан. При вращении изменяются углы φ и θ , молекула движется по окружностям с радиусами $r\sin\theta$ и r соответственно. Линейные скорости вдоль \mathbf{n}_{ϕ} и \mathbf{n}_{θ} выражаем через угловые скорости

$$v_{\varphi} = r \sin \theta \frac{d\varphi}{dt}, \quad v_{\theta} = r \frac{d\theta}{dt}.$$

Обобщенными координатами фазового пространства являются углы φ и θ . Для нахождения импульсов, соответствующих э

тим координатам, используем уравнение Лагранжа, связывающее импульс со скоростью:

$$p = \frac{\partial L}{\partial (dq \,/\, dt)}.$$



Жозеф Луи Лагранж (1736–1865)

Функция Лагранжа $L\left(q, \frac{dq}{dt}\right)$ зависит от координаты и скорости.

При отсутствии потенциальной энергии функция Лагранжа равна кинетической энергии. Для двухатомной молекулы получаем

$$L\left(\theta,\phi,\frac{d\phi}{dt},\frac{d\theta}{dt}\right) = E^{\text{KUH}} = \frac{m}{2}(v_{\theta}^2 + v_{\phi}^2) = \frac{J}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2\right],$$

где $J = mr^2$ – **момент инерции** молекулы относительно прямой, перпендикулярной к оси молекулы и проходящей через центр масс. Получаем обобщенные импульсы

$$p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial (d\theta / dt)} = J \frac{d\theta}{dt}, \quad p_{\phi} = \frac{\partial L}{\partial (d\phi / dt)} = J \sin^2 \theta \frac{d\phi}{dt}$$

Угловые скорости выражаем через импульсы

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{J} p_{\theta}, \quad \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{J \sin^2 \theta} p_{\phi}$$

ИИЗ

$$E^{\text{KUH}} = \frac{J}{2} \left[\left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right]$$

получаем гамильтониан

$$H_{\rm BPAIII}(\theta,\phi,p_{\theta},p_{\phi}) = \frac{1}{2J} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right).$$

Статистический интеграл частицы (2.81)

$$Z_{1} = \int e^{-H_{1}(X)/kT} dX_{1}, \quad dX_{1} = \frac{1}{2!h^{2}} d\varphi \, d\theta \, dp_{\varphi} \, dp_{\theta}$$

получает вид

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{1}{2!h^2} \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\phi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} \int_0^{2\pi} d\phi \exp\left[-\frac{1}{2JkT}\left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2\theta}\right)\right].$$

Интегрируем по ϕ , затем по p_{θ} , p_{ϕ} и в конце по θ . С учетом

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a} , \quad \int_{0}^{\pi} \sin \theta \, d\theta = 2$$

находим статистический интеграл вращательного движения молекулы

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = \frac{JkT}{\hbar^2}.$$
 (II.3.10)

Используя (2.91) и (П.3.10), находим вращательную часть свободной энергии газа

$$F_{\rm вращ} = -N \, kT \, \ln \frac{{\rm e} \, JkT}{\hbar^2 N} \,. \tag{\Pi.3.11}$$

Из (2.96) и (2.100) получаем вращательные части внутренней энергии и энтропии

$$U_{\text{вращ}} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(kN \ln \frac{e JkT}{\hbar^2 N} \right) = NkT ,$$

$$S_{\text{вращ}} = kN \left(2 + \ln \frac{JkT}{\hbar^2 N} \right). \tag{\Pi.3.12}$$

3.5. Выразить дисперсию энергии системы через статистический интеграл *Z*. Найти относительную флуктуацию внутренней энергии. Используем

$$\begin{split} \overline{E} &\equiv \int H \, dW(X) = \frac{1}{Z} \int H \, e^{-\beta H} dX = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \,, \\ \overline{E^2} &\equiv \int H^2 dW(X) = \frac{1}{Z} \int H^2 e^{-\beta H} dX \,, \end{split}$$

где

$$Z = \int e^{-\beta H} dX , \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}, \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)^{-1} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

Вычисляем

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\int H e^{-\beta H} dX}{\int e^{-\beta H} dX} \right) = \frac{\int H^2 e^{-\beta H} dX}{Z} - \frac{\left(\int H e^{-\beta H} dX\right)^2}{Z^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2,$$

тогда

$$\overline{E^2} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} + (\overline{E})^2 = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} + (\overline{E})^2. \qquad (\Pi.3.13)$$

Находим дисперсию энергии

$$(\delta E)^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right). \quad (\Pi.3.14)$$

Учитывая $\overline{E} = C_V T$, где C_V – теплоемкость, из (П.3.13) получаем $(\delta E)^2 = C_V kT^2$ и относительную флуктуацию

$$\frac{\delta E}{\overline{E}} = \sqrt{\frac{k}{C_V}}.$$
(II.3.15)

Для идеального газа $\overline{E} = (3/2) kTN$, тогда $C_V = (3/2) kN$ и $\frac{\delta E}{\overline{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$. Для воздуха объемом $V = 4 \text{ см}^3$ при нормальных условиях с $N \sim 10^{20}$ находим $\delta E / \overline{E} \approx 10^{-10}$.

3.6. Одномерный идеальный атомарный газ находится на отрезке длиной *L*. Найти статистический интеграл, свободную и внутреннюю энергию газа, среднюю энергию частицы при температуре *T*.

В (2.81) подставляем $H_1 = p^2 / 2m$, $dX_1 = \frac{1}{h} dx dp$ и находим статистический интеграл частицы

$$Z_{1} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^{2}}{2mkT}\right) dp \int_{0}^{L} dx = \frac{1}{h} L(2\pi mkT)^{1/2},$$

где использовано

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a} \, .$$

Для газа из N частиц

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!} = \left[\frac{eL(2\pi mkT)^{1/2}}{Nh}\right]^N,$$

где учтено $N! \cong (N/e)^N$. Из (2.79) и (2.96) получаем

$$F = -kT \ln Z = -kTN \left\{ \ln \left[\frac{eL}{Nh} (2\pi mk)^{1/2} \right] + \frac{1}{2} \ln T \right\},\$$
$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = \frac{1}{2} N kT = \overline{\varepsilon} N, \quad \overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT.$$

Последний результат следует также из теоремы о распределении энергии по степеням свободы.

3.7. Найти давление смеси идеальных газов с числом частиц N_1 и N_2 , находящихся в объеме V при температуре T.

Для системы независимых частиц гамильтониан

$$H = H_{N_1} + H_{N_2}.$$

Из (2.78) находим

$$Z = Z_{N_1} Z_{N_2}$$
, $\ln Z = \ln Z_{N_1} + \ln Z_{N_2}$.

Статистический интеграл зависит от объема благодаря поступательному движению, тогда из (П.3.1)

$$Z_N = Z_{N,\text{пост}}(V,T) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}$$

В результате

$$\ln Z_{N_i} = N_i \ln V + f(T, N_i),$$

тогда

$$\ln Z = (N_1 + N_2) \ln V + g(T, N_1, N_2).$$

Для давления смеси идеальных газов из (2.98) $P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$ получа-

ем закон Дальтона

$$P = \frac{kT}{V}(N_1 + N_2) = P_1 + P_2,$$

где $P_i = \frac{kT}{V}N_i$ – **парциальное давление**, т. е. давление газа *i* при отсутствии остальных газов в сосуде. Действительно, каждая частица идеального газа движется так, как будто нет других частиц в сосуде.

3.8. Определить среднюю энергию линейного ангармонического осциллятора с гамильтонианом $H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \gamma x^4$.

Вычисляем статистический интеграл (2.81)

$$Z_{1} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^{2}/(2mkT)} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^{4}/kT} dx.$$

Используем

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a} , \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^4/b} dx = \frac{1}{2} b^{1/4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)$$

и получаем

$$Z_{1} = \frac{1}{h} (2\pi kmT)^{1/2} \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{\gamma}\right)^{1/4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = \frac{1}{h} \left(\frac{\pi km}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{k}{\gamma}\right)^{1/4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) T^{3/4}.$$

Из (2.94) находим среднюю энергию частицы $\overline{\epsilon} = \frac{3}{4}kT$, что следует также из теоремы о распределении энергии по степеням свободы.

3.9. Идеальный газ частиц находится в цилиндре с основанием *S* и высотой *A* в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения *g*. Найти среднюю энергию частицы массой *m*. Рассмотреть высокие и низкие температуры.

Отсчитываем z вверх от нижнего основания цилиндра, получаем гамильтониан частицы $H_1 = \frac{p^2}{2m} + mgz$. Вычисляем статистический интеграл (2.81)

$$Z_{1} = \frac{1}{h^{3}} \int_{(S)} dx \, dy \int_{0}^{A} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^{2}}{2mkT}} d^{3}p \, .$$

Используем

$$\int_{(S)} dx \, dy = S \; ,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d^3 p = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dp_i\right)^3 = (2\pi mkT)^{3/2},$$

получаем

$$Z_{1} = \frac{S}{h^{3}} \frac{(kT)^{5/2}}{mg} \left[1 - \exp\left(-\frac{mgA}{kT}\right) \right] (2\pi m)^{3/2}.$$

Из (2.94) находим среднюю энергию частицы

$$\overline{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1 = \frac{5}{2} kT - \frac{mgA}{e^{mgA/kT} - 1} = \overline{\varepsilon}_{\text{тепл}} + \overline{\varepsilon}_{\text{поле}},$$

где выделен вклад теплового движения (П.3.4) и вклад поля тяжести

$$\overline{\varepsilon}_{\text{тепл}} = \frac{3}{2}kT$$
, $\overline{\varepsilon}_{\text{поле}} = kT - \frac{mgA}{e^{mgA/kT} - 1}$

При высокой температуре kT >> mgA используем

$$e^{mgA/kT} \cong 1 + mgA/kT$$

и получаем $\overline{\varepsilon} \cong \overline{\varepsilon}_{\text{тепл}} = \frac{3}{2} kT$, $\overline{\varepsilon}_{\text{поле}} \cong 0$. Определяющую роль имеет тепловое движение, поле тяготения не проявляется.

При низкой температуре $kT \ll mgA$ поле дает существенный вклад $\overline{\varepsilon}_{\text{поле}} \cong kT$. Средняя энергия частицы $\overline{\varepsilon} \cong \frac{5}{2} kT$ превышает тепловую энергию $\overline{\varepsilon}_{\text{тепл}} = \frac{3}{2} kT$. Причина в том, что при низкой температуре молекулы под действием силы тяжести сосредоточены около дна сосуда. Увеличение температуры вызывает подъем вверх молекул газа и его центра масс, средняя полная энергия частицы увеличивается. При высокой температуре молекулы распределены равномерно по объему сосуда, центр масс газа находится на высоте A/2 и не смещается с ростом температуры.

3.10. Доказать, что система зарядов, подчиняющаяся классической физике, не проявляет магнитных свойств. Теорему доказали Н. Бор в 1911 г. и независимо от него мисс Хендрика Йоханна Ван Лёвен в 1919 г.



Используем гамильтониан системы зарядов e_i , где i = 1, 2, ..., N, в электромагнитном поле:

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

Нильс Бор (1885–1962) где $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ – векторный потенциал магнитного поля в точке нахождения заряда e_i ; $U(\mathbf{r}_i)$ – электрическая потенциальная энергия заряда e_i . Вычисляем статистический интеграл системы

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} dX = \frac{1}{h^{3N}N!} \prod_{i=1}^{N} \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_i)}{kT}} d^3r_i \prod_{i=1}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{[\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2mkT}} d^3p_i .$$

В интеграле по импульсам заменяем переменную интегрирования $\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{p}'_i$. Благодаря бесконечным пределам интеграл оказывается не зависящим от магнитного поля. Следовательно, классический газ зарядов не обладает магнитными свойствами.

Теорема не выполняется, если энергия взаимодействия *U* зависит от импульсов зарядов. В этом случае замена переменных сохранит магнитное поле. Теорема не применима для частиц, проявляющих квантовые свойства.

3.11. Ящик, содержащий одну частицу, имеет в середине съемную перегородку, показанную на рис. 2.12, *а*. Частица находится в левой половине ящика, затем перегородка вынимается, что соответствует рис. 2.12, *б*. Найти изменение энтропии системы и минимальное количество энергии, связанной с этим процессом.

Для изолированных объемов фазовое пространство системы распадается на независимые подпространства. Формула Больцмана для энтропии (2.101) получает вид

$$S = -k\sum_{i} w_i \ln w_i , \qquad (\Pi.3.16)$$

где w_i – вероятность обнаружения частицы в объеме с номером *i*. Соответствующие вероятности приведены на рис. 2.12.

$$w_1 = 1$$
 $w_2 = 0$ $w_3 = 0,5$ $w_4 = 0,5$

Рис. 2.12. Частица в сосуде с перегородкой (*a*), и без нее (б)

Для состояний на рис. 2.12, а и 2.12, б находим

$$S_a = -k \sum_{i=1,2} w_i \ln w_i = 0$$
, $S_{\tilde{o}} = -k \sum_{i=3,4} w_i \ln w_i = k \ln 2$.

Согласно (2.37) при изотермическом переходе между состояниями $(a) \rightarrow (\delta)$ увеличение энтропии пропорционально количеству рассеянного тепла:

$$\Delta S = S_{\tilde{o}} - S_a = k \ln 2 = \Delta Q / T$$

откуда

$$\Delta Q = kT \ln 2. \tag{\Pi.3.17}$$



Рольф Ландауэр (1927–1999)



Джон фон Нейман (1903–1957)

Состояние на рис. 2.12, *а* соответствует биту информации о частице в системе. Переход к состоянию на рис. 2.12, *б* приводит к потере этой информации. В результате выполняется принцип Ландауэра (1961 г.) – стирание бита информации приводит к рассеянию энергии $kT \ln 2$ в окружающую среду с температурой *T*. При T = 300 К получаем 0,0178 эВ. Другие формулировки: $kT \ln 2$ – энергия, затрачиваемая на создание бита информации; работа по его стиранию; высота барьера,

необходимая для разделения двух состояний электрона, или другого носителя информации. Результат (П.3.17) получил также Дж. фон Нейман в 1949 г. Величина $kT \ln 2$ ограничивает снизу энергию реальных процессов преобразования информации, как показано экспериментально в 2012 г. (Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics / A. Berut, A. Arakelyan, et al // Nature. – Vol. 483. – P. 187).

2.10. Распределение тепловой энергии по степеням свободы

Равновесный газ с фиксированными V, N, T обменивается энергией с термостатом. Микросостояния газа имеют разные энергии, энер-



Джон Джеймс Уотерстон (1811–1883)

гия частицы меняется с течением времени. Макросостояние не зависит от времени, средняя тепловая энергия частицы газа постоянна, зависит от температуры, от числа степеней свободы частицы и от ее гамильтониана. Если степени свободы частицы входят в гамильтониан симметрично, то на каждую степень свободы приходится одинаковая тепловая энергия, пропорциональная температуре. Теорему предложил Дж. Уотерстон в 1845 г., количественное выражение дали Дж. Максвелл в 1860 г. и Л. Больцман в 1868 г. Теорема не применима для квантовых систем.

Используя гамильтониан, найдем средние значения кинетической, потенциальной и полной энергий частицы, обусловленные тепловой энергией.

Гамильтониан. Рассмотрим гамильтониан частицы с *f* степенями свободы и со степенными зависимостями от модулей проекций импульсов и проекций координат

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} \varepsilon_{\text{кин},i} + \sum_{j=1}^{\beta} \varepsilon_{\text{пот},j} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t, \qquad (2.103)$$

где $\alpha \leq f$ – число активизированных степеней свободы с кинетической энергией $\varepsilon_{\text{кин},i}$ и с импульсами в пределах $-\infty < p_i < \infty$; $\beta \leq f$ – число активизированных степеней свободы с потенциальной энергией $\varepsilon_{\text{пот, }i}$ и с координатами в пределах $0 < q_i < \infty$; $a_i, b_i > 0$.

Средняя энергия частицы складывается из кинетических и потенциальных составляющих вдоль ортогональных осей. Среднюю полную энергию получаем из (2.94)

$$\overline{\varepsilon} = \overline{H_1} = \sum_{i} \overline{\varepsilon_{\text{КИН},i}} + \sum_{j} \overline{\varepsilon_{\text{ПОТ},j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1.$$
(2.104)

Статистический интеграл частицы (2.81)

$$h^{f}Z_{1} = \int ... \int e^{-H_{1}/kT} dq_{1}...dq_{f} dp_{1}...dp_{f}$$

с гамильтонианом (2.103) является произведением независимых интегралов для каждой активизированной степени свободы

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \prod_i K_i \prod_j P_j ,$$

где кинетическая и потенциальная составляющие статистического интеграла

$$K_{i} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_{i}|p_{i}|^{s}/kT} dp_{i} = 2 \int_{0}^{\infty} e^{-a_{i}p_{i}^{s}/kT} dp_{i} ,$$
$$P_{j} \equiv \int_{0}^{\infty} e^{-b_{j}q_{j}^{t}/kT} dq_{j} .$$
(2.105)

Используем

$$\int_{0}^{\infty} e^{-dx^{c}} dx = \frac{1}{c d^{1/c}} \Gamma\left(\frac{1}{c}\right), \quad c \neq -1/n,$$

где $n = 0, 1, 2, ..., \infty$, вычисляем интегралы

$$K_{i} = \frac{2}{s a_{i}^{1/s}} (kT)^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right), \quad P_{j} = \frac{1}{t b_{j}^{1/t}} (kT)^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right),$$

где $s, t \neq -1/n$, $n = 0, 1, 2, ..., \infty$. С учетом

$$\ln Z_1 = \sum_i \ln K_i + \sum_j \ln P_j - f \ln h ,$$

из (2.104) находим

$$\sum_{i} \overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} + \sum_{j} \overline{\varepsilon_{\text{пот},j}} = kT^2 \Biggl(\sum_{i} \frac{\partial}{\partial T} \ln K_i + \sum_{j} \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j \Biggr).$$

Разделяем вклады степеней свободы и видов энергии:

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{KUH},i}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_i,$$

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот,}j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j. \qquad (2.106)$$

Учитывая

$$\ln K_i = \frac{1}{s} \ln T + c, \quad c \equiv \ln \left[\frac{2}{s a_i^{1/s}} k^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right) \right],$$
$$\ln P_j = \frac{1}{t} \ln T + d, \quad d \equiv \ln \left[\frac{1}{t b_j^{1/t}} k^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right) \right],$$

получаем

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} = a_i \overline{|p_i|^s} = \frac{1}{s} kT ,$$
$$\overline{\varepsilon_{\text{пот},j}} = b_j \overline{q_j^t} = \frac{1}{t} kT .$$

Величины $\overline{\epsilon_{\text{кин,}i}}$ и $\overline{\epsilon_{\text{пот,}j}}$ не зависят от *i* и *j*, следовательно, выполняется теорема о равном распределении тепловой энергии по активизированным степеням свободы. С учетом всех степеней свободы находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{not}}} = \sum_{j=1}^{\beta} \overline{\varepsilon_{\text{not},j}} = \beta \ \overline{\varepsilon_{\text{not},j}} \ ,$$
$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \sum_{i=1}^{\alpha} \overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} = \alpha \ \overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} \ .$$

В результате средние значения потенциальной, кинетической и полной энергий частицы пропорциональны температуре

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{\beta}{t} kT , \quad \overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT ,$$
$$\overline{\varepsilon} = \left(\frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t}\right) kT . \quad (2.107)$$

Газ в ограниченном объеме. Если координата ограничена $0 \le q_j \le q_{j,1}$, то потенциальная составляющая (2.105) статистического интеграла частицы

$$P_j = \int_0^{q_{j,1}} e^{-b_j q_j^t/kT} dq_j \,.$$

Результат $\overline{\varepsilon_{\text{пот, }j}} = kT / t$ из (2.107) не применим, выражение $\overline{\varepsilon_{\text{кин, }i}} = kT / s$ можно использовать, если $-\infty < p_i < \infty$.

Рассмотрим газ в сосуде размером *A* по оси *j*, вдоль которой действует однородное потенциальное поле $\varepsilon_{\text{пот}, j} = bx$, например, электрическое или гравитационное. Тогда $q_{j,1} = A > 0$, и получаем

$$P_{j} = \int_{0}^{A} e^{-bx/kT} dx = \frac{kT}{b} \left(1 - e^{-bA/kT} \right).$$

Из (2.106) находим среднюю потенциальную энергию частицы при температуре *T*

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот,}j}} = kT - \frac{bA}{e^{bA/kT} - 1}.$$
(2.108)

Тепловое движение разбрасывает частицы газа равномерно по всему объему. Этому противостоит внешнее поле, действующее с силой $F_x = -d\varepsilon_{\text{пот},j} / dx = -b$, направленной при b > 0 в сторону уменьшения координаты *x*.

При низкой температуре силовое действие преобладает над тепловой энергией *bA* >> *kT*, тогда из (2.108) получаем

$$\varepsilon_{\text{пот, }j} \equiv b \,\overline{x} = kT \ll bA \,. \tag{2.109}$$

Выполняется $\overline{x} \ll A$, и частицы под действием силы приближаются к стенке сосуда x = 0. Стенку при x = A можно считать расположенной на бесконечности, и результат совпадает с (2.107) при $\beta = t = 1$.

С увеличением температуры тепловое движение растет и средняя координата увеличивается. При высокой температуре $bA/kT \equiv \varepsilon <<1$ используем $e^{\varepsilon} \cong 1 + \varepsilon + \varepsilon^2 / 2$ и из (2.108) находим

$$\varepsilon_{\text{nor},j} \equiv b \,\overline{x} = bA / 2 \ll kT , \qquad (2.110)$$

тогда $\overline{x} = A/2$. При kT >> bA тепловое движение преобладает над силовым полем и разбрасывает частицы с равной вероятностью по всему объему, среднее положение частицы совпадает с серединой сосуда.

Примеры 4

4.1. Для нерелятивистской частицы трехмерного газа при температуре *T* найти среднюю энергию.

Гамильтониан поступательного движения частицы

$$H_1 = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$$

сравниваем с (2.103), находим $\alpha = 3$, s = 2. Из (2.107) получаем

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{3}{2}kT, \quad \overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} = \frac{1}{2}kT. \quad (\Pi.4.1)$$

Для классического равновесного газа на каждую поступательную степень свободы частицы приходится тепловая кинетическая энергия kT / 2.

4.2. Для газа линейных гармонических осцилляторов при температуре *T* найти среднюю тепловую энергию осциллятора.

Гамильтониан

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

сравниваем с (2.103), находим $\alpha = \beta = 1$, s = t = 2, из (2.107) находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = kT/2, \quad \overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = kT/2, \quad \overline{\varepsilon} = kT. \quad (\Pi.4.2)$$

На линейное гармоническое колебание приходится тепловая энергия *kT*, которая складывается из кинетической и потенциальной составляющих.

4.3. Найти молярную теплоемкость трехмерного, двухмерного и одномерного простого тела.

Простое вещество состоит из атомов одного химического элемента. Кристаллическая трехмерная решетка удерживает атом в узле потенциальным полем. Узел является трехмерным гармоническим осциллятором с гамильтонианом

$$H_1 = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{p_z^2}{2m_z} + ax^2 + by^2 + cz^2.$$

Сравнение с (2.103) дает $\alpha = \beta = 3$, s = t = 2. Из (2.107) получаем среднюю тепловую энергию атома $\overline{\epsilon} = 3kT$. Число узлов в моле кристалла равно числу Авогадро N_A . Внутренняя энергия моля

$$U_M = \overline{\varepsilon} N_A = 3kN_AT = 3RT$$
.

Молярная теплоемкость

$$(C_V)_M = \frac{dU_M}{dT} = 3R.$$
 (II.4.3)

Простые твердые тела обладают одинаковой, не зависящей от температуры молярной теплоемкостью – закон Дюлонга и Пти (1819 г.). Закон не применим при низкой температуре и для объектов, где существенны квантовые явления.

Пленка атомарной толщины образует двухмерную кристаллическую решетку, тогда $\alpha = \beta = 2$, s = t = 2, $\overline{\varepsilon} = 2kT$. Закон Дюлонга и Пти получает вид

$$(C_V)_M = 2R$$
. (II.4.4)



Проволока атомарной толщины образует одномерную кристаллическую решетку, тогда $\alpha = \beta = 1$, s = t = 2, $\overline{\epsilon} = kT$. Молярная теплоемкость

$$(C_V)_M = R. \tag{\Pi.4.5}$$

4.4. Получить ограничения на предельную чувствительность усилителя сигналов, приходящих от колебательного контура в схеме на рис. 2.13.



Рис. 2.13. Колебательный контур *LCR* с усилителем У

Колебательный контур принимает внешний сигнал, в контуре возникают колебания. Напряжение конденсатора *С* поступает на усилитель У и далее на регистратор в виде осциллографа. Усилитель имеет обратную связь и пропускает колебания с напряжением, превышающим некоторое пороговое значение. Оно

является минимальным сигналом, который регистрирует устройство. Для устранения зашумленности исследуемого сигнала пороговое значение усилителя должно превышать величину флуктуаций напряжения в контуре. Флуктуации возникают за счет тепловых движений зарядов в резисторе. Найдем их величину.

Хаотическое движение электронов в резисторе *R* создает кратковременный ток, конденсатор заряжается, в контуре возникают колебания. Из определения электроемкости $C \equiv Q/U$ получаем связь между среднеквадратичными значениями заряда и напряжения $\overline{Q^2} = C^2 \overline{U^2}$. Конденсатор рассматриваем как одномерную систему с энергией

$$\varepsilon_{\text{KUH}} = \frac{Q^2}{2C}, \quad -\infty < Q < \infty,$$

где заряд Q аналогичен импульсу. Сравниваем с (2.103), находим $\alpha = 1$, s = 2. Из (2.107) получаем среднюю тепловую энергию колеба-

тельного контура $\frac{\overline{Q^2}}{2C} = \frac{1}{2}kT$. Находим $\overline{U^2} = \frac{\overline{Q^2}}{C^2} = \frac{kT}{C}$ и флуктуацию

напряжения

$$\delta U = \sqrt{U^2} = \sqrt{kT/C} \; .$$

Чем выше температура и меньше электроемкость колебательного контура, тем больше флуктуация напряжения на конденсаторе.

Параметры колебательного контура L, R, C выражаем через ширину частотной полосы пропускания сигнала Δv и реактивное сопротивление X контура:

$$\Delta v = \frac{R}{2\pi L}, \quad X = \frac{L}{RC} = \frac{1}{2\pi \Delta v} \frac{1}{C}.$$

Мощность, передаваемая от контура к усилителю, достигает максимума при согласованной нагрузке, когда входное сопротивление потребителя, т. е. усилителя R_y , равняется сопротивлению источника X. Получаем

$$1/C = 2\pi \Delta v R_v$$

тогда

$$U^2 = kT / C = 2\pi \Delta v R_y kT$$

и флуктуация напряжения

$$\delta U = \sqrt{U^2} = \sqrt{2\pi k T R_y \Delta v} . \qquad (\Pi.4.6)$$

Для приемника с полосой пропускания $\Delta v = 10 \text{ к}\Gamma \text{ ц}$, с входным сопротивлением $R_y = 10 \text{ к}\text{Om}$ и температурой T = 290 K получаем флуктуацию напряжения на входе усилителя $\delta U = 1,6 \text{ мкB}$, что ограничивает его предельную чувствительность.

4.5. Найти флуктуационную ЭДС активного сопротивления *R* при температуре *T*.

Электроны в проводнике длиной *l* образуют идеальный газ. Хаотические тепловые движения электронов разлагаем в ряд Фурье. Коллективные перемещения электронного газа вдоль проводника рассматриваем как множество стоячих волн смещений газа от равномерного



Рис. 2.14. Стоячие волны смещений газа

распределения со всеми возможными длинами волн. На концах проводника, где электроны не выходят за его пределы, возникают узлы смещений. В результате продольные смещения газа имеют дискретный спектр и являются суммой стоячих волн n = 1, 2, 3, ..., показанных на рис. 2.14.

Смещения электронов создают разность потенциалов на концах проводника.

Найдем флуктуацию этого напряжения, рассматривая волны как гармонические осцилляторы. Узлы на концах проводника означают, что на длине проводника *l* укладывается целое число полуволн

$$n\lambda / 2 = l$$
, $n = 1, 2, ...,$

где λ – длина волны, тогда $n = 2l / \lambda$. С учетом двух проекций спина электрона получаем число волн в интервале частот (0,v)

$$N = 2n = 2\frac{2l}{\lambda} = \frac{4l}{V}v,$$

где $\lambda = V / v$; V – скорость волны. В интервале частот dv число волн $dN = \frac{4l}{V} dv$. Каждая волна является линейным гармоническим осциллятором с тепловой энергией (П.4.2) kT, тогда энергия dN волн

$$dE = kT \, dN = \frac{4lkT}{V} d\nu \, .$$

Время распространения волны по проводнику $\tau = l/V$, тепловая мощность перемещения электронов $dP = dE/\tau = 4kT d\nu$ связана с ЭДС законом Джоуля–Ленца

$$dP = \frac{1}{R} \overline{\varepsilon_v^2} \, dv \,.$$

Для среднего квадрата фурье-компоненты флуктуационной ЭДС на частоте v находим формулу Найквиста

$$\overline{\varepsilon_{v}^{2}} = 4kTR, \qquad (\Pi.4.7)$$

которую получил в 1928 г. Г. Найквист – один из основателей теории информации.

При *T* ~ 300 К ЭДС слабо зависит от частоты, в спектре флуктуаций присутствуют все частоты – флуктуации имеют «белый спектр».

Из (П.4.7) находим флуктуацию напряжения на концах проводника

$$\delta U = \sqrt{\varepsilon_v^2 \Delta v} = \sqrt{4kTR \Delta v} , \qquad (\Pi.4.8)$$

где Δv – полоса частот, регистрируемая измерителем сигналов. Полученное выражение близко к результату (П.4.6) предыдущего примера. Формулы (П.4.6) и (П.4.8) применимы при относительно высокой температуре kT > hv, где v – максимальная частота в полосе Δv , когда несущественны квантовые эффекты. При $T \sim 300$ К получаем $v < 10^{13}$ Гц.

При низкой температуре и высокой частоте hv > kT теорема классической физики о распре-

делении энергии по степеням свободы не выполняется. Средняя энергия квантового колебательного состояния включает тепловую энергию (4.107)

$$\overline{E_1}(v) = \frac{hv}{e^{hv/kT} - 1}$$

и энергию нулевых колебаний hv/2. В (П.4.7) заменяем среднюю энергию волны

$$kT \rightarrow \overline{E_1}(v) + \frac{hv}{2} = \frac{hv}{2} \operatorname{cth} \frac{hv}{2kT}$$

и находим квантовую формулу Найквиста

$$\overline{\varepsilon_{v}^{2}} = 2Rhv \operatorname{cth} \frac{hv}{2kT}.$$
 (II.4.9)



Гарри Найквист (1889–1976)

При kT >> hv ограничиваемся первым слагаемым разложения cth $\frac{hv}{2kT} \cong \frac{2kT}{hv}$ и из (П.4.9) получаем (П.4.7).

При макроскопической длине проводника *l* и ограниченной по частоте разрешающей способности измерительного устройства считаем спектр непрерывным. Вызванная тепловым квантовым шумом флуктуация напряжения на концах проводника с независящим от частоты сопротивлением с учетом всех частот равна

$$(\delta U)^2 = \int_0^\infty \overline{\varepsilon_{\nu,\text{тепл}}^2} \, d\nu = 4R \int_0^\infty \frac{h\nu \, d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2}{h} RT^2, \quad (\Pi.4.10)$$

где использовано

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

В результате при низкой температуре флуктуация напряжения на концах проводника пропорциональна температуре и корню квадратному из сопротивления. Из (П.4.10) получаем **мощность тепловых флукту**аций

$$\frac{\left(\delta U\right)^2}{R} = G_Q T \,,$$

выраженную через квант теплового кондактанса (4.92)

$$G_Q = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2}{h} T \,.$$

Вклад в флуктуацию напряжения δU от энергии нулевых колебаний hv/2 пренебрежимо мал при низких частотах $hv \ll kT$, при высоких частотах необходимо учитывать зависимость сопротивления проводника от частоты.

4.6. Найти среднее значение потенциальной энергии частицы, описываемой слагаемым гамильтониана

$$u(x) = a x^{2} + b x + c, \qquad (\Pi.4.11)$$

где $-\infty < x < \infty$; a > 0.

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла частицы (2.105)

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ax^2 + bx + c)/kT} dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{a}} \exp\left[\frac{1}{kT}\left(\frac{b^2}{4a} - c\right)\right],$$

где использовано

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-rx^2 - sx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{r}} \exp\left(\frac{s^2}{4r}\right).$$

Получаем

$$\ln P = \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{kT} \left(\frac{b^2}{4a} - c \right) + \ln \sqrt{\frac{\pi k}{a}} .$$

Из (2.106) находим

$$\overline{\varepsilon_{\Pi OT}} = \frac{1}{2}kT + c - \frac{b^2}{4a}.$$
 (II.4.12)

При $b = 2\sqrt{ac}$ (П.4.11) дает

$$u(x) = a(x+x_0)^2, \quad x_0 = \sqrt{c/a}, \quad (\Pi.4.13)$$

тогда согласно (П.4.12)

$$\overline{\varepsilon_{\Pi OT}} = kT / 2. \qquad (\Pi.4.14)$$

Результат не отличается от случая $u(x) = ax^2$.

4.7. Оценить неустранимую погрешность весов, работающих на основе упругой силы с коэффициентом жесткости к при температуре *T*.

Тело неизвестной массы *m* подвешено на пружине в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения *g*, как показано на рис. 2.15. Если тело неподвижно, то проекции силы тяжести *mg* и упругой силы $f_x(x) = -\kappa x$, вызванной растяжением пружины на рас-

стояние *x*, уравновешены, тогда $\kappa \overline{x} = mg$. Измеряя растяжение пружины \overline{x} , получаем гравитационную массу тела

$$m = \frac{\kappa}{g} \overline{x} = \frac{1}{C} \overline{x} ,$$

где чувствительность весов

$$C = \frac{(\text{изменение сигнала на выходе})}{(\text{изменение сигнала на входе})} = \frac{\delta x}{\delta m} = \frac{g}{\kappa}.$$



Чем меньше коэффициент жесткости, тем выше чувствительность весов и тем сильнее реагирует система на возмущение.

Хаотические тепловые движения молекул пружины, тела и окружающего воздуха приводят к микроколебаниям показаний весов около среднего значения \overline{x} . Невозможно измерение с точностью, меньшей средней амплитуды хаотических колебаний указателя

Рис.2.15. Весы на основе упругой силы

прибора, равной флуктуации $\delta x = \sqrt{x^2 - \overline{x}^2}$, где $\overline{x} = mg / \kappa$. Найдем $\overline{x^2}$, используя теорему о распределении энергии по степеням

свободы. Рассматриваемая система одномерная с потенциальной энергией

$$u(x) = -\int_{0}^{x} F_{x} dx = -\int_{0}^{x} (mg - \kappa x) dx = \frac{1}{2} \kappa x^{2} - mgx, \quad -\infty < x < \infty.$$

Сравнение с (П.4.11) дает $a = \kappa/2$, b = -mg, c = 0. Из (П.4.12) получаем

$$\overline{u(x)} = \frac{1}{2}\kappa \overline{x^2} - mg\overline{x} = \frac{1}{2}kT - \frac{(mg)^2}{2\kappa} = \frac{1}{2}kT - \frac{1}{2}\kappa \overline{x}^2,$$

откуда

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{\kappa} + \overline{x}^2$$
, $(\delta x)^2 = \frac{kT}{\kappa}$.

В результате минимальная абсолютная погрешность измерения массы

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \delta x = \frac{\sqrt{\kappa kT}}{g} = \sqrt{\frac{kT}{gC}}.$$

Погрешность уменьшается при понижении температуры и увеличении чувствительности весов. Используя частоту свободных колебаний системы $\omega = \sqrt{\kappa/m}$, находим относительную погрешность измерения

$$\frac{\delta m}{m} = \frac{\omega}{g} \sqrt{\frac{kT}{m}} \,.$$

При $\omega = 10 \ \Gamma$ ц, $T = 290 \ K$, $m = 10^{-3} \ \Gamma$ получаем $\delta m / m \approx 10^{-5}$.

4.8. В поле с радиальной зависимостью потенциальной энергии $u(r) = ar^b$, где $0 < r < \infty$; a > 0, находится *f*-мерный газ, где f = 2, 3, при температуре *T*. Найти среднюю потенциальную энергию частицы.

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла (2.105)

$$P \equiv \int e^{-u/kT} dV_f = \Omega_f \int_0^\infty e^{-ar^b/kT} r^{f-1} dr = \frac{\Omega_f}{b} \left(\frac{kT}{a}\right)^{f/b} \Gamma\left(\frac{f}{b}\right),$$

где использовано $dV_f = \Omega_f r^{f-1} dr$; $\Omega_2 = 2\pi$; $\Omega_3 = 4\pi$;

$$\int_{0}^{\infty} e^{-px^{b}} x^{n} dx = \frac{1}{b p^{(1+n)/b}} \Gamma\left(\frac{1+n}{b}\right).$$

Из (2.106) получаем

$$\overline{\varepsilon_{\Pi OT}} = a \, \overline{r^b} = (kT)^2 \, \frac{\partial \ln P}{\partial (kT)} = \frac{f}{b} kT \,. \tag{\Pi.4.15}$$

4.9. В центрифуге радиусом *R* вращающийся газ находится в поле центробежной силы с потенциальной энергией в полярных координатах $u(r) = -ar^2$, где a > 0. Найти среднюю потенциальную энергию частицы при температуре *T*.

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла (2.105)

$$P \equiv \int e^{-u/kT} dV = 2\pi \int_{0}^{R} e^{ar^{2}/kT} r dr = \frac{\pi kT}{a} (e^{\varepsilon} - 1),$$

где $dV = 2\pi r dr$; $\varepsilon \equiv aR^2 / kT$;

$$\int_{0}^{z} e^{px^{2}} x \, dx = \frac{1}{2p} \left(e^{pz^{2}} - 1 \right).$$

Из (2.106) получаем

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{(kT)^2}{P} \frac{\partial P}{\partial (kT)} = kT \left(1 + \frac{\varepsilon e^{\varepsilon}}{1 - e^{\varepsilon}} \right).$$

В рамках классической статистической физики є <<1. Разлагаем экспоненту в степенной ряд, отбрасываем слагаемые выше третьей степени є и находим

$$\overline{\varepsilon_{\Pi OT}} = -a \, \overline{r^2} \cong -\frac{1}{2} a R^2 \left(1 + \frac{a R^2}{6kT} \right). \tag{\Pi.4.16}$$

С увеличением температуры часть частиц оказывается ближе к оси вращения и их энергия растет.

2.11. Распределение Максвелла



Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879)

Частицы идеального газа, находящиеся при температуре *T* во внешнем потенциальном поле, хаотически двигаются по всем направлениям и со всеми скоростями. Получим распределения частиц по скоростям, импульсам, энергии и координатам. Распределение по скоростям без внешнего поля получил Дж. Уотерстон в 1843 г. и Дж. Максвелл в 1859 г. Распределения по импульсам и координатам во внешнем поле установил Л. Больцман в 1866 г. Распределение по скоростям, импульсам и энергии без внешнего поля назовем **распределением Максвелла**. Распределение по координатам во внешнем поле – **распределением Больцмана**. Распределения по координатам и импульсам. Газ тождественных частиц при фиксированных температуре T и объеме V описывается каноническим распределением. Пользуясь статистической независимостью частиц идеального газа, применяем распределение к одной частице, рассматривая остальные как термостат. Получаем вероятность обнаружения микросостояния частицы в фазовом пространстве (2.86)

$$dW_1(X) = w_1(X) dX$$
, $w_1(X) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X)/kT}$. (2.111)

Для частицы трехмерного газа с поступательным движением во внешнем поле с потенциальной энергией u(x, y, z) используем гамильтониан

$$H_1(X) = \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) + u(x, y, z), \quad X = (\mathbf{r}, \mathbf{p}).$$

Кинетическая энергия, зависящая от импульсов, и потенциальная энергия, зависящая от координат, являются слагаемыми гамильтониана. В (2.111) гамильтониан находится в показателе экспоненты, поэтому распределения по координатам и импульсам являются сомножителями в результирующем распределении

$$w_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = w_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}) w_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}), \quad Z_1 = Z_{1,\mathbf{p}} Z_{1,\mathbf{r}},$$

где $w_{\mathbf{p}}(\mathbf{p})$ – вероятность обнаружения импульса частицы в единичном интервале около значения \mathbf{p} ; $w_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ – вероятность обнаружения координаты частицы в единичном интервале около значения \mathbf{r} .

Распределение по проекциям импульса. При отсутствии внешнего поля в (2.111) подставляем

$$H_1 = \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right), \quad dX = \frac{1}{h^3} d^3 r \, d^3 p$$

и статистический интеграл поступательного движения частицы (2.83)

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}.$$

Распределение для частицы получает вид

$$dW_1(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{h^3 Z_1} \exp\left[-\frac{1}{2mkT} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)\right] d^3r d^3p.$$

Интегрируем по координатам, учитывая $\int d^3r = V$, и находим вероятность обнаружения в объеме газа частицы с импульсом в интервале (**p**, **p** + *d***p**)

$$dW_{1}(p_{x}, p_{y}, p_{z}) = \frac{1}{(2\pi m kT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2m kT} \left(p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}\right)\right] dp_{x} dp_{y} dp_{z} = w(p_{x}) w(p_{y}) w(p_{z}) dp_{x} dp_{y} dp_{z}, \qquad (2.112)$$

где вероятность обнаружения частицы с проекцией импульса в единичном интервале около значения p_x и с любыми проекциями на оси у и z

$$w(p_x) = \frac{1}{(2\pi m kT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2m kT} p_x^2\right).$$
 (2.113)

Выполняется нормировка

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(p_i) \, dp_i = 1$$

с учетом интеграла Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} \, dx = \sqrt{\pi a} \,. \tag{2.114}$$

Распределение по проекциям скорости. В (2.112) переходим от импульсов к скоростям $p_i = mv_i$, $dp_i = m dv_i$ и находим распределение по проекциям скорости, т. е. вероятность обнаружения частицы со скоростями в интервале (**v**, **v** + d**v**),

$$dW_{1}(v_{x}, v_{y}, v_{z}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_{x}^{2} + v_{y}^{2} + v_{z}^{2}\right)\right] dv_{x} dv_{y} dv_{z}.$$
 (2.115)

Интегрируем (2.115) по v_y и v_z в пределах (- ∞ , ∞), используем (2.114) и получаем вероятность обнаружения частицы с проекцией скорости в интервале (v_x , $v_x + dv_x$)

$$dW_1(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = f(v_x) dv_x, \qquad (2.116)$$

где функция распределения по проекции скорости

$$f(v_x) = \frac{dW_1(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{n} \frac{dn(v_x)}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \quad (2.117)$$

или относительное число частиц с проекцией скорости в единичном интервале около v_x . Здесь использованы:

n – концентрация частиц – число частиц в единице объема со всеми скоростями;

 $dn(v_x)$ – концентрация частиц со скоростями в интервале dv_x около v_x ;

$$\frac{dn(v_x)}{dv_x}$$
 – концентрация частиц

со скоростями в единичном интервале около v_x .

Графики распределения для температур T_1 и $T_2 = 4T_1$ показаны на рис. 2.16. При $v_x = 0$ функция

$$f(0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \equiv A.$$

Выполняется нормировка

$$\int dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) \, dv_x = 1 \,, \quad \int dn(v_x) = n \,. \tag{2.118}$$



Рис. 2.16. Функция распределения по проекции скорости

Следовательно:

• при любой температуре площадь под кривой $f(v_x)$ равна единице;

• с ростом *T* максимум функции понижается, график расширяется, увеличивается вероятность обнаружить частицу с большей скоростью и уменьшается вероятность найти частицу с малой скоростью;

• при $T \rightarrow 0$ с учетом

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} e^{-x^2/\varepsilon}$$

распределение становится дельта-функцией $f_{T\to 0}(v_x) = \delta(v_x)$, частицы останавливаются.

Средняя и средняя квадратичная проекции скорости. Гамильтониан и распределение (2.117) зависят от квадрата скорости, поэтому направления по и против оси *x* равновероятны, средняя проекция скорости

$$\overline{v_x} \equiv \int v_x \, dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x \, f(v_x) \, dv_x = 0 \, .$$

Средний квадрат проекции скорости

$$\overline{v_x^2} \equiv \int v_x^2 \, dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \, f(v_x) \, dv_x = \frac{kT}{m}$$
(2.119)

и средняя квадратичная проекция скорости

$$v_{x,\rm KB} \equiv \sqrt{v_x^2} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \tag{2.120}$$

увеличиваются с ростом температуры. Для доказательства подставляем в интеграл распределение (2.117) и используем

$$\int_{0}^{\infty} x^{z} e^{-x^{2}/a} dx = \frac{1}{2} a^{(z+1)/2} \Gamma\left(\frac{z+1}{2}\right)$$
(2.121)

с параметрами z = 2; a = 2kT / m; $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$. Выполняется $f(v_{x,\text{кв}}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-1/2} \approx 0, 6A.$

Распределение в сферических координатах позволяет найти распределения по модулю скорости и по направлениям движения. В (2.115) переходим к сферическим координатам

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 dv d\Omega,$$

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi; \quad v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2.$$

Получаем вероятность обнаружения частицы с модулем скорости в интервале dv около v и в интервале углов ($d\phi$, $d\theta$) около направления (ϕ , θ)

$$dW_1(v,\theta,\phi) = \frac{dn(v,\theta,\phi)}{n} =$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \, d\Omega, \qquad (2.122)$$

где $dn(v, \theta, \phi)$ – концентрация частиц со скоростями в указанных интервалах; *n* – концентрация частиц со всеми значениями скорости.

Распределение по модулю скорости. Интегрируем (2.122) по углам, учитываем $\int d\Omega = 4\pi$ и находим **вероятность обнаружения ча**стицы с модулем скорости в интервале (*v*, *v* + *dv*)

$$dW_1(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \equiv F(v) \, dv \,, \qquad (2.123)$$

где функция распределения по модулю скорости

$$F(v) = \frac{dW(v)}{dv} = \frac{1}{n} \frac{dn(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2, \quad (2.124)$$

или относительное число частиц с модулем скорости в единичном интервале около v. Здесь использованы: dn(v) – концентрация частиц с модулем скорости в интервале (v, v + dv); $\frac{dn(v)}{dv}$ – концентрация частиц с модулем скорости в единичном интервале около v. Графики распределения для температур T и T' > T показаны на рис. 2.17. Выполняется нормировка вероятности

$$\int dW_1(v) = \int_0^\infty F(v) \, dv = 1$$

Площади под кривыми на рис. 2.17 равны единице. Функция максимальна при наиболее вероятной скорости $v_{\rm B}$. При $v << v_{\rm B}$ график является параболой. При $v >> v_{\rm B}$ функция экспоненциально убывает. С ростом температуры максимум распределения понижается и сдвигается вправо, увеличивается вероятность обнаружить частицу с большей скоростью, уменьшается вероятность обнаружить частицу с малой скоростью.



Рис. 2.17. Функция распределения по модулю скорости

Наиболее вероятная скорость *v*_в соответствует максимуму функции распределения, и выполняется

$$\left. \frac{dF(v)}{dv} \right|_{v=v_{\rm B}} = 0$$

Подставляя (2.124), находим

$$v_{\rm B} = \sqrt{2kT / m} \ . \tag{2.125}$$

Средняя скорость определяется в виде

$$\overline{v} \equiv \int v \, dW_1(v) = \int_0^\infty v \, F(v) \, dv \, .$$

Подстановка (2.124) дает

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \,. \tag{2.126}$$

При вычислении используется (2.121) с параметрами z = 3, a = 2kT / m, $\Gamma(2) = 1$.

Средняя квадратичная скорость. Из

$$\overline{v^2} \equiv \int_0^\infty v^2 F(v) \, dv$$

находим

$$v_{\rm KB} \equiv \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \,. \tag{2.127}$$

Распределение по энергии. В распределении по модулю скорости (2.123) заменяем

$$\frac{mv^2}{2} = \varepsilon, \quad v = \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot \varepsilon^{1/2}, \quad v^2 dv = \frac{\sqrt{2}}{m^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon,$$

где ε – кинетическая энергия частицы. Получаем вероятность энергии частицы в интервале (ε , ε + $d\varepsilon$)

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon \equiv w(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (2.128)$$

где распределение Максвелла по энергии

$$w(\varepsilon) \equiv \frac{dW(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{n} \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} \cdot e^{-\varepsilon/kT} , \qquad (2.129)$$

или относительное число частиц с энергией в единичном интервале около є. Здесь использованы: $dn(\varepsilon)$ – концентрация частиц с энергией в интервале (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$); $\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ – концентрация частиц с энергией в единичном интервале около ε . Графики распределения для температур *T* и *T'* > *T* показаны на рис. 2.18.



Выполняется нормировка

$$\int_{0}^{\infty} w(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad \int dn(\varepsilon) = n.$$

Площадь под кривой равна единице. Функция максимальна при **наиболее вероятной энер**гии $\varepsilon_{\rm B}$. При $\varepsilon << \varepsilon_{\rm B}$ график является параболой с горизонталь-

ной осью. При $\epsilon >> \epsilon_{\rm B}$ функция экспоненциально убывает. С ростом температуры максимум функции понижается и сдвигается вправо. Увеличивается вероятность обнаружить частицу с большей энергией, уменьшается вероятность обнаружить частицу с низкой энергией.

Наиболее вероятная энергия соответствует максимуму функции распределения, и выполняется

$$\frac{dw(\varepsilon)}{d\varepsilon}\Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{\rm B}}=0$$

Используя (2.129), находим наиболее вероятную энергию

$$\varepsilon_{\rm B} = \frac{1}{2}kT \ . \tag{2.130}$$

Выполняется

$$w(\varepsilon_{\rm B}) = \sqrt{\frac{2}{\pi e}} \frac{1}{kT} \equiv c \,.$$

Средняя энергия равна

$$\overline{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon \, w(\varepsilon) \, d\varepsilon \, .$$

Подставляем (2.129) и находим

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT. \qquad (2.131)$$

Использовано

$$\int_{0}^{\infty} x^{z} e^{-x/a} dx = a^{z+1} \Gamma(z+1)$$
 (2.132)

с параметрами a = kT, z = 3/2, $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$. При T = 300 К получа-

ем $\overline{\varepsilon} \approx \frac{1}{40}$ эВ.

2.12. Поток частиц

Плотность потока частиц $\overline{j_z}$ по оси z есть среднее число частиц газа, проходящих за секунду через единичную площадку, перпендикулярную оси z. Независимые движения по x и y не влияют на

результат, поэтому считаем эти скорости нулевыми. Пусть в начальный момент частицы со скоростями в интервале (v_z , $v_z + dv_z$) заполняют цилиндр, показанный на рис. 2.19, с образующей длиной v_z , параллельной оси z, и площадью основания единица. Концентрация частиц



Рис. 2.19. Поток частиц

 $dn(v_z)$. Через 1 с все эти частицы пересекут правый торец цилиндра и выйдут из него. Их число $v_z dn(v_z)$ равно произведению объема цилиндра на концентрацию частиц. Суммируем по всем значениям скорости с положительной проекцией и получаем плотность потока частиц

$$\overline{j_z} = \int_{v_z > 0} v_z \, dn(v_z) = n \int_0^\infty v_z \, f(v_z) \, dv_z \,, \qquad (2.133)$$

где использовано (2.117) в виде

$$dn(v_z) = nf(v_z) dv_z = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2kT}\right) dv_z.$$

Вычисляем интеграл

$$\int_{0}^{\infty} v_{z} f(v_{z}) dv_{z} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{0}^{\infty} v_{z} \exp\left(-\frac{mv_{z}^{2}}{2kT}\right) dv_{z} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} , \quad (2.134)$$

используя (2.121) с параметрами z = 1, a = 2kT / m, $\Gamma(1) = 1$. Получаем плотность потока частиц, движущихся в положительную сторону оси z, или число соударений частиц со стенкой единичной площади за 1 с:

$$\overline{j_z} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \,\overline{\nu} \,. \tag{2.135}$$

Использована средняя скорость (2.126). Такой же поток идет в обратную сторону, а также в любом направлении внутри объема с газом. Чем выше температура и концентрация, тем больше плотность потока частиц.

Если каждая частица имеет заряд *e*, то их движение в определенном направлении создает плотность электрического тока

$$j_e = e \overline{j_z} = \frac{1}{4} e n \overline{v} .$$

Результирующий ток отсутствует из-за равноправия всех направлений.

Плотность потока импульса $\overline{I_z}$ по оси *z* есть средний импульс, переносимый частицами газа за секунду через единичную площадку, перпендикулярную оси *z*. Рассматриваемое число частиц со скоростями в интервале (v_z , $v_z + dv_z$) равно

$$v_z dn(v_z) = nv_z f(v_z) dv_z.$$

Каждая частица несет импульс $p_z = mv_z$. Общий импульс $nmv_z^2 f(v_z) dv_z$ суммируем по положительным значениям скорости и получаем плотность потока импульса

$$\overline{I_z} = mn \int_0^\infty v_z^2 f(v_z) \, dv_z = \frac{1}{2} n \, kT \,.$$
(2.136)

При вычислении

$$\int_{0}^{\infty} v_z^2 f(v_z) \, dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{0}^{\infty} v_z^2 \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2kT}\right) dv_z = \frac{kT}{2m}$$

использовано (2.117) и (2.121) с параметрами z = 2, a = 2kT/m, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.

Если стенка поглощает падающие на нее частицы, то импульс частиц передается стенке. Переданный импульс за единицу времени равен действующей силе. Если импульс получает единица площади стенки, то сила равна давлению на стенку. Следовательно, стенка, поглощающая частицы, испытывает давление

$$P_{\text{погл}} = \overline{I_z} = \frac{1}{2} n \, kT \, .$$

Если стенка упруго отражает падающие на нее частицы, то давление удваивается

$$P_{\text{orp}} = 2\overline{I_z} = n \, kT$$
.

Полученное равенство с учетом n = N/V, $N = \frac{m}{\mu} N_A$ является уравне-

нием идеального газа

$$PV = NkT = \frac{m}{\mu}RT \; .$$

Плотность потока энергии $\overline{E_z}$ по оси *z* есть средняя энергия, переносимая частицами газа за секунду через единичную площадку, перпендикулярную оси *z*. Частица несет энергию, связанную с движением по трем направлениям:

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \left(v_x^2 + v_y^2 \right) + \frac{m}{2} v_z^2 \,.$$

Для потока вдоль оси z оси x и у равноправны, тогда используем

$$\varepsilon = mv_x^2 + \frac{m}{2}v_z^2. \tag{2.137}$$

Движения по осям x, y и z происходят независимо, соответствующие вероятности перемножаются. Число частиц, проходящих за 1 с через единичную площадку, перпендикулярную оси z, со скоростями в интервале $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$ равно

$$n\,dW_1(v_x)\,dW_1(v_y)\,v_z\,dW_1(v_z)\,,$$

где $dW_1(v_i)$ – вероятность у частицы проекции скорости на ось *i* в интервале $(v_i, v_i + dv_i)$. Умножаем на энергию, суммируем по всем возможным проекциям и получаем плотность потока энергии

$$\overline{E_z} = n \iiint_{\substack{v_z > 0, \\ -\infty < v_x, v_y < \infty}} \varepsilon \, dW_1(v_x) \, dW_1(v_y) \, v_z \, dW_1(v_z) \, dW_1(v_$$

Подставляем (2.137)

$$\overline{E_z} = nm \iiint_{v_z > 0} v_x^2 dW_1(v_x) dW_1(v_y) v_z dW_1(v_z) + \frac{nm}{2} \iiint_{v_z > 0} dW_1(v_x) dW_1(v_y) v_z^3 dW_1(v_z).$$

Интегралы разделяются:

$$\overline{E_z} = mn \int_{-\infty < v_x < \infty} v_x^2 dW_1(v_x) \int_{-\infty < v_y < \infty} dW_1(v_y) \int_{v_z > 0} v_z dW_1(v_z) + \frac{mn}{2} \int_{-\infty < v_x < \infty} dW_1(v_x) \int_{-\infty < v_y < \infty} dW_1(v_y) \int_{v_z > 0} v_z^3 dW_1(v_z).$$

Учитываем нормировку вероятности

$$\int_{-\infty < v_x < \infty} dW_1(v_x) = 1, \quad \int_{-\infty < v_y < \infty} dW_1(v_y) = 1,$$

получаем

$$\overline{E_z} = mn \int_{-\infty < v_x < \infty} v_x^2 dW_1(v_x) \int_{v_z > 0} v_z dW_1(v_z) + \frac{mn}{2} \int_{v_z > 0} v_z^3 dW_1(v_z) .$$

Для вычисления интегралов используем: вероятность (2.116)

$$dW_1(v_x) = f(v_x) dv_x, \quad dW_1(v_z) = f(v_z) dv_z;$$

плотность потока частиц (2.133)

$$n\int_{v_z>0} v_z \, dW_1(v_z) = n\int_0^\infty v_z \, f(v_z) \, dv_z = \overline{j_z} ;$$

средний квадрат проекции скорости (2.120)

$$\int_{-\infty < v_x < \infty} v_x^2 dW_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \equiv \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}.$$

В результате

$$\overline{E_z} = kT \,\overline{j_z} + \frac{mn}{2} \int_0^\infty v_z^3 f(v_z) \, dv_z \, .$$

Вычисляем

$$\int_{0}^{\infty} v_{z}^{3} f(v_{z}) dv_{z} =$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{0}^{\infty} v_{z}^{3} \exp\left(-\frac{mv_{z}^{2}}{2kT}\right) dv_{z} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{kT}{m}\right)^{3/2}, \quad (2.138)$$

где использованы (2.117) и (2.121) с параметрами z = 3, a = 2kT / m, $\Gamma(2) = 1$. С учетом (2.135) находим

$$\frac{mn}{2}\int_{0}^{\infty}v_{z}^{3}f(v_{z})dv_{z} = kT\overline{j_{z}}.$$

В результате плотность потока энергии

$$\overline{E_z} = 2kT \ \overline{j_z} \,. \tag{2.139}$$

Следовательно, средняя энергия частицы в потоке

$$\overline{\varepsilon_{\text{поток}}} = 2kT . \tag{2.140}$$

Это превышает среднюю энергию частицы в газе (2.131) $\overline{\epsilon} = 3kT/2$. Поток не является равновесным состоянием, к нему не применима теорема о распределении энергии по степеням свободы. Бо́льший вклад в поток вносят более быстрые частицы.

Примеры 5

5.1. Идеальный газ состоит из частиц с массами *m* при температуре *T*. Найти средние значения степеней модуля и проекции скорости частицы.

Используя определение среднего (1.23), функции распределений (2.117) и (2.124) и формулу интегрирования (2.121), получаем

$$\overline{v_x^n} = \frac{n+1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right), \qquad (\Pi.5.1)$$

$$\overline{v_x^{2n}} = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1) \left(\frac{kT}{m}\right)^n, \quad \overline{v_x^{2n+1}} = 0,$$

$$\overline{|v_x|^n} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \qquad (\Pi.5.2)$$

5.2. Идеальный газ выходит из сосуда в вакуум через круглое отверстие площадью *S*. Размер отверстия мал по сравнению с размером сосуда и с длиной свободного пробега. Найти распределение выходящих частиц по углам и скоростям.

Направляем ось *z* через центр отверстия, перпендикулярно его плоскости. Используем распределение частиц газа по скоростям в сферических координатах (2.122)

$$dn(v,\theta,\phi) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \sin\theta \, d\theta \, d\phi.$$

Учитывая осевую симметрию системы, интегрируем распределение по углу ϕ и получаем концентрацию частиц, движущихся с модулем скорости (v, v + dv) под углом ($\theta, \theta + d\theta$)





Число вылетающих за 1 с частиц под углом θ со скоростью *v* пропорционально эффек-

Рис. 2.20. Эффективная площадь отверстия

тивной площади отверстия в направлении движения $S_{9\phi\phi} = S \cos \theta$, показанной на рис. 2.20, а также скорости частиц и концентрации

$$dN_{\rm BBJJ}(v,\theta) = S_{\Im\varphi\varphi} v dn(v,\theta).$$

Получаем число частиц, вылетающих за 1 с через отверстие площадью S с модулем скорости (v, v + dv) под углом $(\theta, \theta + d\theta)$

$$dN_{\rm BEIT}(v,\theta) = nS \ 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \sin\theta \cos\theta \ d\theta \ v^3 dv \ . \tag{II.5.3}$$

Интегрируем (П.5.3) по модулю скорости в интервале $(0,\infty)$, используя (2.121) с параметрами: z = 3; a = 2kT / m; $\Gamma(2) = 1$, и находим число частиц, вылетающих за 1 с со всеми скоростями в интервал углов $(\theta, \theta + d\theta)$

$$dN_{\rm BBJI}(\theta) = Sn \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \sin 2\theta \, d\theta = S \, \overline{j_z} \sin 2\theta \, d\theta \,, \qquad (\Pi.5.4)$$



где использовано (2.135) для плотности потока частиц $\overline{j_z}$, подходящих к отверстию. Из (П.5.4) получаем распределение по углу – число частиц, вылетающих в единичный интервал угла около значения θ

$$\frac{dN_{\rm BLIT}(\theta)}{d\theta} = \overline{j_z} S \sin 2\theta.$$

Рис. 2.21. Функция распределения по углу

Распределение показано пунктирной линией на рис. 2.21. При
$$\theta = 0$$
 распределение зануляется из-за обращения в

нуль телесного угла $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, через который идет поток частиц. Максимум распределения соответствует $\theta = 45^{\circ}$. Распределение (П.5.3) интегрируем по углу θ в интервале (0, $\pi/2$). Используем

$$\int_{0}^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta \,d\theta = \int_{0}^{\pi/2} \sin\theta \,d(\sin\theta) = \frac{1}{2} \sin^2\theta \Big|_{0}^{\pi/2} = \frac{1}{2}$$

и находим число частиц, вылетающих за 1 с по всем направлениям со скоростями в интервале (v, v + dv)

$$dN_{\rm BBIT}(v) = \pi n S \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv \,. \tag{\Pi.5.5}$$

Интегрируем (П.5.4) по углу, или (П.5.5) по скорости, и получаем число частиц, вылетающих через отверстие за 1 с со всеми скоростями и под всеми углами

$$N_{\rm BBJI} = nS \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \overline{j_z} S. \qquad (\Pi.5.6)$$

Результат очевиден, поскольку $\overline{j_z}$ – число частиц, движущихся со скоростями $0 < v_z < \infty$, и произвольными v_x , v_y , и пересекающих единичную поперечную оси *z* площадку за 1 с.

5.3. Идеальный газ имеет температуру *T*. Найти распределение вероятности проекций скорости частицы в потоке, идущем к стенке сосуда. Получить среднее и среднее квадратичное проекций скорости частицы в потоке.

Направляем ось *z* перпендикулярно стенке сосуда. Вероятность падения за единицу времени на единицу площади стенки частицы с проекциями скорости в интервале $(v_i, v_i + dv_i)$, где i = (x, y, z), равна

$$dW_{1,\Pi0T0K}(v_x, v_y, v_z) = Av_z dW_1(v_x) dW_1(v_y) dW_1(v_z),$$

где $v_z \ge 0$; $dW_1(v_i)$ – вероятность (2.116) для проекции *i* скорости частицы. Из условия нормировки

$$\int dW_{1,\Pi OTOK}(v_x, v_y, v_z) = 1,$$

с учетом (2.118) и (2.134)

$$\int dW_1(v_i) = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_i) \, dv_i = 1,$$
$$\int_{v_z \ge 0} v_z \, dW_1(v_z) = \int_{0}^{\infty} v_z \, f(v_z) \, dv_z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \,$$

где

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right),$$

находим $A = \sqrt{2\pi m / kT}$. Распределение вероятности по проекциям скорости для частиц в потоке получает вид

$$dW_{1,\Pi OTOK}(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) v_z dv_z =$$
$$= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] dv_x dv_y v_z dv_z. \quad (\Pi.5.7)$$

Средние поперечные к потоку проекции скорости равны нулю, для продольной проекции находим

$$\overline{v_z} = \int_{\substack{-\infty < v_x, v_y < \infty, \\ 0 \le v_z < \infty}} v_z \, dW_{1,\text{поток}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \int_0^\infty f(v_z) \, v_z^2 \, dv_z = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \, \overline{v_z^2} \, .$$

Используя (2.119), для потока вдоль оси z получаем

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = 0$$
, $\overline{v_z} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$.

Средние квадратичные поперечных скоростей в потоке и в объеме одинаковые:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \frac{kT}{m}.$$

Для продольной к потоку проекции скорости с учетом (2.137) находим

$$\overline{v_z^2} = \int_{\substack{-\infty < v_x, v_y < \infty, \\ 0 \le v_z < \infty}} v_z^2 \, dW_{1,\text{поток}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \int_0^\infty v_z^3 \, f(v_z) \, dv_z = \frac{2kT}{m}. \quad (\Pi.5.8)$$

Средняя энергия частицы в потоке

$$\overline{\varepsilon_{\Pi OTOK}} = \frac{1}{2}m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = 2kT \qquad (\Pi.5.9)$$

превышает среднюю энергию частицы в газе (2.131), поскольку в пучке доля быстрых частиц больше по сравнению с равновесным газом. Как следует из (П.5.7), более быстрые частицы имеют большую вероятность выйти из сосуда.

5.4. Найти вероятность обнаружения модуля скорости частицы в интервале (v, v + dv) в потоке, выходящем из малого отверстия площадью *S* в стенке сосуда с газом при температуре *T*. Определить среднее значение модуля скорости вылетающих частиц.

Согласно (П.5.5) число частиц, вылетающих за 1 с по всем направлениям с модулем скорости (v, v + dv),

$$dN_{\rm BBJI}(v) = \pi n S \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv \,. \tag{\Pi.5.10}$$

Из (П.5.6) находим число частиц, вылетающих за 1 с со всеми скоростями и под всеми углами,

$$N_{\rm BBJI} = nS \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \,. \tag{\Pi.5.11}$$

Из этих результатов получаем вероятность обнаружения частицы с модулем скорости в интервале (v, v + dv)

$$dW_{\rm BbIT}(v) = \frac{dN_{\rm BbIT}(v)}{N_{\rm BbIT}} = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv \,. \tag{II.5.12}$$

Для средней скорости вылетающих частиц получаем

$$\overline{v_{\text{выл}}} = \int_{v \ge 0} v \, dW_{\text{выл}}(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}},$$

где использовано (2.121) с параметрами: z = 4; a = 2kT / m; $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi} / 4$. Сравнение с (2.126) дает

$$\frac{v_{\rm BLIJ}}{\overline{v}} = \frac{3\pi}{8} > 1.$$

Средняя скорость в потоке превышает среднюю скорость в объеме газа.

5.5. Найти доплеровское расширение спектральной линии газа частиц с массами *m* при температуре *T*.

Атом излучает на частоте v_0 в собственной системе отсчета. Его тепловое движение относительно лаборатории вызывает согласно эффекту Доплера распределение интенсивности регистрируемого излучения по частоте. Для света, идущего вдоль оси *z*, измеряемая спектрографом частота

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \left(1 + V_z / C \right),$$

где V_z – проекция скорости атома на оптическую ось спектрографа. Учитывая $\overline{V_z} = 0$, получаем

$$\overline{\mathbf{v}} = \mathbf{v}_0 + \frac{V_z}{C} \,\mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_0 \,,$$
$$\overline{\mathbf{v}^2} = \mathbf{v}_0^2 \,\left(\overline{1 + \frac{V_z}{C}}\right)^2 = \mathbf{v}_0^2 + \frac{\mathbf{v}_0^2}{C^2} \,\overline{V_z^2}$$

Используя (П.5.2), находим дисперсию регистрируемой частоты

$$\overline{(\Delta v)^2} = \frac{v_0^2}{C^2} \overline{V_z^2} = v_0^2 \frac{kT}{mC^2}$$

Измеряя оптическим методом относительную флуктуацию частоты

$$\frac{\delta v}{v_0} = \left[\overline{(\Delta v)^2} \right]^{1/2} / v_0 = \sqrt{\frac{kT}{mC^2}} ,$$

получаем температуру газа.

5.6. Найти плотность тока термоэлектронной эмиссии из металла с работой выхода *A* и температурой *T*.

У элементов первой группы таблицы Менделеева (Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au) валентный электрон слабо связан с ядром. При объединении атомов в кристалл валентные электроны отсоединяются от атомов и становятся свободными. Решетка положительных ионов экранирует заряд электрона на расстояниях порядка периода решетки.



Рис. 2.22. Двойной электрический слой

В результате электроны не оказывают силового воздействия друг на друга и образуют идеальный газ. Их концентрация пропорциональна концентрации узлов решетки $n \sim 10^{22}$ см⁻³. При $T \sim 300$ К средняя энергия электрона $\overline{\epsilon} = 3kT / 2 \approx 1/40$ эВ, он движется хаотически со скоростью ~100 км/с. Такой кристалл проявляет металлические свойства. На границе металл–

вакуум существует двойной электрический слой, показанный на рис. 2.22, препятствующий выходу электронов из металла в вакуум.

Внешний слой – облако электронов, кратковременно выходящих и возвращающихся назад под действием притяжения положительных

ионов. Внутренний слой – положительные ионы, не скомпенсированные вышедшими электронами. Объем металла для электрона оказывается потенциальной ямой с работой выхода $A \approx 5$ эВ. Поскольку $\overline{\varepsilon} << A$, то из металла выходит малая часть электронов, находящихся в хвосте распределе-



по энергии

ния Максвелла. Вероятность выхода электрона из металла равна заштрихованной площади распределения плотности вероятности по энергии на рис. 2.23.

Минимальную скорость v_0 , необходимую для выхода из металла, находим из закона сохранения энергии

$$\frac{mv_0^2}{2} = A$$
, $v_0 = \sqrt{\frac{2A}{m}}$.

По аналогии с плотностью потока частиц (2.133) вдоль оси *z*, перпендикулярной поверхности металла,

$$\overline{j_z} = \int_{v_z \ge 0} v_z \, dn(v_z)$$

находим плотность потока электронов со скоростью, превышающей пороговое значение

$$\overline{(j)}_{\text{Bbix}} = \int_{v_z \ge v_0} v_z \, dn(v_z) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) v_z \, dv_z \, dv_z$$

Интеграл вычисляем заменой аргумента $v_z^2 = t$, $v_z dv_z = dt/2$, получаем

$$\int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) v_z \, dv_z = \frac{1}{2} \int_{v_0^2 = 2A/m}^{\infty} \exp\left(-\frac{m}{2kT}t\right) dt = \frac{kT}{m} e^{-A/kT}$$

В результате плотность потока электронов из металла в вакуум

$$\overline{(j)}_{\text{BMX}} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-A/kT} = \overline{j_z} e^{-A/kT}, \qquad (\Pi.5.13)$$

где $\overline{j_z} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \overline{v}$ – плотность потока электронов, движущихся из объема металла к поверхности; $e^{-A/kT}$ – вероятность выхода элек-

из ооъема металла к поверхности; *е* — вероятность выхода электрона из металла. Для плотности электрического тока термоэмиссии получаем **формулу Ричардсона** (1901 г.)

$$j_e = e \overline{j_{\text{Bbix}}} = \frac{1}{4} e n \overline{\nu} e^{-A/kT}. \qquad (\Pi.5.14)$$



Оуэн Вильямс Ричардсон (1879–1959)

5.7. Оценить характерное время τ выхода частицы из потенциальной ямы глубиной *A*, или преодоления потенциального барьера высотой *A* при температуре *T*.

Благодаря тепловому движению у частицы имеется вероятность получить энергию, достаточную для выхода из потенциальной ямы или



Сванте Август Аррениус (1859–1927)

преодоления потенциального барьера. Определение плотности потока применяем к одной частице:

$$\overline{(j)}_{\text{вых}} \equiv \frac{\text{число вышедших частиц}}{\text{время выхода}} = \frac{1}{\tau}$$
.

Подставляем (П.5.13) и находим закон Аррениуса (1889 г.)

$$\tau(A) = \tau_0 e^{A/kT},$$
 (II.5.15)

где τ_0 – характерное время выхода при A = 0. Время выхода частицы возрастает экспоненциально с ростом глубины ямы. Закон используется для описания температурной зависимости скорости протекания термоактивированных процессов – диффузии, распада, изомеризации в твердых телах и атомных кластерах. Например, для термической фрагментации фуллерена C₆₀ получено $\tau_0 \approx 10^{-17}$ с и энергия активации $A \approx 6,5$ эВ.

Вероятность события обратно времени его реализации, тогда из (П.5.15) получаем вероятность преодоления частицей потенциального барьера

$$W(A) = W_0 e^{-A/kT}$$

Результат согласуется с вероятностью туннельного перехода.

5.8. Для двумерного газа в пленке с температурой *T* найти распределение молекул с массами *m* по модулю скорости . Получить вероятную и среднюю скорости.

Используя (2.116), находим

$$dW_1(v_x, v_y) = dW_1(v_x) \, dW_1(v_y) = \frac{m}{2\pi kT} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2)\right] dv_x dv_y \, .$$

В полярных координатах с учетом $dv_x dv_y = v dv d\phi$ получаем

$$dW_{1}(v,\phi) = \frac{dn(v,\phi)}{n} = \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^{2}\right) v \, dv \, d\phi, \quad (\Pi.5.16)$$

где n – поверхностная концентрация частиц газа в пленке; $dn(v, \varphi)$ – число частиц на единице площади, движущихся со скоростью в интервале (v, v + dv) под углом $(\varphi, \varphi + d\varphi)$. Интегрирование по углу дает функцию распределения по модулю скорости

$$w(v) = \frac{dW_1(v)}{dv} = \frac{m}{kT} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$
 (II.5.17)

Из условия экстремума функции (П.5.17) получаем наиболее вероятную скорость

$$v_{\rm B} = \sqrt{kT / m} \,. \tag{\Pi.5.18}$$

Для средней скорости находим

$$\overline{v} = \int_{0}^{\infty} v w(v) \, dv = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \,. \tag{\Pi.5.19}$$

По сравнению с трехмерным случаем результаты имеют меньшую величину.

5.9. На краю пленки с двумерным газом при температуре *T* имеется маленькое, по сравнению с длиной свободного пробега, отверстие шириной *L*. Найти распределение $dN(v, \varphi)$ числа частиц, вылетающих в вакуум за секунду, по углам и скоростям. Определить число частиц $dN(\varphi)$, вылетающих со всеми скоростями в интервале углов $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ к оси отверстия. Найти число частиц dN(v), вылетающих под всеми углами со скоростью в интервале (v, v + dv). Найти число частиц *N*, вылетающих за секунду со всеми скоростями и углами. Определить среднюю скорость вылетающих частиц.

Направляем ось *z* перпендикулярно отверстию и используем полярную систему координат. Из (П.5.16) находим число частиц на единице площади, движущихся со скоростью (v, v + dv) под углом ($\phi, \phi + d\phi$) к оси отверстия

$$dn(v,\varphi) = n \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2\right) v \, dv \, d\varphi,$$

где *n* – поверхностная концентрация частиц. Число частиц, вылетающих за секунду под углом φ к оси отверстия со скоростью *v*, пропорционально скорости частиц, их концентрации и эффективной длине отверстия в направлении движения

$$L_{\mathrm{heta}} = L\cos\varphi,$$

тогда

$$dN_{\rm B b I \pi}(v,\phi) = L_{\rm S \varphi \varphi} v \, dn(v,\phi) \, .$$

В результате

$$dN_{\rm BHI}(v,\phi) = nL \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2\right) \cos\phi \, d\phi \, v^2 dv \,. \quad (\Pi.5.20)$$
Интегрируем (П.5.20) по *v* в интервале $(0,\infty)$ и находим число частиц, вылетающих за секунду со всеми скоростями под углом ($\phi, \phi + d\phi$)

$$dN_{\rm BBJI}(\phi) = n L \sqrt{\frac{kT}{8\pi m}} \cos \phi \, d\phi. \qquad (\Pi.5.21)$$

Число частиц, выходящих под углом ϕ в интервале $\Delta \phi = 1$, равно

$$\frac{dN_{\rm BLIT}(\phi)}{d\phi} = n L \sqrt{\frac{kT}{8\pi m}} \cos \phi \,.$$

График распределения в виде окружности показан на рис. 2.24.

Интегрируя (П.5.20) по ф в ин-

T,n L D V(@)/d@ p

тервале $(-\pi/2, \pi/2)$, находим число частиц, вылетающих за секунду по всем направлениям со скоростью в интервале (v, v + dv)

$$dN_{\rm BBLII}(v) = nL \frac{m}{\pi kT} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2\right) v^2 dv. \qquad (\Pi.5.22)$$

Интегрируя (П.5.21) по углу, или (П.5.22) по скорости, получаем число частиц, вылетающих за секунду со всеми скоростями и под всеми углами:

$$N_{\rm BBJJ} = n L \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \,. \tag{\Pi.5.23}$$

Вероятность обнаружения частицы с модулем скорости в интервале (v, v + dv) находим из (П.5.22) и (П.5.23)

$$dW_{\rm BUIT}(v) = \frac{dN_{\rm BUIT}(v)}{N_{\rm BUIT}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2\right) v^2 dv . \ (\Pi.5.24)$$

Для средней скорости вылетающих частиц получаем

$$\overline{v_{\text{BbIT}}} = \int_{v>0} v \, dW_{\text{BbIT}}(v) =$$
$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \int_{0}^{\infty} v^{3} \exp\left(-\frac{mv^{2}}{2kT}\right) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \,. \tag{II.5.25}$$

Сравнение с (П.5.19) дает $\frac{\overline{v_{выл}}}{\overline{v}} = \frac{4}{\pi} > 1$. Средняя скорость в потоке превышает скорость в объеме.

Задачи 1

1.1. Для случайной величины *х* доказать

$$\overline{(\Delta x)^3} = \overline{x^3} - (\overline{x})^3 - 3\overline{x} \ \overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^3} - 3\overline{x} \ \overline{x^2} + 2(\overline{x})^3.$$

1.2. Для равномерного распределения по интервалу (a, b) доказать

$$w(x) = \frac{H(x-a) H(b-x)}{b-a}, \quad \overline{x} = \frac{1}{2}(a+b),$$
$$\overline{x^2} = \frac{1}{3}(a^2 + ab + b^2), \quad \overline{(\Delta x)^2} = \frac{1}{12}(a-b)^2.$$

1.3. Для распределения Лапласа $w(x) = \frac{a}{2}e^{-a|x-b|}$, где $-\infty < x < \infty$; a > 0, доказать нормировку вероятности и $\overline{x} = b$, $\overline{(\Delta x)^2} = 2/a^2$.

1.4. Для распределения $w(x) = C e^{-ax^2}$, где $-\infty < x < \infty$; a > 0, найти *C* и доказать $\overline{x} = 0$, $\overline{x^2} = 1/2a$, $\overline{e^x} > e^{\overline{x}}$.

1.5. Используя производящую функцию для распределения Пуассона, доказать

$$\overline{n^k} = \overline{n} (1 + \overline{n})^{k-1}, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

1.6. Для распределения Гаусса доказать $(\Delta n)^4 = 3[(\Delta n)^2]^2$.

1.7. Для распределения Максвелла $w(x) = \frac{4\pi}{(2\pi a)^3} x^2 e^{-x^2/2a^2}$, где

 $0 \le x < \infty$; a > 0, доказать нормировку вероятности, $\overline{x} = \sqrt{8/\pi} a$, $\overline{x^2} = 3a^2$.

1.8. Для распределения Рэлея $w(x) = \frac{x}{a^2} e^{-x^2/2a^2}$, где $0 \le x < \infty$; a > 0, доказать нормировку вероятности, $\overline{x} = \sqrt{\pi/2} a$, $\overline{x^2} = 2a^2$.

1.9. Частица совершает случайные блуждания вдоль оси *x* из начальной точки x = 0. Скачок на расстояние +l происходит с вероятностью w_+ , на расстояние -l - c вероятностью w_- . Найти среднее и среднее квадратичное положения частицы после *N* скачков. Для дисперсии доказать $D = 4Nl^2 w_+ w_-$.

1.10. Для углового распределения математического маятника доказать $\overline{\phi^4} = 3\phi_0^4 / 8$.

1.11. Для тепловой флуктуации углового положения математического маятника доказать

$$\delta \varphi = \sqrt{\frac{kT}{mgl}} \,.$$

1.12. Найти фазовую траекторию заряда –*е* массой *m*, движущегося из точки x_0 с начальной скоростью $v_0 = 0$ к заряду +*e*, находящемуся в точке $x_1 = 0$.

1.13. Проверить теорему Лиувилля для абсолютно неупругого центрального удара двух тел.

1.14. Проверить теорему Лиувилля для осциллятора с координатой $x(t) = a e^{-\gamma t} \cos \omega t + b e^{-\gamma t} \sin \omega t$ и импульсом $p(t) = m \dot{x}$, если $\gamma \ll \omega$.

1.15. Найти число состояний релятивистской частицы с энергией $\varepsilon^2 = c^2 p^2 + c^4 m^2$ в объеме *V*. Доказать, что энергетическая плотность состояний частицы

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{4\pi V}{(hc)^3} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - c^4 m^2} .$$

1.16. Для трехмерного одноатомного газа в объеме V с энергией частицы $\varepsilon = p^2 / 2m$ доказать, что число состояний $X_1(\varepsilon, V) = = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}$.

1.17. Для трехмерного одноатомного газа в объеме V с энергией частицы $\varepsilon = p^2 / 2m$ доказать, что число состояний в единичном интервале импульсов и общее число состояний

$$n_p(\varepsilon, V, p) = \frac{V}{h^3} H(\varepsilon - p^2 / 2m), \quad X_1(\varepsilon, V) = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}.$$

1.18. Для трехмерного газа в объеме V с энергией частицы $\varepsilon = c \mid p \mid$ доказать, что энергетическая плотность состояний

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{4\pi V}{\left(c\,h\right)^3}\,\varepsilon^2\,.$$

1.19. Для одномерного газа на отрезке L и двухмерного газа на площади S с энергией частицы $\varepsilon = p^2 / 2m$ доказать, что энергетическая плотность состояний

$$g_1(\varepsilon, L) = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad g_1(\varepsilon, S) = \frac{2\pi m S}{h^2}.$$

1.20. Для одномерного газа на отрезке L и двухмерного газа на площади S с $H_1(X) = c | p |$ доказать, что энергетическая плотность состояний частицы

$$g_1(\varepsilon, L) = \frac{2L}{ch}, \quad g_1(\varepsilon, S) = \frac{2\pi S}{(ch)^2} \varepsilon.$$

1.21. Для трехмерного газа в объеме *V* из *N* частиц с $H_1(X) = c | p |$ найти статистический интеграл *Z*(*T*, *V*) и давление при температуре *T*.

1.22. Доказать, что при температуре *T* для одномерного газа на отрезке *L* с $H_1(X) = p^2 / 2m$ статистический интеграл $Z_1(L,T) = = \frac{L}{h} (2\pi m k T)^{1/2}$, для двухмерного газа на площади $S - Z_1(S,T) = = \frac{S}{h^2} 2\pi m k T$.

1.23. Для трехмерного газа при температуре *T* в объеме *V* с $H_1(X) = a |p|^n$, где *a*, n > 0, доказать, что статистический интеграл $Z_1(T,V) = \frac{4\pi V}{nh^3} \Gamma\left(\frac{3}{n}\right) \left(\frac{kT}{a}\right)^{3/n}$. Найти давление газа из *N* частиц. Рассмотреть случай n = 2.

1.24. Для энергии атомов трехмерного газа при температуре *T* доказать $\overline{\varepsilon^n} = \frac{(2n+1)(2n)!}{4^n n!} (kT)^n$.

1.25. Для энергии атомов трехмерного газа доказать $\frac{\delta \varepsilon}{\overline{\varepsilon}} = \frac{1}{\overline{\varepsilon}} (\overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}}.$

1.26. Для скорости атомов трехмерного газа при температуре *T* доказать $\overline{(\Delta v)^2} = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{kT}{m}$.

1.27. Используя теорему о распределении тепловой энергии по степеням свободы, доказать, что флуктуация углового положения зеркального гальванометра с потенциальной энергией $D\varphi^2/2$, где $D = \frac{\pi^2 G}{8} \frac{d^2}{l}$ – модуль кручения нити толщиной *d*, длиной *l* с модулем сдвига материала *G* при температуре *T*, равна $\delta \varphi = \sqrt{kT/D}$.

1.28. Используя теорему о распределении тепловой энергии по степеням свободы, доказать, что флуктуация углового положения математического маятника длиной l и массой m с потенциальной энерги-

ей $mgl\phi^2/2$ при температуре *T* равна $\delta\phi = \sqrt{\frac{kT}{mgl}}$.

 $\overline{v_x}$, $\frac{1.29}{v_x^2}$, $\frac{1}{(v_x + av_y)^2}$.

1.30. Для атомов трехмерного газа при температуре *T* найти $\overline{v^{-1}}$ и доказать $\overline{v} \, \overline{v^{-1}} = 4 / \pi$.

1.31. Доказать, что частицы трехмерного газа с энергией $\varepsilon_0 >> kT$ имеют концентрацию $n(\varepsilon \ge \varepsilon_0) = 2n \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\pi kT}} e^{-\varepsilon_0/kT}$.

1.32. Найти флуктуацию проекции скорости атомов трехмерного газа при температуре *T*.

1.33. Для модуля импульса атомов трехмерного газа при температуре *T* доказать $\overline{p^n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) (2mkT)^{n/2}$.

1.34. Оценить относительное число атомов трехмерного газа, энергия которых отличается от $\overline{\epsilon}$ не более чем на 1 %.

1.35. Для атомов двухмерного газа доказать, что при температуре *T* наиболее вероятная, средняя и средняя квадратичная скорости

$$v_{\rm B} = \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad \overline{v} = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}, \quad v_{\rm KB} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

1.36. Для атомов двухмерного газа при температуре *T* доказать распределение по энергии $\frac{dW_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{kT}e^{-\varepsilon/kT}$. Доказать, что средняя и средняя квадратичная энергии частицы $\overline{\varepsilon} = kT$ и $\varepsilon_{\rm kB} = \sqrt{2} \cdot kT$.

1.37. Для частиц, выходящих из малого отверстия сосуда в вакуум при температуре *T*, доказать, что наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости

$$v_{\rm B} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad \overline{v} = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}, \quad v_{\rm KB} = \sqrt{\frac{4kT}{m}},$$

1.38. Для частиц, выходящих из малого отверстия в вакуум при температуре *T*, доказать, что распределение по энергии $\frac{dW_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{(kT)^2} e^{-\varepsilon/kT}$, наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная энергии $\varepsilon_{\rm B} = kT$, $\overline{\varepsilon} = 2kT$ и $\varepsilon_{\rm KB} = \sqrt{6} \cdot kT$.

2.13. Распределение Больцмана

Рассмотрим распределение частиц идеального газа по координатам во внешнем поле при температуре T. Без внешнего поля все точки объема с газом равноправны. Тепловое движение разбрасывает частицы газа с равной вероятностью по всему объему и концентрация частиц не зависит от координат. В стационарном потенциальном поле частица имеет потенциальную энергию $u(\mathbf{r})$ и на нее действует сила

$$\mathbf{f} = -\operatorname{grad} u(\mathbf{r}), \quad f_z = -\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z}$$

направленная в сторону быстрейшего уменьшения потенциальной энергии. Сила перемещает частицы газа в указанном направлении, но их разбрасывает тепловое движение. Конкуренция этих тенденций создает равновесное распределение концентрации частиц по координатам $n(\mathbf{r})$.

Функция распределения. Используем каноническое распределение частицы газа по фазовому пространству (2.86)

$$dW_1(X) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X)/kT} dX$$

В гамильтониане $H_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \mathbf{p}^2 / 2m + u(\mathbf{r})$ каждое слагаемое зависит от одного аргумента, поэтому распределения по импульсам и координатам разделяются:

$$dW_1(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{1}{h^3 Z_1} e^{-H_1/kT} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} = dW_{1,p}(\mathbf{p}) dW_{1,r}(\mathbf{r}).$$

Интегрируем по импульсам и с учетом нормировки $\int dW_{1,p}(\mathbf{p}) = 1$ получаем для координат распределение Больцмана

$$dW_1(x, y, z) \equiv \frac{dN(x, y, z)}{N} = A e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz, \qquad (2.141)$$

где $dW_1(x, y, z)$ – вероятность обнаружения частицы в элементе объема dx dy dz = dV; dN(x, y, z) – число частиц в элементе объема dV; N – число частиц в объеме сосуда V; u(x, y, z) – потенциальная энергия

частицы во внешнем поле в точке $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Из (2.141) находим функцию распределения Больцмана – вероятность обнаружения частицы в единице объема около точки **r**

$$w_1(\mathbf{r}) \equiv \frac{dW_1(\mathbf{r})}{dV} = A \ e^{-u(\mathbf{r})/kT}$$

Нормировка вероятности

$$\int dW_1(x, y, z) = 1$$

дает постоянную

$$A = \frac{1}{\int e^{-u(x,y,z)/kT} dV}$$

Из (2.141) получаем

$$dW_1(\mathbf{r}) = \frac{e^{-u(\mathbf{r})/kT} d^3 r}{\int e^{-u(\mathbf{r})/kT} d^3 r} = \frac{e^{-u(x,y,z)/kT} dx dy dz}{\int e^{-u(x,y,z)/kT} dx dy dz}.$$
 (2.142)

Если потенциальная энергия зависит от одной координаты u = u(z), то интегрируем (2.142) по координатам x и y в пределах объема сосуда с газом и находим

$$dW_1(z) = w_1(z) dz = \frac{dN(z)}{N} = \frac{e^{-u(z)/kT} dz}{\int e^{-u(z)/kT} dz},$$
(2.143)

где $dW_1(z)$ – вероятность обнаружения частицы в интервале (z, z + dz); $w_1(z)$ – плотность вероятности, т. е. вероятность обнаружения частицы в единичном интервале около *z*; *N* – число частиц в сосуде. Число частиц в интервале координат (z, z + dz) сосуда

$$dN(z) = \frac{N}{\int e^{-u(z)/kT} dz} e^{-u(z)/kT} dz .$$
 (2.144)

В объеме газа мысленно выделяем цилиндр с образующей вдоль z, с поперечным сечением S и числом частиц N. В интервале (z, z + dz) с объемом dV = S dz находится число частиц

$$dN(z) = n(z) S dz$$

где концентрация частиц

$$n(z) = \frac{dN(z)}{dV} = \frac{N}{S \left[e^{-u(z)/kT} dz \right]} e^{-u(z)/kT} .$$
(2.145)

Формула Больцмана. Рассмотрим газ в однородном поле тяжести. Сила тяготения *mg* действует на частицу вниз. Тепловая энергия *kT* раскидывает частицы по разным высотам. Концентрация n(z)уменьшается с высотой *z*. Потенциальная энергия частицы u(z) = mgz, где *m* – гравитационная масса частицы; $z \ge 0$. Для концентрации на высоте *z* получаем из (2.145) **формулу Больцмана**

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/kT}, \qquad (2.146)$$

где n(0) – концентрация при z = 0. График распределения показан на рис. 2.25. На высоте $z_1 = \frac{kT}{mg}$ концентрация $n(z_1) = \frac{1}{e}n(0)$ уменьшается в е ≈ 2,72 раза, где е – основание n(0)неперовых логарифов. С ростом температуры растет z₁, распределение по высоте становится более *n*(0) равномерным, уменьшается число e частиц на малых высотах и увели-0 чивается число частиц на больших z_1 Ζ. высотах. Площадь под кривой рас-Рис. 2.25. Распределение частиц по пределения не зависит от темперавысоте туры.

Если частицы заполняют цилиндр $0 \le z < \infty$ с поперечным сечением *S*, тогда число частиц в цилиндре

$$N = \int n(\mathbf{r}) \, dV = S \int_{0}^{\infty} n(z) \, dz = S \, n(0) \int_{0}^{\infty} e^{-mgz/kT} \, dz = S \, n(0) \, \frac{kT}{mg} \, .$$

Получаем концентрации при z = 0 и около точки z

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT}, \quad n(z) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} e^{-mgz/kT}.$$

Площадь под кривой распределения

$$\int_{0}^{\infty} n(z) dz = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \int_{0}^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = \frac{N}{S}.$$

Вероятность обнаружить частицу в интервале (z, z + dz)

$$dW_{1}(z) = \frac{n(z)dz}{\int_{0}^{\infty} n(z)dz} = \frac{e^{-mgz/kT}dz}{\int_{0}^{\infty} e^{-mgz/kT}dz} = \frac{mg}{kT}e^{-mgz/kT}dz.$$
 (2.147)

Среднее положение частицы

$$\overline{z} \equiv \int z \, dW_1(z) = \frac{mg}{kT} \int_0^\infty z \, e^{-mgz/kT} \, dz = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{\mu g} = \frac{N}{S \, n(0)}$$

где использовано (2.132)

$$\int_{0}^{\infty} z \, e^{-mgz/kT} dz = \left(\frac{kT}{mg}\right)^2$$

Число частиц в цилиндре

$$N = S n(0) \overline{z} . \tag{2.148}$$

Средняя потенциальная энергия частицы с учетом $\overline{z} = kT / mg$ равна

$$\overline{\varepsilon}_{\Pi OT} = mg \overline{z} = kT$$
.

Этот результат следует также из теоремы о распределении тепловой энергии по степеням свободы. Используем (2.103), (2.107) и для одной степени свободы с потенциальной энергией u(z) = mgz находим $\overline{\varepsilon}_{not} = kT$.

Частные значения. При T = 300 К для воздуха $\mu = 29$ кг / кмоль получаем $\overline{z} = \frac{RT}{\mu g} \approx 8$ км. Число частиц в столбе воздуха с единичным

поперечным сечением выражаем через давление P = mg N. Для P = 760 мм рт. ст. находим число частиц в столбе воздуха единичного поперечного сечения

$$N = \frac{P}{mg} = \frac{N_{\rm A}P}{\mu g} \approx 2,4 \cdot 10^{25} \,\rm cm^{-2}.$$

Из (2.148) получаем концентрацию молекул у поверхности земли – **число Лошмидта**

$$n(0) = \frac{N}{\overline{Z}} = 2,687 \cdot 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}.$$

Примеры 6

6.1. Для газа в центрифуге определить радиальное распределение концентрации частиц.

Центрифуга – цилиндрический сосуд с газом радиусом R, длиной образующей H, вращающийся вокруг оси с угловой скоростью ω , показан на рис. 2.26, a. В системе отсчета сосуда на частицу действует центробежная сила инерции, направленная от оси вращения. В результате концентрация газа увеличивается с удалением от оси. Тепловое движение разбрасывает частицы по всему объему сосуда, конкурируя с центробежной силой. Центрифуга используется в атомной промышленности для разделения изотопов, переведенных в газообразную фазу. В химии, биологии, медицине она применяется для разделения жидких фракций веществ с разной плотностью.



Рис. 2.26. Газ в центрифуге (*a*) и график потенциальной энергии (б)



Иоганн Йозеф Лошмидт (1821–1895)

Получим радиальное распределение концентрации частиц, пренебрегая силой тяжести. В системе отсчета, связанной с вращающимся сосудом, действует центробежная сила $f_r = m\omega^2 r$. Она создает потенциальную энергию. Используя связь силы с потенциальной энергией

$$f_r = -\frac{du}{dr}, \quad u(r) = -\int f_r dr,$$

находим потенциальную энергию частицы массой *m*, находящейся на расстоянии *r* от оси:

$$u(r) = -m\omega^2 \int_0^r r \, dr = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \, .$$

Функция показана на рис. 2.26, б. Распределение Больцмана (2.141)

$$dW_1(\mathbf{r}) = A \ e^{-u(\mathbf{r})/kT} \ dV$$

в цилиндрических координатах

$$\mathbf{r} = (r, \varphi, z), \quad dV = r \, dr \, d\varphi \, dz$$

получает вид

$$dW_1(r,\varphi,z) = A e^{-u(r)/kT} r dr d\varphi dz.$$

Интегрируем по *z* и *ф* и получаем вероятность нахождения частицы в цилиндрическом слое радиусом *r* толщиной *dr*

$$dW_1(r) = B \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) r \, dr \,. \tag{\Pi.6.1}$$

Вероятность найти частицу газа в единице объема на расстоянии *r* от оси

$$w_1(r) = \frac{dW_1(r)}{dV},$$

где объем цилиндрического слоя $dV = H 2\pi r dr$, тогда концентрация частиц

$$n(r) = N w_1(r) = N \frac{dW_1(r)}{2\pi r \, dr \, H},$$

где N – число частиц в центрифуге. Учитывая (П.6.1), получаем

$$n(r) = n(0) \exp\left(\frac{m\omega^2}{2kT}r^2\right), \qquad (\Pi.6.2)$$

где n(0) – концентрация на оси вращения; n(r) – концентрация на расстоянии r от оси увеличивается при удалении от оси. Нормировка на число частиц

$$N = \int n(r) \, dV = H \, \int_{0}^{R} n(r) \, 2\pi r \, dr = \pi H \, \int_{0}^{R} n(r) \, d(r^2)$$

с учетом (П.6.2) дает

$$n(0) = \frac{Nm\omega^2}{2\pi HkT} \left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1 \right]^{-1}.$$
 (II.6.3)

Концентрация на оси вращения уменьшается с увеличением радиуса центрифуги.

6.2. Найти ориентационную поляризацию диэлектрика при температуре *T*, каждая молекула которого имеет электрический дипольный момент $p_0 = ql$.

Поляризацией называется разделение связанных зарядов диэлектрика в электрическом поле. Различают поляризацию смещения и поляризацию ориентационную. Степень поляризации характеризует **диэлектрическая восприимчивость** – коэффициент пропорциональности между электрическим полем и дипольным моментом единицы объема вещества, и **поляризуемость** – коэффициент пропорциональности между электрическим полем и средним дипольным моментом молекулы вещества. Рассмотрим ориентационную поляризацию вещества, состоящего из молекул диполей, которые поворачиваются во внешнем электрическом поле.

Полярный диэлектрик состоит из поляризованных молекул (например, сульфид водорода $H_2^+ S^{--}$), имеющих электрический

дипольный момент $p_0 = ql$, где q – модуль заряда иона; l – расстояние между центрами ионов. Диполи разных молекул направлены хаотически. Внешнее электрическое поле E поворачивает диполи и устанавливает их вдоль поля, возникает ориентационная поляризация.



Рис. 2.27. Диполь в электриче-

ском поле

Тепловое движение разбрасывает направления диполей. Средняя проекция дипольного момента на направление поля определяет степень поляризации диэлектрика.

Рассмотрим однородное электрическое поле напряженностью **E**, направленное по оси *z*, как показано на рис. 2.27. Потенциал поля $\varphi(z) =$ = $\varphi(0) - E z$ уменьшается с ростом *z*, эк-

випотенциальные поверхности перпендикулярны оси *z* и $\varphi_- > \varphi_+$. Заряд *q* имеет потенциальную энергию *u* = *q* φ , тогда энергия диполя

$$u = q(\phi_+ - \phi_-) = -qE(z_+ - z_-).$$

Учитывая

$$z_+ - z_- = l\cos\theta, \quad ql = p_0,$$

находим потенциальную энергию диполя $u(\theta) = -p_0 E \cos \theta$.

Для получения распределения вектора дипольного момента по углам при температуре *T* используем распределение Больцмана (2.142)

$$dW_{1}(x, y, z) = \frac{e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz}{\int e^{-u(x, y, z)/kT} dx dy dz}$$

Переходим к сферическим координатам с осью z, направленной по полю. Подставляем потенциальную энергию и $dx dy dz = r^2 dr d\Omega$, где элемент телесного угла

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi = -d(\cos\theta) \, d\phi$$
.

Потенциальная энергия не зависит от радиуса и угла ϕ , интегрируем распределение по этим переменным

$$dW_1(\theta) = \frac{e^{-u(\theta)/kT}d(\cos\theta)}{\int e^{-u(\theta)/kT}d(\cos\theta)}.$$

Вводим: $a \equiv p_0 E / kT$ – относительная энергия взаимодействия; $\cos \theta = x$; $-u(\theta) / kT = ax$. Получаем

$$dW_1(x) = \frac{e^{ax} dx}{\int\limits_{-1}^{1} e^{ax} dx} \equiv w_1(x) dx.$$

Используем

$$\int_{-1}^{1} e^{ax} \, dx = \frac{e^a - e^{-a}}{a} \, ,$$

находим функцию распределения ориентаций дипольного момента

$$w_1(x) = \frac{a}{e^a - e^{-a}} e^{ax}.$$
 (II.6.4)

Средняя проекция дипольного момента

$$\overline{p} = p_0 \,\overline{\cos \theta} = p_0 \,\overline{x} = p_0 \int_{-1}^{1} x \, w(x) \, dx = \frac{p_0 \, a}{e^a - e^{-a}} \int_{-1}^{1} x \, e^{ax} \, dx \, .$$

Интегрируем по частям u = x, $dv = e^{ax}dx$, $v = \frac{1}{a}e^{ax}$, находим

$$\int_{-1}^{1} x e^{ax} dx = \frac{1}{a} (e^{a} + e^{-a}) - \frac{1}{a^{2}} (e^{a} - e^{-a}).$$

Получаем

$$\overline{p} = p_0 \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = p_0 \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \right) \equiv p_0 L(a) , \qquad (\Pi.6.5)$$

где *L*(*a*) – функция Ланжевена, показана на рис. 2.28.



Ориентационная поляризуемость $\chi = \frac{p_0^2}{3kT}$ обратно пропорциональна температуре – закон Кюри, установленный экспериментально для кислорода П. Кюри в 1895 г. Вектор поляризации Р, равный дипольному моменту единицы объема диэлектрика, имеет модуль

$$P = n \overline{p} = n \chi E$$

пропорциональный полю и концентрации молекул *п*. Диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 + 4\pi n\chi = 1 + \frac{4\pi np_0^2}{3kT}$$

В сильном поле $p_0 E >> kT$, a >> 1, получаем cth $a \to 1$, $L(a) \to 1$, $\overline{p} = p_0$. Все диполи ориентиро ваны по полю, возникает насыщение поляризуемости.



Пьер Кюри (1859–1906)



Поль Ланжевен (1872–1946)



Петер Дебай (1884–1966)

П. Ланжевен разработал статистическую теорию парамагнетизма в 1905 г. и получил результат, аналогичный (П.6.5). П. Дебай применил в 1911 г. статистический метод Ланжевена для поляризации диэлектриков и назвал функцию (П.6.5) именем Ланжевена. В честь Дебая названа внесистемная единица электрического дипольного момента

1 Д (дебай) =
$$1 \cdot 10^{-18}$$
ед. СГС = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

6.3. Полупроницаемая перегородка отделяет раствор от растворителя при температуре T. Найти осмотическое давление, если концентрация растворенного вещества n.

Перегородка пропускает молекулы растворителя и не пропускает молекулы растворенного вещества. Действие перегородки по отношению к растворенному веществу опишем потенциальной энергией u(x), показанной на рис. 2.29. На частицу растворенного вещества внутри перегородки действует сила

$$f_{\text{OCM}} = -du / dx$$
,

направленная внутрь раствора, поэтому давление P_1 в растворе больше давления P_0 в растворителе. Их разность является осмотическим давлением

$$P_{\rm OCM} = P_1 - P_0 \,. \tag{\Pi.6.6}$$



Рис. 2.29. Осмотическое давление

Суммарная сила, действующая на частицы растворенного вещества в единице объема,

$$F = f_{\text{OCM}} n(u) = -n(u) \frac{du}{dx}.$$

Концентрацию частиц растворенного вещества находим из формулы Больцмана (2.145) $n(u) = n_1 e^{-u/kT}$, тогда

$$\frac{dn(u)}{dx} = -n(u)\frac{du}{dx}\frac{1}{kT}.$$

В результате

$$F = kT \frac{dn}{dx}.$$

Согласно соотношению гидростатики сила, действующая на единицу объема, равна градиенту давления

$$F = \frac{dP}{dx}.$$

Получаем

$$\frac{dP}{dx} = kT \frac{dn}{dx}.$$

При T = const умножаем последнее равенство на dx и интегрируем по области перегородки

$$\int_{P_0}^{P_1} dP = kT \int_{0}^{n_1} dn \,,$$

находим

$$P_1 - P_0 = n_1 kT \; .$$

Учитывая (П.6.6), получаем

$$P_{\text{OCM}} = n_1 kT , \qquad (\Pi.6.7)$$

где n_1 — концентрация растворенного вещества. Вид потенциала не влияет на (П.6.7), если перегородка не пропускает растворенное вещество.

2.14. Химический потенциал и активность

Для описания газа на уровне составляющих частиц используется макрохарактеристика – химический потенциал, который может иметь разные аргументы.

Химический потенциал системы µ является энергетической мерой упорядочивающих процессов в противоположность тепловой энергии *kT* – мере беспорядка. Состояние системы является результатом «конкуренции» между порядком и хаосом.

В систему добавляем частицу, часть термодинамических параметров – T, V, P, N,... меняется. Находим изменение термодинамического потенциала, у которого аргументы, отличающиеся от N, не меняются в процессе добавления частицы, это изменение равно химическому потенциалу.

Для процесса S, V = const получаем

$$\mu(S,V,N) = \frac{\partial U(S,V,N)}{\partial N} \bigg|_{SV}.$$
(2.149)

Химический потенциал равен изменению внутренней энергии при добавлении частицы, если система сохраняет объем ($\delta V = 0$) и не обменивается теплом ($\delta S = 0$). С учетом (2.32), (2.34) и (2.149) полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = T dS - P dV + \mu dN . \qquad (2.150)$$

Если вариации

$$\delta S = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta N = 0,$$

тогда

$$\delta U(S,V,N) = 0,$$

что является условием экстремума. Изолированная система постоянного объема равновесна при минимуме внутренней энергии.

Для процесса T, V = const

$$\mu(T,V,N) = \frac{\partial F(T,V,N)}{\partial N}\Big|_{T,V}.$$
(2.151)

Химический потенциал равен изменению свободной энергии при добавлении частицы, если система сохраняет объем ($\delta V = 0$) и температуру ($\delta T = 0$). С учетом (2.41), (2.43) и (2.151) полный дифференциал свободной энергии

$$dF = -P \, dV - S \, dT + \mu \, dN \,. \tag{2.152}$$

Если вариации

$$\delta T = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta N = 0,$$

то выполняется условие экстремума

$$\delta F(T,V,N) = 0$$
.

Система с постоянным объемом, температурой и числом частиц находится в состоянии равновесия при минимуме свободной энергии.

Химический потенциал равен изменению энергии системы при приближении частицы к частицам системы. Если частицы взаимно притягиваются, то при их сближении сила притяжения совершает работу, расходуя энергию взаимодействия системы, и она уменьшается. В результате для системы притягивающихся частиц химический потенциал отрицательный. Если частицы взаимно отталкиваются, то при их сближении внешняя сила совершает работу, увеличивая энергию взаимодействия системы. В результате для системы отталкивающихся частиц химический потенциал положительный.

Химический потенциал и число частиц системы – взаимно зависимые величины. Химический потенциал находится из условия нормировки на число частиц системы, если это число сохраняется. Если частицы не имеют заряда и их число не сохраняется, то химический потенциал равновесной системы равен нулю.

Электрохимический потенциал. Внешнее потенциальное поле изменяет энергию частиц и химический потенциал системы, он получает зависимость от координат и название – электрохимический потенциал

$$\mu'(\mathbf{r}) = \mu + u(\mathbf{r}), \qquad (2.153)$$

где μ – химический потенциал без внешнего поля; $u(\mathbf{r})$ – энергия частицы, находящейся во внешнем поле в точке **r**. Для частицы с зарядом *q* в электростатическом поле

$$\mu'(\mathbf{r}) = \mu + q \, \varphi(\mathbf{r}) \, ,$$

где $\phi(\mathbf{r})$ – потенциал точки поля, где находится частица. Далее доказывается, что во всех точках равновесной системы электрохимический потенциал одинаковый, поэтому он характеризует не частицу, а систему частиц.

Химический потенциал ввел Дж. Гиббс в 1875 г., электрохимический потенциал – Эдвард Арманд Гуггенгейм в 1929 г.

Условия термодинамического равновесия. Рассмотрим систему, содержащую фазы 1 и 2, например воду и пар в изолированном сосуде. Найдем химические потенциалы фаз в состоянии равновесия. Для фазы k = 1,2 из (2.150) находим

$$\delta U_k = T_k \,\delta S_k - P_k \,\delta V_k + \mu_k \,\delta N_k \,. \tag{2.154}$$

Для изолированной системы U, V, N = const вариации $\delta U = 0$, $\delta V = 0$, $\delta N = 0$. Для отдельных фаз получаем

$$\delta U_1 = -\delta U_2$$
, $\delta V_1 = -\delta V_2$, $\delta N_1 = -\delta N_2$.

Величины U, V, N являются аргументами энтропии S(U, V, N). При переходе системы между фазами аргументы не меняются, тогда в равновесном состоянии энтропия системы экстремальна и ее вариация $\delta S(U, V, N) = 0$. Из (2.154) выражаем вариации энтропии подсистем

$$\delta S_k = \frac{1}{T_k} \, \delta U_k + \frac{P_k}{T_k} \, \delta V_k - \frac{\mu_k}{T_k} \, \delta N_k \, .$$

Энтропия является аддитивной величиной, тогда для равновесной системы

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}\right) \delta N_1 = 0.$$

Величины δU_1 , δV_1 и δN_1 взаимно независимые, это дает условия равновесия

$$T_1 = T_2$$
, $P_1 = P_2$, $\mu_1 = \mu_2$.

При наличии внешнего поля

$$\mu_1' = \mu_2'. \tag{2.155}$$

Электрохимический потенциал равновесной системы одинаков в разных фазах и в разных местах одной фазы.

Если химические потенциалы в разных фазах отличаются при одинаковых температурах и давлениях:

$$\mu_1 > \mu_2, \quad T_1 = T_2 \equiv T, \quad P_1 = P_2,$$

то равновесия нет, идет диффузия. Согласно второму началу термодинамики энтропия увеличивается:

$$\delta S = \frac{1}{T} (\mu_2 - \mu_1) \, \delta N_1 > 0 \, .$$

Следовательно, $\delta N_1 < 0$ – частицы переходят из фазы 1 в фазу 2. Частицы перемещаются в ту сторону, где химический потенциал меньше, повышая его величину и выравнивая химические потенциалы.

Вычисление химического потенциала. Химический потенциал при T,V = const выразим через статистический интеграл. В (2.151) подставляем (2.79) $F = -kT \ln Z$ и получаем

$$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}.$$
(2.156)

Статистический интеграл идеального газа из N частиц выражается по формуле (2.80) через статистический интеграл частицы $Z = (eZ_1 / N)^N$, тогда

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = \ln \frac{Z_1}{N}.$$

Из (2.156) находим связь между химическим потенциалом многочастичного идеального газа и статистическим интегралом частицы

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}, \quad Z_1 = Ne^{-\mu/kT}. \quad (2.157)$$

Для газа со сложным движением частиц из (2.157) и (2.82) находим

$$\mu = -kT \left[\ln \frac{Z_{1,\text{пост}}}{N} + \ln(Z_{1,\text{вращ}} Z_{1,\text{колеб}} Z_{1,\text{внутр}}) \right].$$

Для газа с поступательным движением частиц используем (2.83)

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}$$

и из (2.157) получаем

$$\mu(T,V,N) = -kT \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n}\right],$$
(2.158)

где n = N/V – концентрация частиц; N – среднее число частиц газа. Химический потенциал увеличивается с ростом концентрации газа, с уменьшением температуры и массы частицы.

Активность системы

$$A \equiv e^{\mu/kT} \tag{2.159}$$

характеризует относительный вклад упорядочивающих и хаотических процессов в виде баланса между химическим потенциалом и тепловой энергией.

Из (2.157) находим

$$A = e^{\mu/kT} = \frac{N}{Z_1}.$$
 (2.160)

Для газа с поступательным движением частиц из (2.83) и (2.160) получаем

$$A = \frac{h^3 n}{\left(2\pi m kT\right)^{3/2}}.$$
 (2.161)

При повышении температуры и уменьшении концентрации частиц понижается активность упорядочивающих процессов. Для гелия при нормальных условиях T = 300 K, $P = 10^5$ Па из (2.158) и (2.160) полу-

чаем $\mu \cong -0.35 \ {\rm yB}$, $A \cong 8, 2 \cdot 10^{-7}$. Классический газ соответствует высоким температурам, низким концентрациям, большим расстояниям между частицами, когда проявляется действие слабых сил притяжения, поэтому химический потенциал отрицательный и активность мала.

2.15. Распределение частиц по состояниям.

Возможные значения энергии частицы, находящейся в макроскопическом объеме, образуют множество близко расположенных дискретных уровней, или состояний, с энергетической плотностью $g(\varepsilon)$. Частицы идеального газа, находящиеся на одном уровне энергии, или в одном состоянии, отличаются проекциями импульса и положениями в пространстве. Найдем среднее число частиц $\overline{n}(\varepsilon)$ в состоянии с энергией ε для газа с фиксированными температурой и химическим потенциалом.

Среднее число частиц с энергией в интервале (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$), где $\varepsilon \ge 0$, описывается каноническим распределением (2.89)

$$dN(\varepsilon) = \frac{N}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Используем химический потенциал и активность (2.160), распределение получает вид

$$dN(\varepsilon) = \overline{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (2.162)$$

где $g_1(\varepsilon)d\varepsilon$ – число уровней или состояний в интервале (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$);

$$\overline{n}(\varepsilon) = e^{(\mu - \varepsilon)/kT} = A e^{-\varepsilon/kT}$$
(2.163)

– распределение классических частиц по состояниям, или заселенность состояния, т. е. среднее число частиц в состоянии с энергией ε . Функция распределения $\overline{n}(\varepsilon)$ показана на рис. 2.30. Из (2.163) следует:

• чем выше уровень энергии, тем меньше на нем частиц;

• при низкой температуре существенно заполнены лишь нижние уровни с $\epsilon < |\mu|;$

• выполняется $A = \overline{n}(0)$ – активность газа равна заселенности уровня с энергией $\varepsilon = 0$;



Рис. 2.30. Распределение классических частиц по состояниям

• при повышении температуры химический потенциал и активность газа уменьшаются согласно (2.158) и (2.161), заселенность нижних уровней с ε <|μ| уменьшается, верхних уровней с ε >>|μ| увеличивается. Частицы переходят между уровнями, заполняя верхние уровни и освобождая нижние;

• выполняется $\overline{n}(\mu) = 1$ – химический потенциал равен энергии уровня с заселенностью единица. Для классического газа уровень химического потенциала находится в нефизической области энергии $\mu = \varepsilon < 0$, показанной пунктиром на рис. 2.30;

• площадь под кривой $\overline{n}(\varepsilon)$ в интервале (μ,∞) равна тепловой энергии

$$\int_{\mu}^{\infty} \overline{n}(\varepsilon) d\varepsilon = e^{\mu/kT} \int_{\mu}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = kT.$$

Из (2.162) получаем, что среднее число частиц с энергией в единичном интервале около є равно произведению плотности состояний на число частиц в одном состоянии

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = g_1(\varepsilon) \,\overline{n}(\varepsilon) \,. \tag{2.164}$$

Для гелия при $T = 300 \,\text{K}$, $P = 10^5 \,\text{Па}$, со средней энергией атома

$$\overline{\epsilon}(T = 300 \,\mathrm{K}) = 3kT/2 = 3,5 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{sB},$$

ранее получено $\mu \cong -0.35$ эВ, $A \cong 8.2 \cdot 10^{-7}$. Из (П.2.11)

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

с учетом $m = 6, 6 \cdot 10^{-27}$ кг при V = 1 л находим $g_1(\overline{\epsilon}) \simeq 2, 7 \cdot 10^{48} 1/ э B$. Из (2.163) и (2.164) получаем

$$\overline{n}(\overline{\varepsilon}) \cong 2, 0.10^{-7}, \quad \frac{dN(\overline{\varepsilon})}{d\varepsilon} = 5,45.10^{41} \frac{1}{39}.$$

Несмотря на малую заселенность уровней $\overline{n} \sim 10^{-7}$, число частиц, приходящихся на интервал в один электрон-вольт около среднего значения энергии, достигает величины $\sim 10^{41}$. Это связано с чрезвычайно большой плотностью состояний, вызванной малостью постоянной Планка.

Химический потенциал и плотность состояний. Нормировка на число частиц газа *N* с учетом (2.162) и (2.163) дает

$$N = \int dN(\varepsilon) = \int_{0}^{\infty} \overline{n}(\varepsilon) g_{1}(\varepsilon) d\varepsilon = e^{\mu/kT} \int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_{1}(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (2.165)$$

где $g_1(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний частицы в объеме газа *V*. Отсюда выражаем химический потенциал газа через плотность состояний частицы

$$\mu(T,V,N) = -kT \ln\left(\frac{1}{N}\int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT}g_{1}(\varepsilon) d\varepsilon\right).$$
(2.166)

Этот результат следует также из формулы свободной энергии (2.92) и из определения химического потенциала (2.151). В результате химический потенциал классического газа отрицательный, увеличивается с ростом концентрации частиц и с уменьшением температуры, что согласуется с (2.158).

Непрерывный спектр. Вероятность обнаружения энергии частицы в интервале (ε , ε + $d\varepsilon$) получаем из (2.162), (2.163) и (2.165):

$$dW(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{N}\overline{n}(\varepsilon) g_1(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{N} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.167)$$

Тогда для функции энергии $f(\varepsilon)$ среднее значение

$$\overline{f(T,N)} = \frac{e^{\mu/kT}}{N} \int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} g_{1}(\varepsilon) d\varepsilon. \qquad (2.168)$$

Дискретный спектр. У классического газа с дискретным спектром $\{\varepsilon_i\}$, где i = 1, 2, 3, ..., уровни не вырождены и $g_1(\varepsilon_i) = 1$, тогда вероятность энергии частицы ε_i получаем по аналогии с (2.167)

$$w(\varepsilon_i) = \frac{1}{N} e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}.$$
(2.169)

Условие нормировки вероятности

$$\sum_{i} w(\varepsilon_i) = 1$$

дает число частиц газа

$$N = e^{\mu/kT} \sum_{i} e^{-\varepsilon_i/kT} . \qquad (2.170)$$

Из (2.170) находим химический потенциал

$$\mu = -kT \ln\left(\frac{1}{N}\sum_{i}e^{-\varepsilon_{i}/kT}\right).$$
(2.171)

Используя (2.169), получаем среднее для функции энергии

$$\overline{f(T,N)} = \frac{e^{\mu/kT}}{N} \sum_{i} f(\varepsilon_i) e^{-\varepsilon_i/kT} . \qquad (2.172)$$

Полученные формулы применимы для изотермического газа любой размерности и с произвольным законом дисперсии, если газ классический, т. е. активность мала

$$A = e^{\mu/kT} << 1.$$
 (2.173)

2.16. Термодинамические потенциалы системы с переменным числом частиц

Рассматривается система с фиксированными значениями температуры, объема, химического потенциала $(T,V,\mu) = \text{const}$ и с переменным числом частиц, являющаяся частью большой системы. Примером может быть отдельный уровень энергии в спектре энергии сложной системы, когда тепловое движение перебрасывает частицы между уровнями энергии. Получим вероятность обнаружения системы с числом частиц *N* и в элементе объема фазового пространства около точки *X*.

Рассмотренные ранее системы с фиксированными *T*, *V*, *N* описывались каноническим распределением $dW(X) = e^{[F-H(X)]/kT} dX$ с нормировочным множителем, содержащим свободную энергию F(T,V,N), зависящую от числа частиц газа. Система с переменным числом частиц и фиксированными *T*, *V*, μ описывается большим каноническим распределением, где нормировочный множитель содержит омега-потенциал $\Omega(T,V,\mu)$, не зависящий от числа частиц. Ω -потенциал определяется при помощи потенциала Гиббса $\Phi(T,P,N)$. При этом соотношения между потенциалами, полученные в разделе 2.4 при постоянном числе *N*, сохраняются и при переменном *N*.

Термодинамический потенциал Гиббса $\Phi(T,P,N)$ определяется через свободную энергию

$$\Phi \equiv F + PV = U - ST + PV, \qquad (2.174)$$

где учтено (2.42). Используя (2.150), находим

$$d\Phi(T, P, N) = -S \, dT + V \, dP + \mu \, dN \,, \tag{2.175}$$

тогда

$$\mu(T, P) = \frac{\partial \Phi}{\partial N} \Big|_{T, P}$$

Если $\delta T = 0$, $\delta P = 0$, $\delta N = 0$, то $\delta \Phi(T, P, N) = 0$. Следовательно, состояние с постоянными давлением, температурой и числом частиц находится в равновесии при экстремуме термодинамического потенциала Гиббса. При изменении числа частиц и неизменных *T* и *P* из (2.175) получаем

$$d\Phi(T, P, N) = \mu(T, P) dN$$

Интегрируем по N

$$\Phi(T, P, N) = N \ \mu(T, P).$$
(2.176)

При *T*, *P* = const термодинамический потенциал Гиббса равен химическому потенциалу, умноженному на число частиц системы. Из (2.174) и (2.176) получаем свободную энергию

$$F = -PV + N \mu(T, P).$$
 (2.177)

Омега-потенциал $\Omega(T,V,\mu)$, другое название **большой потенциал**, определяется через свободную энергию

$$\Omega \equiv F - N \,\mu = U - TS - N \,\mu = -PV \,, \qquad (2.178)$$

где учтены (2.42) и (2.177). Следовательно, Ω -потенциал единицы объема равен давлению со знаком «минус», он не зависит явно от числа частиц системы $\partial \Omega / \partial N = 0$. Используя (2.152) и (2.178), получаем

 $d\Omega(T,V,\mu) = -S \ dT - P \ dV - N \ d\mu \,,$

тогда

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}\Big|_{V,\mu}, \quad P = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}\Big|_{T,\mu} = -\frac{\Omega}{V}, \quad N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big|_{T,V}.$$
 (2.179)

Соотношение

$$PV = -\Omega \tag{2.180}$$

является уравнением состояния системы.

2.17. Большое каноническое распределение

Рассматривается идеальный газ с постоянными температурой, объемом и химическим потенциалом $T, V, \mu = \text{const}$, обменивающийся энергией и частицами с термостатом.

Распределение микросостояний по фазовому пространству. При T, V, N = сопst газ описывается каноническим распределением (2.76)

$$dW(X) = e^{\frac{F-H(X)}{kT}} dX$$

Свободную энергию F(T,V,N) выражаем через Ω -потенциал, используя (2.178) $F = \Omega + \mu N$. Получаем большое каноническое распределение – вероятность для системы иметь N частиц и находиться в элементе объема (X, X + dX) фазового пространства

$$dW(X,N) = \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT}\right] d^{2fN}X . \qquad (2.181)$$

Статистический интеграл. В условие нормировки вероятности

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dW(X,N) = 1$$

подставляем (2.181)

$$e^{\Omega/kT} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} \int e^{-H/kT} dX = 1.$$
 (2.182)

Определяем статистический интеграл большого распределения

$$Z_{\rm E}(T,\mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} \int e^{-H/kT} dX \; .$$

Используем статистический интеграл канонического распределения (2.78), (2.79) и активность (2.159)

$$\int e^{-H/kT} dX = Z = e^{-F/kT}, \quad A = e^{\mu/kT},$$

получаем

$$Z_{\rm E}(T,A) = \sum_{N=0}^{\infty} Z \, e^{\mu N/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{(\mu N - F)/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT} \,. \quad (2.183)$$

Условие (2.182) дает

$$Z_{\rm b} = e^{-\Omega/kT}, \quad \Omega = -kT \ln Z_{\rm b}, \qquad (2.184)$$

откуда

$$\Omega(T,A) = -kT \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{(\mu N - F)/kT} = -kT \ln \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT} .$$
 (2.185)

Для газа из *N* одинаковых частиц в (2.183) используем (2.80) $Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$, тогда

$$Z_{\rm E} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \Big(Z_1 \ e^{\mu/kT} \Big)^N = \exp\Big(Z_1 \ e^{\mu/kT} \Big), \qquad (2.186)$$

где учтено $\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} x^N = e^x$. Из (2.160) в виде $e^{\mu/kT} = \overline{N} / Z_1$ получаем

$$Z_{\rm E} = e^{\overline{N}} , \quad \overline{N} = \ln Z_{\rm E} . \tag{2.187}$$

Статистический интеграл большого канонического распределения равен экспоненте от среднего числа частиц системы. Из (2.187), (2.184) и (2.160), (2.180) находим Ω-потенциал и уравнение состояния газа

$$\Omega = -kT \,\overline{N} = -kT \, AZ_1, \qquad (2.188)$$

$$PV = kT \,\overline{N} \,. \tag{2.189}$$

Уравнение (2.189) является обобщением уравнения Менделеева– Клапейрона на идеальный газ с переменным числом частиц.

Большое каноническое распределение. Из (2.181) и (2.184) получаем

$$dW(X,N) = \frac{1}{Z_{\rm b}} \exp\left[\frac{\mu N - H(X)}{kT}\right] d^{2fN} X .$$
 (2.190)

Вероятность *N* **частиц у системы** находим, интегрируя (2.190) по фазовому пространству:

$$W(N) = \int dW(X, N) = \frac{1}{Z_{\rm b}} e^{\mu N/kT} \int e^{-H(X)/kT} dX .$$

Используя (2.78) и (2.79) $\int e^{-H/kT} dX = e^{-F/kT}$, получаем

$$W(N) = \frac{1}{Z_{\rm b}} e^{(\mu N - F)/kT} \,. \tag{2.191}$$

Нормировка $\sum_{N} W(N) = 1$ выполняется с учетом (2.183).

Из (2.160), (2.79) и (2.80) выражаем

$$e^{\mu N/kT} = (\overline{N} / Z_1)^N, \quad e^{-F/kT} = Z = Z_1^N / N!,$$

тогда

$$e^{(\mu N-F)/kT} = (\overline{N})^N / N!.$$

С учетом (2.187) $Z_{\rm E} = e^{\overline{N}}$ из (2.191) следует распределение Пуассона (1.34)

$$W(N) = \frac{1}{N!} (\overline{N})^N e^{-\overline{N}}$$

для вероятности того, что газ содержит N частиц при среднем числе \overline{N} .

Термодинамические характеристики системы

Энтропия. В (2.179) $S = -\partial \Omega / \partial T |_{V,\mu}$ подставляем (2.184) и (2.187) в виде

$$\Omega = -kT \ln Z_{\rm E} = -kT \,\overline{N} \,,$$

получаем

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_{\rm B}) = k \frac{\partial}{\partial T} (T \overline{N}) = k \overline{N} \left(1 + T \frac{\partial \ln \overline{N}}{\partial T} \right), \qquad (2.192)$$

Первое равенство в (2.192) аналогично выражению (2.100).

Число частиц. Из (2.179) $\overline{N} = -\partial \Omega / \partial \mu |_{T,V}$ и (2.184), (2.187) находим среднее число частиц у системы

$$\overline{N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\rm B}}{\partial \mu}\right)_T = A \left(\frac{\partial \ln Z_{\rm B}}{\partial A}\right)_T, \qquad (2.193)$$

где активность $A = e^{\mu/kT}$, $\frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{A}{kT} \frac{\partial}{\partial A}$. С учетом (2.183) и (2.191)

$$Z_{\rm E}(T,A) = \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT} , \quad A\left(\frac{\partial Z_{\rm E}}{\partial A}\right)_T = \sum_{N=0}^{\infty} N A^N e^{-F/kT} ,$$

$$W(N) = \frac{1}{Z_{\rm b}} A^N e^{-F/kT},$$

из (2.193) и (2.184) получаем

$$\overline{N(T)} = \frac{A}{Z_{\rm b}} \left(\frac{\partial Z_{\rm b}}{\partial A}\right)_T = -\frac{A}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A}\right)_T = \sum_N N W(N) \,. \tag{2.194}$$

Правая сторона (2.194) является определением среднего числа частиц системы.

Внутренняя энергия. По аналогии с (2.93) записываем среднее значение

$$\overline{U(T)} = \frac{kT^2}{Z_{\rm b}} \left(\frac{\partial Z_{\rm b}}{\partial T}\right)_A = \Omega - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_A = \sum_N U(N) W(N), \quad (2.195)$$

где использовано (2.183)

$$\begin{split} Z_{\rm B}(T,A) &= \sum_{N=0}^{\infty} A^N e^{-F/kT} \ , \\ kT^2 \bigg(\frac{\partial Z_{\rm B}}{\partial T} \bigg)_A &= \sum_{N=0}^{\infty} \bigg(F - T \frac{\partial F}{\partial T} \bigg) A^N e^{-F/kT} \end{split}$$

и уравнение Гиббса–Гельмгольца (2.96) $F - T \partial F / \partial T = U(N)$. Правая сторона (2.195) является определением среднего значения внутренней энергии системы.

Распределение микросостояний по энергии и числу частиц. Гамильтониан системы H в (2.190) заменяем на энергию E и используем (2.16) $dX = g_N(E) dE$. Получаем вероятность обнаружения состояния системы с числом частиц N и энергией в интервале (E, E + dE)

$$dW(E,N) = \frac{1}{Z_{\rm b}} e^{(\mu N - E)/kT} g_N(E) \, dE \,. \tag{2.196}$$

Вероятность обнаружения системы в состоянии с числом частиц N на уровне с энергией E равна

$$w(E,N) = \frac{dW(E,N)}{g_N(E) dE} = \frac{1}{Z_{\rm B}} e^{(\mu N - E)/kT} \,. \tag{2.197}$$

Примеры 7

7.1. Найти дисперсию числа частиц $D_N \equiv \overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$ и их относительную флуктуацию для идеального газа со средним числом частиц \overline{N} при температуре *T*.

Используя (2.191) и (2.183), получаем

$$\overline{N^{2}(T)} = \sum_{N} N^{2} W(N) = \frac{1}{Z_{\mathrm{F}}} \sum_{N} N^{2} e^{(\mu N - F)/kT},$$
$$\overline{N^{2}(T)} = \frac{(kT)^{2}}{Z_{\mathrm{F}}} \left(\frac{\partial^{2} Z_{\mathrm{F}}}{\partial \mu^{2}}\right)_{T}.$$
(II.7.1)

Из (2.193) и (П.7.1) находим

$$kT \frac{\partial N}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{kT}{Z_{\rm E}} \frac{\partial Z_{\rm E}}{\partial \mu} \right) =$$
$$= \frac{(kT)^2}{Z_{\rm E}} \frac{\partial^2 Z_{\rm E}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{kT}{Z_{\rm E}} \frac{\partial Z_{\rm E}}{\partial \mu} \right)^2 = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = D_N$$

В результате

$$\overline{N^{2}(T)} = (\overline{N})^{2} + kT \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T}, \qquad (\Pi.7.2)$$

$$D_N(T) = kT \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_T = (kT)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{\rm E}}{\partial \mu^2}\right)_T. \tag{II.7.3}$$

7.2. Для атомарного газа, содержащего в среднем \overline{N} частиц с поступательным движением при температуре *T*, найти Ω -потенциал, дисперсию и относительную флуктуацию числа частиц.

Из (2.188) находим $\Omega(T) = -kT \overline{N(T)}$. Для частиц с поступательным движением из (2.159) и (2.161) получаем среднее число частиц

$$\overline{N(T,\mu)} = \overline{n} V = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} e^{\mu/kT}.$$

Результат подставляем в (П.7.3), находим дисперсию числа частиц

$$D_N(T) = \overline{N(T)} \tag{\Pi.7.4}$$

и относительную флуктуацию

$$\frac{\delta N}{\overline{N}} = \frac{\sqrt{D_N}}{\overline{N}} = [\overline{N(T)}]^{-1/2} . \tag{\Pi.7.5}$$

Результат (П.7.4) соответствует формуле (1.37) $D = \overline{n}$ распределения Пуассона и результатам примера 1.2.

7.3. Из условия термодинамического равновесия получить распределение частиц трехмерного идеального газа при температуре T с поступательными степенями свободы в поле с потенциальной энергией частицы $u(\mathbf{r})$.

Используем химический потенциал (2.158) идеального газа атомов с поступательным движением, тогда электрохимический потенциал (2.153)

$$\mu'(\mathbf{r}) = kT \ln \frac{h^3 n(\mathbf{r})}{(2\pi m kT)^{3/2}} + u(\mathbf{r}), \quad \mu'(0) = kT \ln \frac{h^3 n(0)}{(2\pi m kT)^{3/2}},$$

где потенциальная энергия отсчитывается от точки $\mathbf{r} = 0$, $u(0) \equiv 0$. При термодинамическом равновесии электрохимический потенциал одинаков во всех точках системы согласно (2.155), тогда

$$kT \ln \frac{h^3 n(0)}{(2\pi m kT)^{3/2}} = kT \ln \frac{h^3 n(\mathbf{r})}{(2\pi m kT)^{3/2}} + u(\mathbf{r}).$$

Объединяем слагаемые с логарифмами $kT \ln \frac{n(0)}{n(\mathbf{r})} = u(\mathbf{r})$ и получаем формулу Больцмана (2.145) $n(\mathbf{r}) = n(0) e^{-u(\mathbf{r})/kT}$.

7.4. Найти распределение электронов по расстоянию от поверхности заземленного металла при температуре *T*.



Рис. 2.31. Электроны около поверхности металла

Электроны проводимости, выходящие из металла, благодаря тепловому движению, притягиваются к положительному заряду нескомпенсированных ионов на поверхности металла и возвращаются в металл. Около поверхности образуется облако из вылетающих и возвращающихся электронов с концентрацией n(x), где ось x перпендикулярна к

поверхности металла и начинается на ней, как показано на рис. 2.31. Получим равновесное распределение n(x).

При $x \ge 0$ используем распределение Больцмана (2.145)

$$n(x) = n(0) e^{-u(x)/kT}.$$
 (II.7.6).

Потенциальная энергия электрона $u(x) = -e \phi(x)$ выражается через потенциал $\phi(x)$. Потенциал создается электронами с объемной плотностью зарядов $\rho(x) = -e n(x)$ согласно **уравнению Пуассона** $\Delta \phi = -\rho / (\varepsilon_0 \varepsilon)$, где в системе СИ ε_0 – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость среды вне металла. Для распределения по оси *x* получаем

$$\varphi'' = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} n$$
, $u'' = -e \varphi'' = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} n(x)$.

С учетом (П.7.6) потенциальная энергия электрона удовлетворяет уравнению

$$u''(x) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} n(0) \ e^{-u(x)/kT} . \tag{\Pi.7.7}$$

Частное решение требует задания граничных условий на поверхности металла и вдали от него. Используем $n(\infty) = 0$, тогда с учетом (П.7.6) для заземленного металла находим

$$u(\infty) = \infty, \quad u(0) \equiv 0.$$

Напряженность поля, равная – ф', на бесконечности равна нулю, тогда

$$u'(\infty) = 0$$
.
Уравнение (П.7.7) умножаем на u' dx = du:

$$u''u'dx = u'd(u') = -\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon} n(0) e^{-u/kT} u'dx = -\frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon} n(0) e^{-u/kT} du,$$

интегрируем

$$\frac{1}{2}(u')^2 = \frac{e^2kT}{\varepsilon_0\varepsilon}n(0) e^{-u/kT} + c_1.$$

При $x \to \infty$ учитываем $u'(\infty) = 0$, $u(\infty) = \infty$ и находим $c_1 = 0$. В полученном уравнении

$$u' = \sqrt{\frac{2e^2kT}{\varepsilon_0\varepsilon}n(0)} \ e^{-u/2kT}$$

разделяем переменные

$$e^{u/2kT} du = \sqrt{\frac{2e^2kT}{\varepsilon_0\varepsilon}n(0)} dx,$$

интегрируем

$$e^{u/2kT} = \sqrt{\frac{e^2 n(0)}{2\varepsilon_0 \varepsilon kT}} x + c.$$

При x = 0 учитываем u(0) = 0, находим c = 1. Вводим расстояние экранирования Дебая

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 n(0)}}, \qquad (\Pi.7.8)$$

и получаем

$$e^{u(x)/kT} = (1 + x/d)^2$$

С учетом (П.7.6) находим зависимость концентрации электронов от расстояния до поверхности металла

$$n(x) = n(0) \left(\frac{d}{d+x}\right)^2.$$
 (II.7.9)



Рис. 2.32. Распределение концентрации электронов

График распределения показан на рис. 2.32. Концентрация убывает в четыре раза при x = d. Расстояние Дебая (П.7.8) показывает характерную протяженность электронного облака у поверхности металла и имеет величину порядка 1 Å.

трации электронов **7.5.** Найти распределение потенциала вокруг атома донорной примеси полупроводника при относительно высокой температуре.

Атом-донор отдает валентный электрон в состав электронного газа полупроводника и становится ионом с зарядом +*e*. Ион притягивает электронный газ и его концентрация n(r) зависит от расстояния *r* до иона. Электрическое поле создается ионом в точке r = 0 с плотностью заряда $e \,\delta(\mathbf{r})$ и концентрацией электронного газа, избыточной по отношению к средней концентрации, с плотностью заряда $-e [n(r) - n_0]$, где $n_0 = n(\infty)$ – средняя концентрация электронов собственной проводимости на большом расстоянии от иона. Распределение потенциала описывается уравнением Пуассона $\Delta \varphi = -\rho/(\varepsilon_0 \varepsilon)$ в виде

$$\Delta \varphi = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \{ -\delta(\mathbf{r}) + [n(r) - n_0] \},\$$

где ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника. Из равенства электрохимических потенциалов $\mu'(r) = \mu'(\infty)$, аналогично примеру 7.3 и с учетом $\phi(\infty) = 0$, получаем соотношение между концентрациями

$$n(r) = n_0 e^{e\varphi(r)/kT}.$$

При $kT >> e\phi$ разлагаем экспоненту в ряд по малому параметру:

$$n(r) = n_0 \left(1 + \frac{e\varphi}{kT} \right), \qquad n(r) - n_0 = \frac{en_0}{kT}\varphi$$

получаем уравнение Пуассона

$$(-\Delta + \mu^2)\phi(r) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \delta(\mathbf{r}), \quad \mu = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}}.$$

Уравнение решаем методом фурье-преобразования:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3 q , \qquad \varphi(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{q}) d^3 q ,$$
$$-\Delta e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \equiv -\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} = q^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} .$$

Подстановка в уравнение дает фурье-образ потенциала

$$\varphi(\mathbf{q}) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{q^2 + \mu^2},$$

тогда

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^3 \varepsilon_0 \varepsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{q^2 + \mu^2} d^3 q.$$

Для вычисления интеграла используем сферические координаты в пространстве q с осью z вдоль вектора \mathbf{r} , тогда $d^3q = -q^2dq d(\cos\theta) d\phi$, $q \cdot \mathbf{r} = qr \cos\theta$. После интегрирования по углу ϕ находим

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \int_0^\infty \frac{q^2}{q^2 + \mu^2} dq \int_{-1}^1 e^{iqr\cos\theta} d(\cos\theta) =$$
$$= \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{ir} \left(\int_0^\infty \frac{e^{iqr}q}{q^2 + \mu^2} dq - \int_0^\infty \frac{e^{-iqr}q}{q^2 + \mu^2} dq \right).$$

Во втором интеграле заменяем $q \rightarrow -q$ и получаем

$$\varphi(r) = \frac{e}{(2\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{1}{ir} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqr} q}{q^2 + \mu^2} dq.$$

Интегрируем при помощи теории вычетов, выбирая контур интегрирования в комплексной плоскости вдоль вещественной оси и замыкая его в верхней полуплоскости, как показано на рис. 2.33, что обеспечивает зануление подынтегральной функции на верхней части контура интегрирования при $q = R e^{i\varphi}$, $0 < \varphi < \pi/2$, $R \to \infty$. Интеграл по контуру



Рис. 2.33. Контур интегрирования

сводится к интегралу по вещественной оси. Внутри контура находится полюс в точке
$$q = i\mu$$
. Вычет в полюсе для подынтегральной функции

$$f(q) = \frac{e^{irq}q}{q^2 + \mu^2} \equiv \frac{g(z)}{h(z)},$$

где $g(q) = e^{irq}q$, $h(q) = q^2 + \mu^2$, ищем по формуле

$$\operatorname{Res}_{q} f(z) = \frac{g(q)}{h'(q)}$$

Находим

$$\operatorname{Res}_{q=i\mu} \frac{e^{irq}q}{q^2 + \mu^2} = \frac{1}{2}e^{-\mu r},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{irq}q}{q^2 + \mu^2} dq = 2\pi i \operatorname{Res}_q f(z) = \pi i e^{-\mu r}$$

Получаем распределение потенциала вокруг донорной примеси

$$\varphi(r) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \frac{e^{-\mu r}}{r} \,. \tag{\Pi.7.10}$$

Потенциал существенно уменьшается при радиусе экранирования Дебая

$$r_{\rm D} \equiv \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 n}} \,. \tag{\Pi.7.11}$$

Для кремния $\varepsilon = 11,8$, $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При T = 300 K получаем $r_{\text{D}} = 130 \text{ Å}$, $kT \sim 10 e \varphi(r_{\text{D}})$. Радиус Дебая сравним с расстоянием между электронами $r \sim n^{-1/3} \sim 200 \text{ Å}$.

7.6. В насыщенном паре образовалась капля жидкости радиусом *R*. Найти условия увеличения и уменьшения размера капли. Аналогичная задача возникает для квантовой точки, образующейся в насыщенном растворе.

При образовании капли N частиц пара переходят в жидкость. Для этого химический потенциал пара должен превышать химический потенциал жидкости $\mu_{\Pi} > \mu_{\mathcal{K}}$. При изотермическом и изохорическом образовании капли T, V = const система равновесная при минимуме свободной энергии F(T,V,N). Из (2.177) с учетом энергии поверхностного натяжения жидкости $U_S = \sigma S$ получаем

$$F = -PV + N\mu(T, P) + \sigma S,$$

где *S* – площадь поверхности жидкости.

При образовании капли изменяется химический потенциал и увеличивается площадь поверхности жидкости на $\Delta S = 4\pi R^2$, где R – радиус капли. Находим изменение свободной энергии

$$\Delta F = (\mu_{\mathcal{K}} - \mu_{\Pi})N + \sigma \Delta S = (\mu_{\mathcal{K}} - \mu_{\Pi})\frac{4\pi}{3\nu}R^3 + 4\pi R^2\sigma, \quad (\Pi.7.12)$$

где $N = \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{v}$ – число частиц жидкости в капле; v – объем частицы жидкости. Размер капли не меняется в равновесной системе при экстремуме свободной энергии:

$$\left. \frac{d(\Delta F)}{dR} \right|_{R=R_0} = 0$$

Используем

$$\frac{d(\Delta F)}{dR} = (\mu_{\mathcal{K}} - \mu_{\Pi}) \frac{4\pi}{v} R^2 + 8\pi\sigma R,$$

получаем равновесный радиус капли

$$R_0 = \frac{2\sigma v}{\mu_{\Pi} - \mu_{\mathcal{K}}}.$$
 (II.7.13)

С учетом

$$\frac{d^2(\Delta F)}{dR^2} = (\mu_{\mathcal{K}} - \mu_{\Pi})\frac{8\pi}{v}R + 8\pi\sigma$$

выполняется

$$\left. \frac{d^2(\Delta F)}{dR^2} \right|_{R=R_0} = -8\pi\sigma < 0 \,.$$

Следовательно, свободная энергия максимальна. Устойчивое равновесие соответствует минимуму свободной энергии, поэтому состояние капли неустойчиво: при $R > R_0$ капля увеличивается; при $R < R_0$ капля испаряется.

7.7. Ион радиусом R_I имеет заряд q, его окружает пар с химическим потенциалом μ_{Π} . Вокруг иона образовалась капля жидкости радиусом R с химическим потенциалом $\mu_{\mathcal{K}}$, причем $\mu_{\Pi} > \mu_{\mathcal{K}}$. Исследовать изменение размера капли.

Используем обозначения и результаты предыдущего примера. Дополнительно учитываем энергию электрического поля капли

$$dW = \rho_E \, dV = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon E^2}{2} \, 4\pi r^2 dr = \frac{q^2}{8\pi \varepsilon_0} \frac{dr}{\varepsilon r^2},$$

где $\rho_E = \varepsilon_0 \varepsilon E^2 / 2$ – плотность электрической энергии; $dV = 4\pi r^2 dr$ – объем шарового слоя радиусом r толщиной dr; ε – диэлектрическая проницаемость жидкости; $E = q / (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r^2)$ – напряженность поля внутри капли при $R_I \le r < R$; $E = q / (4\pi \varepsilon_0 r^2)$ – напряженность поля вне капли. К вкладу свободной энергии без поля (П.7.12) добавляем энергию поля внутри и вне капли

$$\Delta F = (\mu_{\mathcal{K}} - \mu_{\Pi}) \frac{4\pi R^3}{3\nu} + 4\pi R^2 \sigma + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\int_{R_I}^R \frac{dr}{\epsilon r^2} + \int_{R_I}^\infty \frac{dr}{r^2} - \int_{R_I}^\infty \frac{dr}{r^2} \right) =$$
$$= (\mu_{\mathcal{K}} - \mu_{\Pi}) \frac{4\pi R^3}{3\nu} + 4\pi R^2 \sigma - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{R_I} - \frac{1}{R} \right).$$

При достаточно большом заряде q и малом размере иона R_I главную роль играет третье слагаемое. Оно отрицательное и уменьшается с уве-

личением радиуса капли *R*. При уменьшении свободной энергии возрастает устойчивость системы. В результате заряженная капля увеличивается даже в ненасыщенном паре.

Если капля получает заряд за счет эмиссии электронов, то, как показал Дж. Рэлей в 1882 г., при достаточно малом размере $R_0 \le 50$ мкм, называемом **пределом Рэлея**, капля становится неустойчивой из-за преобладания сил электростатического отталкивания над поверхностным натяжением. Капля вытягивается, из ее концов выбрасывается заряд, переносимый струями жидкости. Капля радиусом *R* с зарядом *q* стабильна при

$$\frac{q^2}{64\pi^2\varepsilon_0\sigma R^3} < 1$$

Предел Рэлея подтвержден экспериментально (Coulomb fission: Rayleigh jets from levitated microdroplets / D. Duft, T. Achtzehn, et al // Nature. – 2003. – Vol. 421. – Р.128). Капля этиленгликоля R = 24 мкм достигает предела Рэлея при $q = 3, 3 \cdot 10^{-12}$ Кл, она вытягивается в эллипсоид, из противоположных полюсов выбрасываются струи диаметром ~1,5 мкм, разбивающиеся далее на мелкие капли. За время ~200 мкс заряд капли уменьшается на ~1/3, масса – на ~1/30, ее форма возвращается к сферической.

2.18. Условия применимости классической статистической физики

На рубеже XIX–XX вв. делались попытки применить классическую статистическую физику для описания электромагнитного теплового излучения в полости, электронного газа в металле, тепловых свойств кристалла. Оказалось, что в этих областях следствия теории противоречат опыту. Рассмотрим примеры.

Теплоемкость твердых тел. Металл состоит из кристаллической решетки ионов, потерявших свои валентные электроны, и электронов, ставших свободными. Для одновалентного металла количество ионов равно количеству свободных электронов и равно числу Авогадро N_A для моля вещества. Теплоемкость металла $C_V = C_1 + C_2$ содержит вклады электронного газа C_1 и ионов решетки C_2 . Свободный электрон имеет три степени свободы и по теореме о распределении энергии по степеням свободы его средняя энергия $\overline{\epsilon} = 3kT/2$. Внутренняя энергия моля и молярная теплоемкость электронного газа

$$U_M = N_A \overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} RT$$
, $(C_1)_M \equiv \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2} R$,

где $R = N_A k$. Ион решетки имеет три колебательные степени свободы, на каждую приходится тепловая энергия kT, тогда средняя энергия иона, внутренняя энергия моля и молярная теплоемкость кристаллической решетки

$$\overline{\varepsilon} = 3kT$$
, $U_M = 3N_A kT = 3RT$, $(C_2)_M = 3R$

Для молярной теплоемкости металла получаем

$$(C_V)_M = (C_1)_M + (C_2)_M = 4,5R,$$

для диэлектрика, не имеющего свободных электронов:

$$(C_V)_M = (C_2)_M = 3R$$

Эксперименты при нормальной и более высокой температурах подтверждают закон Дюлонга и Пти (П.4.3) $(C_V)_M = 3R$ как для металлов, так и для диэлектриков. Следовательно, электронный газ не дает вклада в теплоемкость металла. При температуре, существенно меньшей нормальной, эксперимент обнаруживает зависимость теплоемкости от температуры – для диэлектриков $C_V \sim T^3$; для металлов $C_V \sim (aT + bT^3)$.

Магнетизм системы зарядов. Согласно теореме Бора–ван Лёвен, рассмотренной в примере 3.10, система зарядов не проявляет магнитных свойств, что противоречит свойствам магнетизма ряда металлов.

Квантовые явления, являющиеся причиной расхождения классической теории и эксперимента, сводятся в основных чертах к следующему.

Интерференция и дифракция микрочастиц, приводящие к квантованию энергии системы и к дискретности фазового пространства. Волновые свойства частицы описывает длина волны де Бройля λ = h / p

и условие квантования Бора–Зоммерфельда $\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = hn$ на траектории

 $n = 1, 2, 3, \dots$

• Вырождение состояний по энергии.

• Тождественность микрочастиц и принцип запрета Паули для фермионов.

• Перепутывание взаимодействующих частиц.

Ограничим области параметров системы, для которых применима классическая статистическая физика.

Высокие температуры. Для частицы в кубическом ящике со стороной *L* условие квантования Бора–Зоммерфельда допускает значе-

ния импульса $p_n = \frac{h}{2L} n$. Тогда энергия частицы квантуется:

 $\varepsilon_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$. Дискретность спектра несущественна, если рассто-

яние между уровнями гораздо меньше тепловой энергии:

$$kT \gg \frac{h^2}{8mL^2}.$$
(2.197)

Для L = 1 мм и массы электрона получаем $h^2 / (8mL^2) \cong 3, 4 \cdot 10^{-13}$ эВ, что равно тепловой энергии kT при температуре $\sim 10^{-8}$ К. Классическая теория равновесного газа выполняется для частиц, находящихся в макроскопическом объеме при относительно высокой температуре.

При движении частицы газа с зарядом q с наиболее вероятной скоростью (2.125) $v_{\rm B} = \sqrt{2kT/m}$ и импульсом $p_{\rm B} = \sqrt{2mkT}$ в магнитном поле с индукцией *В* применима классическая теория, если длина волны де Бройля мала по сравнению с радиусом орбиты заряда

$$\frac{p_{\rm B}}{qB} >> \lambda = \frac{h}{p_{\rm B}}.$$

Это ограничивает величину магнитного поля сверху и температуру газа снизу:

$$B << \frac{2mkT}{hq}.$$

Малая концентрация частиц. Длина волны де Бройля несущественна при большом расстоянии *r* между частицами $r >> \lambda = h/p$. Для наиболее вероятного импульса $p_{\rm B} = \sqrt{2mkT}$ длина волны де Бройля $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$. Среднее расстояние \overline{r} между *N* частицами газа выражаем через объем сосуда *V* и концентрацию n = N/V, находим $\overline{r}^3N \approx V$, $\overline{r} \approx n^{-1/3}$ и получаем

$$(2mkT)^{1/2} >> h n^{1/3}.$$
(2.198)

Классическая теория равновесного газа выполняется при достаточно малой концентрации, высокой температуре и не слишком малой массе частицы. Как следует из (2.158), в области применимости классической теории (2.198) химический потенциал газа отрицательный.

Для гелия при нормальных условиях

$$n = P / kT \approx 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \quad m = \mu / N_A \approx 6,6 \cdot 10^{-24} \text{ }\Gamma,$$
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \approx 10^{-9} \text{ cm}, \quad \overline{r} \approx n^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, \quad \mu \cong -0,33 \text{ }9\text{B}$$

выполняется $\overline{r} >> \lambda$ и классическая физика применима.

Для электронов металла при нормальной температуре

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \approx 1 \text{ Hm}, \quad \overline{r} \approx 0,21 \text{ Hm}, \quad \overline{r} < \lambda.$$

Классическая физика не применима для электронного газа в металле.

Для полупроводников приведена в табл. 1 длина волны де Бройля электрона проводимости в нанометрах.

Таблица 1

67

29

 Ge
 Si
 GaAs
 InSb

 T = 77 K 12
 15,4
 58
 134

7.7

Длина волны	де	Бойля	В	полупроводниках	
-------------	----	-------	---	-----------------	--

T = 300 K

В узкозонных полупроводниках с шириной запрещенной зоны $E_g < 0,3$ эВ, например InSb и InAs, концентрация электронов проводимости велика, $\overline{r} \sim 10$ нм, условие классического описания $r >> \lambda$ нарушается.

Большой объем фазового пространства, занимаемый узлом кристаллической решетки, по сравнению с постоянной Планка

$$\Delta X_1 = \delta x \, \delta p_x >> \hbar \,. \tag{2.199}$$

Флуктуации импульса и координаты выражаем через параметры системы. По теореме о распределении энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия одномерного движения узла кристаллической решетки

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{KUH},x}} = \overline{p_x^2} / 2m = kT / 2,$$

тогда $\overline{p_x^2} = mkT$. С учетом $\overline{p_x} = 0$ тепловая флуктуация проекции импульса

$$\delta p_x \equiv \sqrt{\left(\Delta p_x\right)^2} = \sqrt{p_x^2} = \sqrt{mkT}$$
.

Для потенциальной энергии упругих колебаний с частотой ω аналогично находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот},x}} = \omega^2 m \, \overline{x^2} \, / \, 2 = kT \, / \, 2 \, , \quad \overline{x^2} = \frac{kT}{\omega^2 m} \, .$$

Чем прочнее кристалл, тем больше частота: для меди $\hbar\omega/k \approx 230$ К, для алмаза $\hbar\omega/k \approx 830$ К. Тепловая флуктуация координаты узла с учетом $\overline{x} = 0$ равна

$$\delta x \equiv \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{x^2} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

В результате $\delta x \, \delta p_x = kT / \omega$. Условие (2.199) получает вид

$$kT \gg \hbar\omega. \tag{2.200}$$

Чем больше энергия взаимодействия узлов, тем больше частота их колебаний, чем прочнее кристалл, тем меньше согласие с классической теорией при понижении температуры. Классическая физика не применима для прочных кристаллов при низкой температуре. Для систем, нарушающих хотя бы одно из полученных условий, необходимо использовать квантовую статистическую физику. Для неравновесной системы квантовое поведение существенно не только при низкой температуре, но также при относительно высокой температуре ~100 К, как показано для перепутанных систем в 2010 г. (Hot entanglement / V. Vedral // Nature. – Vol. 468. – Р. 769).

Задачи 2

2.1. Для центрифуги радиусом *R* доказать, что при температуре *T* функция распределения молекул газа по радиусу $w_1(r) = \frac{dW_1(r)}{dr} = \frac{2ar}{\exp(aR^2) - 1}e^{ar^2}$, где $a = m\omega^2/(2kT)$.

2.2. Для газа в центрифуге радиусом *R* при $kT >> m\omega^2 R^2$ доказать, что среднее расстояние от оси молекулы газа $\overline{r} = \frac{2}{3}R\left(1+\frac{1}{10}aR^2\right)$,

где
$$a = \frac{m\omega^2}{2kT}$$
.

2.3. Для газа в центрифуге радиусом *R* при $kT >> m\omega^2 R^2$ доказать, что средняя потенциальная энергия вращательного движения молекулы газа $\overline{u} = -\frac{m\omega^2 R^2}{4} \left(1 + \frac{1}{6} a R^2\right)$, где $a = \frac{m\omega^2}{2kT}$.

2.4. Для газа в центрифуге радиусом *R* при $kT >> m\omega^2 R^2$ доказать, что среднее квадратичное расстояние молекулы газа от оси $(\overline{r^2})^{1/2} = \frac{R}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{1}{3}aR^2\right)$, где $a = m\omega^2 / (2kT)$.

2.5. Для газа из молекул с массами m_1 и $m_2 > m_1$ в газовой центрифуге радиусом R при температуре T доказать, что коэффициент разделения молекул $\frac{(n_2 / n_1)_{r=R}}{(n_2 / n_1)_{r=0}} = e^{a(m_2 - m_2)}$, где $a = \frac{\omega^2 R^2}{2kT}$.

2.6. Газ находится при температуре *T* во внешнем электрическом поле *E*. Молекулы имеют дипольный момент p_0 . Доказать $\overline{\cos^2 \theta} = 1 - \frac{4}{a^2(e^{2a} - 1)}$, где θ – угол между полем и дипольным моментом; $a \equiv p_0 E / kT$.

2.7. Водная эмульсия содержит частицы радиусом r = 0, 2 мкм, плотностью $\rho = 2, 6 \, \Gamma/cm^3$. Найти отношение концентраций частиц в поле тяжести с ускорением свободного падения $g = 9,8 \, \text{м/c}^2$ на высотах, отличающихся на $h = 1 \, \text{мм}$, при $T = 300 \, \text{K}$.

2.8. В кубе с ребром *L* при температуре *T* находятся *N* частиц газа массой *m* каждая. Найти давление газа *P* на верхнюю грань куба, если ускорение свободного падения *g*. Доказать, что $P = \frac{NkT}{L^3} \left(1 - \frac{mgL}{2kT}\right)$ при $kT \gg mgL$.

2.9. В кубе с ребром *L* при температуре *T* находятся *N* частиц газа массой *m* каждая. Найти давление газа *P* на нижнюю грань куба, если ускорение свободного падения *g*. Доказать, что $P = \frac{NkT}{L^3} \left(1 + \frac{mgL}{2kT}\right)$ при kT >> mgL.

2.10. В сосуде высотой *L* при температуре *T* находится газ, масса частицы *m*, ускорение свободного падения *g*. Доказать, что средняя высота у частицы газа $\overline{z} = L\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{e^a - 1}\right)$, где $a = \frac{mgL}{kT}$, причем $\overline{z}|_{kT >> mgL} = \frac{1}{2}L$.

2.11. Используя интеграл состояния, доказать, что для одноатомного трехмерного газа при температуре T внутренняя энергия U = 3kTN/2, молярная теплоемкость $C_V = 3R/2$.

2.12. Для одноатомного двухмерного газа, занимающего площадь *S*, найти внутреннюю энергию и молярную теплоемкость при температуре *T*.

2.13. Для одноатомного трехмерного газа при температуре *Т* найти давление, используя большое каноническое распределение.

2.14. Для линейного осциллятора с гамильтонианом $H = p^2 / 2m + a |x|^3$ найти среднюю энергию при температуре *T*.

2.15. Для линейного осциллятора с гамильтонианом $H = p^2 / 2m + ax^4$ найти среднюю энергию при температуре *T*.

2.16. Газ из *N* частиц находится в цилиндре высотой *H*, площадью основания *S* в поле тяжести с ускорением свободного падения *g*. Доказать, что при температуре *T* концентрация частиц у основания цилиндра $n(0) = \frac{mgN}{SkT} \left(1 - e^{-mgH/kT}\right)^{-1}$.

2.17. Газ из *N* частиц находится в цилиндре высотой *H*, площадью основания *S* в поле тяжести с ускорением свободного падения *g*. Доказать, что при температуре *T* концентрация частиц у верха цилиндра $n(H) = \frac{mgN}{SkT} \left(e^{mgH/kT} - 1\right)^{-1}$.

2.18. Газ из N частиц находится в цилиндре высотой H, площадью основания S в однородном поле тяжести. Во сколько раз изменится давление на высоте z при увеличении температуры в n раз, если $kT \ll mgH$?

2.19. Доказать, что среднее квадратичное вертикального положения молекулы газа при температуре *T* в сосуде неограниченной высоты в однородном поле тяжести $\overline{h^2} = 2(kT/mg)^2$.

2.20. Для линейного осциллятора с потенциальной энергией $\varepsilon_{\text{пот}} = a | x^n |$ при температуре *T* доказать $\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = kT / n$.

2.21. Газ частиц с магнитными моментами **р** находится в магнитном поле **H**. Энергия взаимодействия частицы $\varepsilon = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{p}$. Доказать, что отношение чисел частиц с моментами по полю и против поля при температуре *T* равно $N_1 / N_2 = e^{2\varepsilon/kT}$.

2.22. Частицы газа имеют энергию $\varepsilon_1 = 1,9$ эВ или $\varepsilon_2 = 2,1$ эВ. Доказать, что средняя энергия частицы $\overline{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 a_1 + \varepsilon_2 a_2}{a_1 + a_2}$, где $a_i = e^{-\varepsilon_i/kT}$. Найти $\overline{\varepsilon}$ при T = 900 К.

2.23. *N* частиц газа имеют энергию $\varepsilon_1 = 1,9$ эВ или $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon$, где $\Delta \varepsilon = 0, 2$ эВ. Доказать, что относительное число возбужденных частиц $\frac{N_2}{N} = \frac{1}{1 + e^{\Delta \varepsilon/kT}}$. Найти N_2 / N при T = 1500 К.

2.24. Доказать, что при температуре *T* химический потенциал одномерного атомарного газа $\mu = -kT \ln \left[\frac{L}{hN} (2\pi m kT)^{1/2} \right].$

2.25. Доказать, что при температуре *T* химический потенциал двумерного атомарного газа $\mu = -kT \ln \left(\frac{S}{h^2 N} 2\pi m kT \right)$.

2.26. Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца для энергии единицы объема фотонного газа $u = \sigma' T^4$ при температуре *T*, получить свободную энергию F = -uV/3, давление P = u/3, термодинамический потенциал Гиббса $\Phi = 0$ и химический потенциал фотонного газа $\mu = 0$.

2.27. Для двухуровневой системы с энергиями ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon$, содержащей *N* частиц, доказать, что на уровне 1 число частиц $N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\Delta \varepsilon/kT}}$. Рассмотреть высокие и низкие температуры.

2.28. Для двухуровневой системы с энергиями ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon$, содержащей *N* частиц, доказать, что на уровне 2 число частиц $N_2 = \frac{N}{1 + e^{\Delta \varepsilon/kT}}$. Рассмотреть высокие и низкие температуры.

2.29. Для двухуровневой системы с энергиями ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon$, содержащей *N* частиц при температуре *T*, доказать, что химический потенциал $\mu = kT \ln[N - (e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT})].$

2.30. Для частиц, распределенных по эквидистантным уровням энергии $\varepsilon_n = \Delta \varepsilon n$, где n = 0, 1, 2, ..., доказать, что при температуре T вероятность пребывания частицы на уровне n равна $w_n = (1 - e^{-a})e^{-an}$, где $a = \Delta \varepsilon / kT$.

2.31. Для частиц, распределенных по эквидистантным уровням энергии $\varepsilon_n = \Delta \varepsilon n$, где n = 0, 1, 2, ..., доказать, что при температуре T средняя энергия частицы $\overline{\varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{e^a - 1}$, где $a = \Delta \varepsilon / kT$, и при $kT >> \Delta \varepsilon$ выполняется $\overline{\varepsilon} = kT$.

2.32. Для *N* частиц, распределенных по эквидистантным уровням энергии $\varepsilon_n = \Delta \varepsilon n$, где n = 0, 1, 2, ..., при температуре *T* доказать, что химический потенциал $\mu = kT \ln[N(1 - e^{-a})]$ и при $kT >> \Delta \varepsilon$ выполняется $\mu = kT \ln(aN)$, где $a = \Delta \varepsilon / kT$.

2.33. Для трехмерного газа с концентрацией *n* при температуре *T* и с законом дисперсии частицы $\varepsilon = c \mid p \mid$ доказать, что в единице объема плотность состояний $g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{(hc)^3} \varepsilon^2$, статистический интеграл

$$Z_1 = 8\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^3$$
, химический потенциал $\mu = kT \ln \left[\frac{n}{8\pi} \left(\frac{hc}{kT}\right)^3\right].$

Глава З

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Квантовая статистическая физика изучает системы из большого числа микрочастиц, подчиняющихся законам квантовой механики. Квантовая теория учитывает тождественность микрочастиц, наличие у них спина, принцип запрета Паули для фермионов – частиц с полуцелым спином. Из уравнения Шрёдингера следует дискретность спектра энергии пространственно ограниченной частицы. Ее волновая функция характеризуется квантовыми числами. Энергия частицы зависит от части квантовых чисел, отсутствие зависимости от других квантовых чисел называется вырождением по энергии.

Состояние частицы описывается волновой функцией, содержащей набор квантовых чисел. Часть из них связана с пространственным движением и определяет энергию частицы. Другие квантовые числа, куда входят спин и его проекции, связаны с внутренними степенями свободы. При отсутствии магнитного поля энергия заряда не зависит от проекции спина, его наличие не проявляется в фазовом пространстве. Состояние частицы характеризуется уровнем энергии, на котором она находится, и проекцией спина. Число состояний в некотором интервале энергии равно произведению числа уровней энергии в этом интервале на число проекций спина, которые могут быть у частицы. Число частиц равно числу состояний, умноженному на среднюю заселенность частицами одного состояния.

При большом количестве частиц используется полуклассическая квантовая механика, когда проводится усреднение по результатам многих измерений и операторные величины оказываются классическими функциями.

3.1. Плотность состояний частицы

Физические свойства многочастичного идеального газа определяются энергетическим спектром состояний и распределением частиц по состояниям. Спектр энергии частицы зависит от гамильтониана и доступной области пространства. Из уравнения Шрёдингера и краевых условий следует, что чем больше объем газа, тем меньше расстояние между соседними уровнями энергии. При макроскопическом объеме спектр состояний квазинепрерывный и характеризуется плотностью состояний – числом состояний в единичном интервале энергии

$$g(\varepsilon) \equiv \frac{dN_{\text{cocr}}(\varepsilon)}{d\varepsilon}.$$
 (3.1)

Число состояний с энергией в интервале ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$) равно

$$dN_{\rm coct}(\varepsilon) = g(\varepsilon) \, d\varepsilon \,. \tag{3.2}$$

Число частиц газа $dN(\varepsilon)$ в интервале энергии ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$) пропорционально числу состояний $dN_{\text{сост}}(\varepsilon)$ и среднему числу частиц в одном состоянии $\overline{n}(\varepsilon)$, или заселенности состояния:

$$dN(\varepsilon) = \overline{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon.$$
(3.3)

Результат аналогичен классическому соотношению (2.162).

Кратность вырождения по спину. Вектор спина у частицы может иметь 2S + 1 проекций на произвольно выбранное направление, где S – спиновое квантовое число. При отсутствии магнитного поля проекция спина не влияет на энергию частицы, тогда кратность вырождения уровня энергии

$$N_S = 2S + 1. (3.4)$$

Для электрона S = 1/2 и $N_S = 2$; для фотона $N_S = 2$, несмотря на спин S = 1. Теория относительности запрещает для фотона, движущегося со скоростью света, направление спина перпендикулярное к скорости, тогда остаются проекции по и против скорости.

Плотность состояний квантовой частицы $g(\varepsilon)$, по сравнению с плотностью состояний классической частицы $g_1(\varepsilon)$, определенной в (2.22), учитывает кратность вырождения по спину. В результате число состояний в единичном интервале энергии

$$g(\varepsilon) = N_S g_1(\varepsilon), \qquad (3.5)$$

Из (2.22) и (3.5) получаем

$$g(\varepsilon) = N_S \frac{dX(\varepsilon)}{d\varepsilon},$$
(3.6)

где

$$X(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \oint_{\varepsilon} d^f r \, d^f p \tag{3.7}$$

является безразмерным объемом фазового пространства частицы, ограниченным гиперповерхностью, соответствующей полной энергии ε . Для получения $X(\varepsilon)$ используется **дисперсионное соотношение** $\varepsilon = \varepsilon(q, p)$, связывающее энергию *f*-мерной частицы с ее обобщенными координатами *q* и импульсами *p*.

Для частицы, удерживаемой потенциальным полем, с законом дисперсии $\varepsilon = s p^t + u(q)$, где p – модуль импульса, из (2.24) и (3.5) находим

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2} N_S}{t \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \le \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{-1 + f/t} d^f q.$$
(3.8)

В частности, для $\varepsilon = p^2 / 2m + u(\mathbf{r})$ из (3.8) получаем

$$f = 1: \quad g(\varepsilon) = \frac{N_S}{h} (2m)^{1/2} \int_{u(x) \le \varepsilon} \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - u(x)}}, \quad (3.9)$$

$$f = 2: \quad g(\varepsilon) = \frac{2\pi N_S}{h^2} m S(\varepsilon) , \qquad (3.10)$$

$$f = 3: \quad g(\varepsilon) = \frac{2\pi N_S}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{u(\mathbf{r}) \le \varepsilon} \sqrt{\varepsilon - u(\mathbf{r})} \, d^3r \,, \tag{3.11}$$

где $S(\varepsilon)$ – площадь, ограниченная замкнутой кривой $u(\mathbf{r}) = \varepsilon$.

Если отсутствует внешнее поле и *f*-мерная частица находится в сосуде объемом V_f , то энергия частицы не зависит от координат $\varepsilon = \varepsilon(p)$, тогда из (2.26) и (3.5) находим

$$g(\varepsilon, V_f) = \frac{N_S}{h^f} V_f \frac{dV_{p,f}(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \qquad (3.12)$$

где $V_{p,f}(\varepsilon) = \int_{\varepsilon(p)} d^f p$ – объем импульсного пространства, ограничен-

ный гиперповерхностью $\varepsilon = \varepsilon(p)$. Если энергия не зависит также и от направления импульса, то гиперповерхность является сферой. Для дисперсионного соотношения

$$\varepsilon = s \, p^t + u \,, \tag{3.13}$$

где s, t, u – вещественные числа; p – модуль импульса, из (2.27) и (3.5) при $\varepsilon \ge u$ получаем

$$g(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2} N_S}{t \,\Gamma(f/2)} \frac{V_f}{h^f s^{f/t}} (\varepsilon - u)^{-1 + f/t}.$$
(3.14)

В частности, для

$$\varepsilon = p^2 / 2m + u \tag{3.15}$$

из (2.28) – (2.30) находим

$$f = 1$$
: $g(\varepsilon, L) = \frac{N_S}{h} L \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - u}}$, (3.16)

$$f = 2: \quad g(S) = \frac{2\pi N_S}{h^2} mS$$
, (3.17)

$$f = 3$$
: $g(\varepsilon, V) = a V \sqrt{\varepsilon - u}$, $a = \frac{2\pi N_S}{h^3} (2m)^{3/2}$. (3.18)

Следовательно, плотность состояний зависит от кинетической энергии частицы $\varepsilon - u$, с ее увеличением расстояние между соседними уровнями уменьшается для одномерного газа, увеличивается для трехмерного газа, для двухмерного газа спектр энергии эквидистантный.

Примеры 8

8.1. Найти плотность состояний электрона в кристалле объемом *V*, если эффективная масса электрона различна для трех ортогональных кристаллографических направлений.

Электрон в кристалле рассматривается как квазичастица с не зависящей от координат энергией

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left(\frac{p_x^2}{m_x} + \frac{p_y^2}{m_y} + \frac{p_z^2}{m_z} \right).$$

В импульсном пространстве поверхность с энергией є является эллипсоидом с полуосями $A_i = \sqrt{2m_i \epsilon}$. Объем эллипсоида $V_3^{(3)}(\epsilon)$ вычисляем по формуле (П.2.4) и для частицы с энергией є находим безразмерный объем фазового пространства

$$X(\varepsilon) = \frac{V}{h^3} V_3^{\Im}(\varepsilon) = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} A_x A_y A_z = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m^*)^{3/2} \varepsilon^{3/2},$$

где $m^* = \sqrt[3]{m_x m_y m_z}$ – приведенная эффективная масса. Используем (3.6) с $N_S = 2$ и получаем

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^*)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \,.$$

Результат совпадает с плотностью состояний свободного электрона (3.18) в объеме V с массой m^* .

8.2. Найти плотность состояний *f*-мерной частицы, удерживаемой потенциальным полем гармонической ловушки, если энергия частицы

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{f} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \left(k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + \dots + k_f x_f^2 \right).$$

В 2*f*-мерном фазовом пространстве состояния с энергией $\varepsilon = \sum_{i=1}^{f} \frac{x_i^2}{a_i^2} + \frac{p_i^2}{b_i^2}$ находятся на эллипсоиде с полуосями $A_i = a_i \sqrt{\varepsilon}$ и

 $B_i = b_i \sqrt{\varepsilon}$, где $a_i = \sqrt{2/k_i}$, $b_i = \sqrt{2m_i}$. Используя (П.2.4), получаем число состояний

$$X(\varepsilon) = \frac{V_{2f}}{h^f} = \frac{1}{f \Gamma(f)} \left(\frac{\pi}{h}\right)^f \prod_{i=1}^f A_i B_i = \frac{1}{f \Gamma(f)} \left(\frac{\pi\varepsilon}{h}\right)^f \prod_{i=1}^f a_i b_i.$$

Вводим частоту колебаний частицы $\omega_i = \sqrt{k_i / m_i}$ вдоль направления *i* и эффективную среднегеометрическую частоту

$$\omega = (\omega_1 \, \omega_2 \dots \omega_f)^{1/f} = \left(\frac{k_1 \, k_2 \dots k_f}{m_1 \, m_2 \dots m_f}\right)^{1/(2f)},$$

тогда

$$\prod_{i=1}^{f} a_i b_i = \left(\frac{2}{\omega}\right)^f, \quad X(\varepsilon) = \frac{1}{f \Gamma(f)} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar \omega}\right)^f,$$

где $\hbar = h / 2\pi$. Из (3.6) находим плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{N_S}{\Gamma(f)(\hbar\omega)^f} \varepsilon^{f-1}.$$
 (II.8.1)

В частности,

$$f = 1: \quad g = \frac{N_S}{\hbar\omega},\tag{II.8.2}$$

$$f = 2$$
: $g(\varepsilon) = \frac{N_S}{(\hbar\omega)^2} \varepsilon$, (II.8.3)

$$f = 3: \quad g(\varepsilon) = \frac{N_S}{2(\hbar\omega)^3} \varepsilon^2. \tag{II.8.4}$$

Для одномерной ловушки спектр энергии эквидистантный.

8.3. Найти плотность состояний трехмерной частицы, удерживаемой потенциальным полем $u(\mathbf{r}) = q_1 |x|^a + q_2 |y|^b + q_3 |z|^c$. Энергия частицы $\varepsilon = p^2 / 2m + u(\mathbf{r})$. Для трехмерной частицы используем (3.11)

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi N_S}{h^3} (2m)^{3/2} J ,$$

где

$$J = \int_{u(\mathbf{r}) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(\mathbf{r})]^{1/2} d^3 r.$$

Интеграл по области, на границе которой подынтегральная функция обращается в нуль, преобразуем:

$$J = \int \left(\varepsilon - q_1 |x|^a - q_2 |y|^b - q_3 |z|^c \right)^{1/2} dx \, dy \, dz =$$

= $\int dx \, dy \, D^{1/2} \int \left(1 - \frac{q_3}{D} |z|^c \right)^{1/2} dz = \frac{2}{q_3^{1/c}} \int dx \, dy \, D^{1/2 + 1/c} \int_0^1 (1 - t^c)^{1/2} \, dt$

где $D \equiv \varepsilon - q_1 |x|^a - q_2 |y|^b$, сделана замена переменной $(q_3 / D)^{1/c} z = t$ и учтены положительные и отрицательные значения *t*. Аналогично преобразуются первые два интеграла. В результате

$$g(\varepsilon) = \frac{16\pi N_S (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{R}{q_1^{1/a} q_2^{1/b} q_3^{1/c}} \varepsilon^{\eta}, \qquad (\Pi.8.5)$$

где

$$\eta = \frac{1}{2} + \frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c};$$

$$R = \int_{0}^{1} (1 - u^{a})^{1/2 + 1/c + 1/b} du \int_{0}^{1} (1 - s^{b})^{1/2 + 1/c} ds \int_{0}^{1} (1 - t^{c})^{1/2} dt =$$
$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(1/a) \Gamma(1/b) \Gamma(1/c)}{abc \Gamma(1 + \eta)}.$$

Использован интеграл

$$\int_{0}^{1} (1 - x^{r})^{\nu} dx = \frac{\nu}{1 + \nu r} \frac{\Gamma(\nu) \Gamma(1/r)}{\Gamma(\nu + 1/r)}.$$
 (II.8.6)

В частности, при a = b = c = 2 из (П.8.5) находим $\eta = 2$, $R = \pi^2 / 32$,

$$g(\varepsilon) = \frac{N_S}{2\hbar^3} \frac{m^{3/2}}{(8q_1q_2q_3)^{1/2}} \varepsilon^2,$$

что согласуется с (П.8.4).

8.4. Найти плотность состояний одномерной частицы, удерживаемой потенциальным полем. Энергия частицы $\varepsilon = p^2 / 2m + q |x|^a$.

Максимальное отклонение частицы с энергией є от центра ловушки $|x_{\max}| \equiv L = (\varepsilon/q)^{1/a}$, тогда из (3.9) находим

$$g(\varepsilon) = \frac{N_S}{h} (2m)^{1/2} \int \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - u(x)}} = 2 \frac{N_S}{h} \sqrt{2m} \int_0^L (\varepsilon - q x^a)^{-1/2} dx =$$
$$= 2 \frac{N_S}{h} \sqrt{2m} \frac{\varepsilon^{1/a - 1/2}}{q^{1/a}} \int_0^1 (1 - y^a)^{-1/2} dy,$$

где сделана замена $x = (\epsilon/q)^{1/a} y$. Интеграл вычисляется по формуле (П.8.6), тогда

$$g(\varepsilon) = \frac{2\Gamma(1/a)}{\Gamma(1/a+1/2)} \frac{N_S}{h} \frac{\sqrt{2\pi m}}{a q^{1/a}} \varepsilon^{1/a-1/2}.$$
 (II.8.7)

В частности,

$$a=1$$
: $g(\varepsilon) = \frac{4N_S}{hq} \sqrt{2m\varepsilon}$, (II.8.8)

$$a = 2: \quad g = \frac{N_S}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2q}}. \tag{\Pi.8.9}$$

8.5. Найти плотность состояний двухмерной частицы, удерживаемой потенциальным полем. Энергия частицы в полярных координатах $\varepsilon = p^2 / 2m + k r^a$.

Максимальное отклонение частицы с энергией є от центра ловушки $r_{\text{max}} \equiv R = (\varepsilon / k)^{1/a}$, тогда из (3.10) с учетом $S = \pi R^2$ находим

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi N_S}{h^2} m \pi R^2 = \frac{N_S m}{2\hbar^2} \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{2/a}.$$
 (II.8.10)

8.6. Найти плотность состояний трехмерной частицы, удерживаемой потенциальным полем. Энергия частицы в сферических координатах $\varepsilon = p^2 / 2m + k r^a$.

Из (3.11) получаем

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi^2 N_S}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^B \sqrt{\varepsilon - k r^a} r^2 dr,$$

где $B \equiv (\varepsilon / k)^{1/a}$. Заменяем:

$$1 - \frac{k}{\varepsilon} r^{a} = t , \quad r = B (1 - t)^{1/a}, \quad dr = -\frac{B}{a} (1 - t)^{-1 + 1/a} dt ,$$

находим

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi^2 N_S}{h^3} \frac{(2m)^{3/2}}{ak^{3/a}} \varepsilon^{(3/a)+1/2} \int_0^1 (1-t)^{-1+3/a} t^{1/2} dt .$$

Интеграл является бета-функцией $B\left(\frac{3}{a},\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(3/a)}{\Gamma[(3/a)+3/2]}$, тогда

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi N_S}{ah^3} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{k^{3/a}} \frac{\Gamma(3/a)}{\Gamma[(3/a) + 3/2]} \varepsilon^{(3/a) + 1/2} .$$
(II.8.11)

Для параболической ловушки с a = 2 получаем

$$g(\varepsilon) = \sqrt{2}\pi^3 N_S \left(\frac{m}{k h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^2.$$

8.7. Найти плотность состояний электрона в квантовой пленке площадью *S*, созданной полупроводниковой гетероструктурой.

Квантовая пленка имеет толщину порядка длины волны электрона. Она существует в полупроводниковой гетероструктуре, показанной на

рис. 3.1. Слой GaAs толщиной $L \sim 5$ нм имеет запрещенную зону шириной $E_2 = 1,5$ эВ. Снаружи находится $Al_sGa_{1-s}As$ с запрещенной зоной $E_1 \leq 2,2$ эВ.



Рис. 3.1. Гетероструктура с двумерным электронным газом

В зоне проводимости GaAs возникает потенциальная яма глубиной ~0,4 эВ с энергетическими уровнями, или зонами n = 1, 2. Ось zперпендикулярна слою GaAs, электроны двигаются в слое, образуя двухмерный газ, их эффективная масса приблизительно в 10 раз меньше массы свободного электрона. Энергию частицы отсчитываем от дна потенциальной ямы. Перпендикулярные оси z составляющие импульса p_x и p_y – любые, p_z – квантуется. Для ямы шириной L с непроницаемыми стенками волновая функция равна нулю на стенках. В яме укладывается целое число n полуволн де Бройля $(\lambda_n/2)n = L$. В результате квантуется проекция импульса на ось z

$$p_{z,n} = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{h}{2L}n \,.$$

Для энергии частицы $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$ получаем

$$\varepsilon(n,p) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \varepsilon_1 n^2,$$
 (II.8.12)

где $\varepsilon_1 = \frac{p_{z,1}^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}$. Дисперсионное соотношение (П.8.12) сравниваем

с (3.15), находим f = 2, $u = \varepsilon_1 n^2$. Используем (3.17) с $N_S = 2$ и получаем плотность состояний двумерного электрона на уровне n

$$g_n = g_1 = \frac{4\pi mS}{h^2}.$$
 (II.8.13)

Для пленки площадью $S = 1 \text{ мкм}^2$ находим $g_1 \approx 5 \cdot 10^5 / \text{эB}$. Если энергия частицы достигает уровня, то на нем размещаются состояния и уровень активизирован. Плотность состояний активизированного уровня не зависит от его энергии. В результирующую плотность состояний вносят вклад все активизированные уровни. Их число находим из (П.8.12) $n_a = \left[\sqrt{\varepsilon/\varepsilon_1}\right]$, где [...] – целая часть. В результате плотность состояний

$$g(\varepsilon) = g_1 n_a = \frac{4\pi mS}{h^2} \left[\sqrt{\varepsilon/\varepsilon_1} \right] = \frac{4\pi mS}{h^2} \sum_n H(\varepsilon - n^2 \varepsilon_1), \quad (\Pi.8.14)$$

где Н – функция Хевисайда. График $g(\varepsilon)$ представлен на рис. 3.2, пунктиром показана функция $g_1\sqrt{\varepsilon/\varepsilon_1}$. С ростом энергии плотность состояний увеличивается скачком на величину g_1 каждый раз, когда энергия достигает очередного уровня и частицы начинают его заполнять, увеличивая про-



в пленке

дольный импульс $\sqrt{p_x^2 + p_y^2}$, как показано на рис. 3.3, где тонирована доступная часть импульсного пространства. При достижении следую-



Рис. 3.3. Активизированные уровни $(4\epsilon_1 < \epsilon < 9\epsilon_1)$

щего уровня продольный импульс обращается в нуль, поперечный импульс p_z увеличивается скачком на $p_1 = h/2L$.

8.8. Найти плотность состояний электрона в квантовой проволоке длиной *L*.

Квантовая проволока с поперечным размером порядка длины

волны электрона создается, например, на основе гетероструктуры GaAs/AlGaAs, показанной на рис. 3.1. Если ограничить слой GaAs по осям y и z, тогда проволока расположена вдоль оси x. Поперечный к проволоке импульс электрона квантуется, импульс продольного движения p_x принимает непрерывные значения в зависимости от энергии

$$\varepsilon(n,k,p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \varepsilon_{n,k}, \qquad (\Pi.8.15)$$

где $\varepsilon_{n,k}$ – уровни поперечного квантования с числами n, k = 1, 2, ...Сравниваем (П.8.15) с (3.15), находим $u = \varepsilon_{n,k}$. Из (3.16) с $N_S = 2$ получаем плотность состояний на активизированном уровне энергии (n, k)

$$g_{n,k} = \frac{2L}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - \varepsilon_{n,k}}} = \frac{4L}{h\nu}, \qquad (\Pi.8.16)$$

где v – скорость движения вдоль проволоки. В плотности состояний с энергией є суммируются вклады всех активизированных уровней с $\varepsilon_{n,k} \leq \varepsilon$, тогда

$$g(\varepsilon) = \frac{2L\sqrt{2m}}{h} \sum_{n,k} \frac{\mathrm{H}(\varepsilon - \varepsilon_{n,k})}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n,k}}}, \qquad (\Pi.8.17)$$

где Н – функция Хевисайда. График $g(\varepsilon)$ для $\varepsilon_{11} < \varepsilon_{12} < \varepsilon_{22} < \varepsilon_{13}$ показан на рис. 3.4. Неоднородность поперечного сечения проволоки приводит к уширению уровней энергии и к конечным значениям плотности состояний при $\varepsilon = \varepsilon_{n,k}$, как показано на рисунке точечной кривой.

При движении электрона в одном направлении плотность состояний на единице длины проволоки для активизированного уровня находим из (П.8.16)

$$g = 2/(hv)$$
. (II.8.18)

В интервале энергии $\Delta \varepsilon = e \Delta \phi$, где $\Delta \phi$ – разность потенциалов на концах проволоки, число состояний $\Delta N = g \Delta \varepsilon$ и по нити протекает ток

$$I = e v \Delta N = \frac{2e^2}{h} \Delta \varphi. \qquad (\Pi.8.19)$$

Величина $h/(2e^2)$ является квантом сопротивления одномодового баллистического проводника.



Рис. 3.4. Плотность состояний в проволоке

8.9. Найти плотность состояний электрона в квантовой точке (КТ) с энергетическим спектром $\varepsilon_{n,m,l}$.

КТ является полупроводниковым нанокристаллом с поперечником $L \sim (1-100)$ нм, находящимся во внешней среде с близким значением постоянной решетки и большей шириной запрещенной зоны, делающей среду изолятором. Связь с внешними электродами осуществляется туннельным переходом. КТ является потенциальной ямой с энергетическим спектром $\varepsilon_{n.m.l}$. Число уровней ~(2-3), расстояние между уровнями $\Delta E \sim L^{-2} \sim 0.1$ эВ относительно велико за счет малости L. При нормальной температуре тепловая энергия $kT \sim 0.03$ эB < ΔE , и электроны занимают низшие состояния. Это обеспечивает температурную стабильность системы. В КТ на основе гетероструктуры GaAs / AlGaAs в слое шириной ~10 нм электроны имеют высокую подвижность $(10^5 - 10^7) \text{ см}^2 / \text{ B} \cdot \text{ с}$. Малая поверхностная концентрация ~10¹¹ см⁻² приводит к большой длине волны де Бройля на уровне Ферми $\lambda_{\rm F} \sim 40$ нм и к большой длине рассеяния при T < 1 К. Расстояние между КТ ~100 нм. Электроемкость КТ мала ($C = \Delta Q / \Delta \phi \sim L$), поэтому добавление электрона $\Delta Q = e$ существенно изменяет потенциал $\Delta \phi \sim e/L$ и коэффициент прохождения через КТ. Второй электрон

не может попасть в КТ благодаря кулоновскому отталкиванию, возникает кулоновская блокада.

При увеличении энергии электрона, находящегося в КТ, когда она переходит через очередной уровень $\varepsilon_{n,l,m}$, число состояний $N(\varepsilon)$ воз-



растает на величину, равную кратности вырождения уровня $g_{n,l,m}$. Учитываем все активизированные уровни и получаем

Рис. 3.5. Плотность состояний КТ

$$N(\varepsilon) = \sum_{n,l,m} g_{n,l,m} \operatorname{H}(\varepsilon - \varepsilon_{n,l,m})$$

Используем (3.1) и

$$\frac{d\mathbf{H}(\varepsilon-\varepsilon_{n,l,m})}{d\varepsilon} = \delta(\varepsilon-\varepsilon_{n,l,m}),$$

находим плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \sum_{n,l,m} g_{n,l,m} \,\delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,l,m}) \,. \tag{II.8.20}$$

График $g(\varepsilon)$ показан на рис. 3.5. Неоднородность поперечного сечения КТ приводит к уширению уровней энергии и к конечным значениям плотности состояний при $\varepsilon = \varepsilon_{n,k}$.

8.10. Найти плотность состояний ультрарелятивистского электрона, находящегося в объеме *V* и в пленке площадью *S*.

Для релятивистской частицы энергия и импульс связаны соотношением $\varepsilon = C^2 \mathbf{p} / \mathbf{v}$. В ультрарелятивистском пределе $v \to C$ получаем $\varepsilon = C |\mathbf{p}| = Cp$. В трехмерном импульсном пространстве состояния с энергией ε находятся на сфере радиусом $p = \frac{\varepsilon}{C}$. Тогда безразмерный фазовый объем $X(\varepsilon) = V \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\varepsilon}{Ch}\right)^3$. Из (3.6) с $N_S = 2$ находим плот-

ность состояний трехмерного электрона

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2. \tag{II.8.21}$$

В двухмерном импульсном пространстве состояния с постоянной энергией находятся на окружности радиусом $p = \frac{\varepsilon}{C}$, тогда

$$X(\varepsilon) = S \pi \left(\frac{\varepsilon}{Ch}\right)^2$$
. Из (3.6) с $N_S = 2$ получаем плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi S}{(Ch)^2} \varepsilon. \qquad (\Pi.8.22)$$

Результат применим к **графену** – плоской моноатомной гексагональной кристаллической структуре углерода толщиной около 1 Å, где электрон имеет кратность вырождения $N_S = 4$, нулевую эффективную массу, релятивистскую скорость на уровне Ферми $v_F \sim c/300$ и $\varepsilon = v_F p$. Из (П.8.22) получаем

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi S}{\left(h v_{\rm F}\right)^2} \varepsilon \,. \tag{II.8.23}$$

8.11. Найти плотность состояний теплового электромагнитного излучения в полости объемом *V*.

Замкнутая полость заполнена электромагнитными волнами, созданными тепловым движением заряженных микрочастиц стенок. Испускание и поглощение энергии стенкой происходит квантами – фотонами. Волна с определенной частотой рассматривается как состояние излучения. С волной связано некоторое число фотонов. Найдем плотность состояний как функцию объема полости, частоты волны ω и энергии фотона $\varepsilon = \hbar \omega$.

Теория относительности допускает у фотона со спином S = 1, движущегося со скоростью света, две проекции спина – по и против скорости. Поэтому электромагнитная волна поперечная, имеет две независимые поляризации и $N_S = 2$. Излучение в полости распределено равномерно по объему V и по направлениям распространения. Закон дисперсии для фотона $\varepsilon = Cp$, где C – скорость света; p – модуль импульса фотона, сравниваем с (3.13) и находим s = C, t = 1, u = 0. Из (3.14) получаем энергетическую плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2. \tag{II.8.24}$$

В интервале энергии (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$) число состояний (3.2)

$$dN_{\text{cocr}}(\varepsilon) = g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon.$$

Переходим к частоте путем замены $\varepsilon = \hbar \omega$:

$$dN_{\text{coct}}(\varepsilon) = dN_{\text{coct}}(\omega) = g(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 C^3} \omega^2 d\omega,$$

получаем частотную плотность состояний

$$g(\omega) = \frac{V}{\pi^2 C^3} \,\omega^2 \,. \tag{\Pi.8.25}$$

8.12. Для кристалла из атомов найти плотность состояний фонона в модели Дебая.

Фононы – кванты упругих волн в кристалле. Существуют три типа поляризации акустической волны в кристалле: два поперечных и один продольный. Волне с частотой ω соответствует квант энергии $\varepsilon = \hbar \omega$. Связь импульса фонона с энергией зависит от типа кристалла и интервала частот. Для низких частот используется модель Дебая, описывающая акустическую ветвь спектра упругих колебаний, где модуль импульса фонона линейно зависит от частоты

$$p_i = \frac{\varepsilon}{v_i} = \frac{\hbar\omega}{v_i},$$

где i = 1, 2, 3 – тип поляризации волны; v_i – скорость волны. Для продольных волн i = 1 используем $N_S = 1$, f = 3 и аналогично (П.8.25) находим частотную плотность состояний и число состояний

$$g_{1}(\omega) = \frac{V}{2\pi^{2}v_{1}^{3}}\omega^{2},$$

$$dN_{\text{coct},1} = \frac{V}{2\pi^{2}v_{1}^{3}}\omega^{2}d\omega = \frac{4\pi V}{(hv_{1})^{3}}\varepsilon^{2}d\varepsilon. \qquad (\Pi.8.26)$$

Подобные выражения получаются для независимых поперечных волн *i* = 2, 3. Результирующая плотность состояний

$$g(\omega) = g_1(\omega) + g_2(\omega) + g_3(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} + \frac{1}{v_3^3}\right).$$

Вводим среднюю скорость звука *v*

$$\left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} + \frac{1}{v_3^3}\right) \equiv \frac{3}{v^3},$$

получаем

$$g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \omega^2, \qquad (\Pi.8.27)$$

$$dN_{\rm cocr} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \omega^2 d\omega = \frac{12\pi V}{(hv)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon . \tag{II.8.28}$$

8.13. Для фрактальной структуры найти плотность состояний фонона в модели Дебая.

Фрактальная структура (от лат. fractus – «дробленый») состоит из блоков, которые складываются из блоков меньшего размера, повторяющих форму исходных блоков, и эта структура неограниченно воспроизводится. Такая форма описывается непрерывной и всюду недифференцируемой функцией. Фрактальная структура моделирует пористые материалы, коллоидные агрегаты, полимеры, наноструктуры, сформированные случайным образом. Плотность структуры характеризует фрактальная размерность f. Для простейших структур $f = \frac{\ln N}{\ln n}$, где n – число раз, в которое уменьшается размер блока при переходе на следующий более мелкий уровень структуры; N – число блоков следующего уровня, из которых складывается один блок предыдущего уровня. Традиционная структура в виде монокристалла является нефрактальным плотным объектом и его можно сложить из кубиков. При уменьшении размера кубика в n = 2 раз для заполнения объема куба предыдущего уровня потребуются $N = 8 = 2^3$ кубиков, тогда $f = \frac{\ln 2^3}{\ln 2} = 3$, что совпадает с размерностью пространства. Для традиционных объектов фрактальная размерность совпадает с обычной размерностью. Примером фрактальной структуры является шестиугольник, в центре и углах которого находятся частицы и к нему при-



рис. 3.6. В центре шестиугольника находится частица радиусом г, блок образуют N = 7 частиц, радиус блока 3r, тогда n = 3 и $f = \frac{\ln 7}{\ln 3} \cong 1,77$. Объем с фрактальной размерностью f, ограниченный сферой радиусом R, получаем из (П.2.1)

Рис. 3.6. Фрактальная структура

$$V_f = \frac{2\pi^{f/2}}{f \,\Gamma(f/2)} \,R^f$$

В модели Дебая используется линейный закон дисперсии фонона, тогда для типа волн *i* импульс $p_i = \hbar \omega / v_i$, где v_i – скорость волны. Считаем, что все фрактальные степени свободы активизированы, тогда размерность импульсного пространства равна f. Определенной частоте ω в импульсном пространстве соответствует *f*-мерная сфера с объемом шарового слоя (П.2.2)

$$dV_i = \frac{2\pi^{f/2}}{\Gamma(f/2)} p_i^{f-1} dp_i = \frac{h^f}{2^{f-1}\pi^{f/2}\Gamma(f/2)v_i^f} \omega^{f-1} d\omega.$$

Находим частотную плотность состояний

$$g_i(\omega) = \frac{V_f}{h^f} \frac{dV_i}{d\omega} = \frac{V_f}{2^{f-1} \pi^{f/2} \Gamma(f/2)} \frac{1}{v_i^f} \omega^{f-1}.$$

Для результирующей по всем типам волн плотности фононных состояний $g(\omega) = \sum_{i=1}^{f} g_i(\omega)$ используем среднюю скорость звука $\sum_{i=1}^{f} \frac{1}{v_i^f} \equiv \frac{f}{v_i^f}$ и получаем

$$g(\omega) = \frac{V_f}{2^{f-1} \pi^{f/2} \Gamma(f/2)} \frac{f}{v^f} \omega^{f-1}.$$
 (II.8.29)

При f = 3 из (П.8.29) следует плотность состояний (П.8.27) для фонона в кристалле.

8.14. *f*-мерный газ с кратностью вырождения уровней N_S и энергией, не зависящей от координат и направлений, находится в объеме V_f . По известной функции плотности состояний $g(\varepsilon)$ восстановить соотношение между модулем импульса и энергией частицы $p = p(\varepsilon)$.

Для плотности состояний частицы используем (3.12)

$$g(\varepsilon) = \frac{N_S}{h^f} V_f \frac{dV_{p,f}(\varepsilon)}{d\varepsilon}.$$

Объем импульсного пространства, ограниченный гиперсферой с энергией $\varepsilon = \varepsilon(p)$, выражаем через модуль импульса по формуле (2.5)

$$V_{p,f} = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2)} p^f.$$

Дифференцируем $V_{p,f}$ по є, подставляем в первую формулу и находим

$$p^{f-1}\frac{dp}{d\varepsilon} = \gamma_f g(\varepsilon), \quad \gamma_f \equiv \frac{\Gamma(f/2)}{2\pi^{f/2}} \frac{h^f}{N_S V_f}.$$

Разделяем переменные, интегрируем и получаем

$$p^{f} = f \gamma_{f} \int_{0}^{\varepsilon} g(x) dx. \qquad (\Pi.8.30)$$

Например, подстановка в (8.30) плотности состояний (3.16) – (3.18) для f = 1, 2, 3, с учетом

$$\gamma_1 = \frac{h}{2N_S L}, \quad \gamma_2 = \frac{h^2}{2\pi N_S S}, \quad \gamma_3 = \frac{h^3}{4\pi N_S V},$$

воспроизводит $p^2 = 2m\varepsilon$.

8.15. Найти плотность состояний электрона в магнитном поле В.

Совмещаем ось *z* с направлением магнитного поля. Траектория классического заряда является винтовой линией с осью, параллельной оси *z*. В плоскости (*x*,*y*) вращение происходит с циклотронной частотой $\omega_c = eB/m$. Электроны имеют энергию

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + \varepsilon_{c,n}, \quad \varepsilon_{c,n} = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \tag{II.8.31}$$

где $\varepsilon_{c,n}$ – энергия **уровня Ландау,** n = 0, 1, 2, ... Из (П.8.31) следует, что интервалу энергии (0, ε) соответствуют уровни от 0 до

$$n_{\max} = \left[\frac{\varepsilon}{\hbar\omega_c} - \frac{1}{2}\right] = \left[\frac{m\varepsilon}{e\hbar B} - \frac{1}{2}\right], \qquad (\Pi.8.32)$$

где [...] – целая часть.

В отсутствие магнитного поля при движении электрона в пределах площадки величиной *S*, без учета движения вдоль оси *z*, плотность состояний (П.8.13) $g = 4\pi mS / h^2$ не зависит от энергии, спектр эквидистантный, как показано на рис. 3.7, *a*. Магнитное поле собирает на каждый уровень Ландау, показанный на рис. 3.7, *б*, группу состояний, находящихся на рис. 3.7, *a* в интервале энергии $\hbar\omega_c$. В результате кратность вырождения уровня Ландау

$$G = g \hbar \omega_c = \frac{2mS \,\omega_c}{h} = \frac{2e}{h} SB = \frac{\Phi}{\Phi_1}, \qquad (\Pi.8.33)$$

где $\Phi = SB$ – магнитный поток; $\Phi_1 = h/(2e)$ – квант магнитного потока. Кратность вырождения уровня Ландау равна числу квантов магнитного потока, приходящихся на область *S*. Согласно (П.8.32), чем больше магнитное поле, тем меньше уровней Ландау попадает в интервал энергий (0, ε) и тем больше состояний оказывается на каждом уровне.

Для учета состояний, связанных с движением вдоль оси *z* в пределах *L*, сравниваем дисперсионное соотношение (П.8.31) с (3.15) и находим f = 1, $u = (n+1/2) \hbar \omega_c$, $N_S = G$. Из (3.16) и (П.8.33) получаем плотность состояний на уровне *n*

$$g_n(\varepsilon) = \frac{GL}{h} \left[\frac{2m}{\varepsilon - (n+1/2) \hbar \omega_c} \right]^{1/2} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\hbar \omega_c}{\left[\varepsilon - (n+1/2) \hbar \omega_c\right]^{1/2}},$$
где V = LS. Суммируем вклады активизированных уровней с номерами от 0 до n_{max} . Результирующая плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} \frac{\hbar\omega_c}{\left[\varepsilon - (n+1/2)\,\hbar\omega_c\right]^{1/2}}.$$
 (II.8.34)



Рис. 3.7. Магнитная перестройка состояний

Если магнитное поле стремится к нулю, то $\omega_c \to 0$, $n_{\text{max}} \to \epsilon / (\hbar \omega_c)$, каждое следующее слагаемое суммы (П.8.34) отличается от предыдущего на малую величину и сумма переходит в интеграл

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} \frac{\hbar\omega_c}{\left[\varepsilon - (n+1/2)\,\hbar\omega_c\right]^{1/2}} \to \int_0^{(\varepsilon/\hbar\omega_c)} \frac{\hbar\omega_c\,dn}{\left[\varepsilon - (n+1/2)\,\hbar\omega_c\right]^{1/2}}.$$

Заменяем $(n+1/2)\hbar\omega_c = x$, учитываем $\hbar\omega_c << \varepsilon$, получаем интеграл $\int_0^{\varepsilon} \frac{dx}{(\varepsilon-x)^{1/2}} = 2\sqrt{\varepsilon}$. В результате при выключении магнитного поля из (П.8.34) получаем плотность состояний (3.18) для свободного электрона в объеме V.

В достаточно сильном магнитном поле функция (П.8.34) обращается в бесконечность всякий раз, когда полная энергия частицы совпадает с энергией циклотронного движения $\varepsilon_{c,n}$ и продольный импульс $p_z \rightarrow 0$. График функции $g(\varepsilon)$ аналогичен графику на рис. 3.4.

Если энергия электрона не превышает уровня n = 1, то $3\hbar\omega_c / 2 > \varepsilon > \hbar\omega_c / 2$, $1,74 \cdot 10^{-4} > \varepsilon(\Im B) / B(T\pi) > 0,58 \cdot 10^{-4}$, в сумме (П.8.34) остается слагаемое n = 0, тогда

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\hbar\omega_c}{(\varepsilon - \hbar\omega_c / 2)^{1/2}}.$$
 (II.8.35)

Учет взаимодействия спина с магнитным полем вызывает расщепление каждого уровня Ландау на два подуровня с разными проекциями спина, как показано на рис. 3.7, *в*. Расстояние между подуровнями $\Delta \varepsilon = 2\mu_B B = \hbar \omega_c$ совпадает с расстоянием между уровнями Ландау. Кратность вырождения каждого подуровня в два раза меньше (П.8.33). Наложение подуровней, образованных соседними уровнями, сохраняет (П.8.34).

Для двумерного электронного газа в пленке, перпендикулярной магнитному полю, остается циклотронное движение с энергиями $\varepsilon_{c,n}$. При увеличении энергии электрона число состояний N_{ε} возрастает на *G* каждый раз, когда достигается очередное значение циклотронной энергии. Используя (3.1), получаем результат, аналогичный плотности состояний (П.8.20) для квантовой точки

$$g(\varepsilon) = G \sum_{n} \delta[\varepsilon - (n+1/2)\hbar\omega_{c}]. \qquad (\Pi.8.36)$$

3.2. Каноническое распределение квантового газа

Идеальный газ с фиксированным числом частиц N, объемом V и температурой T описывается каноническим распределением по состояниям. Распределение для системы позволяет найти вероятность определенной энергии системы и термодинамические характеристики.

Распределение для частицы дает вероятность определенной энергии и средние значения характеристик частицы. При получении функции распределения учитываем:

• дискретность уровней n = 0, 1, 2, ... спектра энергии газа $\{E_n\}$ и уровней i = 0, 1, 2, ... спектра энергии частицы $\{\varepsilon_i\}$;

• кратность вырождения состояний системы G_n – число разных состояний с одинаковой энергией, отличающихся по квантовым числам, и кратность вырождения состояний частицы g_i . При выводе функции распределения не учитывается вырождение по спину, которое учтено плотностью состояний;

• принцип запрета Паули для фермионов;

• правило соответствия – соотношения между динамическими характеристиками одинаковы в классической и квантовой теориях.

Каноническое распределение системы по состояниям. Из канонического распределения классической системы (2.77) $w(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT}$ по правилу соответствия получаем вероятность нахождения квантовой системы в невырожденном состояния *n* с энергией *E_n*

$$\frac{1}{Z}e^{-E_n/kT}.$$

Каждое из G_n вырожденных состояний с энергией E_n имеет одинаковую вероятность реализации. По теореме о несовместимых событиях вероятность реализации любого из них в G_n раз больше. В результате система находится в состоянии *n* с вероятностью

$$W_n = \frac{G_n}{Z} e^{-E_n/kT} = G_n e^{(F-E_n)/kT}.$$
 (3.19)

Вероятность состояния экспоненциально убывает с увеличением энергии *E_n*, что согласуется с распределением Максвелла–Больцмана. В (3.19) свободная энергия

$$F = -kT \ln Z \tag{3.20}$$

выражается через статистическую сумму системы

$$Z = \sum_{n} G_n \, e^{-E_n/kT} \,, \tag{3.21}$$

что обеспечивает нормировку вероятности

$$\sum_{n} W_{n} = \frac{1}{Z} \sum_{n} G_{n} e^{-E_{n}/kT} = 1.$$

Статистическая сумма (3.21), как функция обратной температуры $\beta = (kT)^{-1}$,

$$Z(\beta) = \sum_{n} G_n e^{-\beta E_n}$$

определяет спектр энергии системы при помощи преобразования Лапласа

$$L(E) = \int_{0}^{\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta = \sum_{n} G_{n} \int_{0}^{\infty} e^{\beta (E - E_{n})} d\beta = \sum_{n} \frac{G_{n}}{E_{n} - E}.$$

При вычислении верхнего предела интеграла учтено, что при $T \to 0$, $\beta \to \infty$ энергия системы удовлетворяет $E < E_n$, тогда $e^{\beta(E-E_n)}\Big|_{\beta \to \infty} = 0$.

Полюса функции L(E) дают спектр энергии системы, вычеты в полюсах равны кратности вырождения состояний.

Термодинамические величины являются средними по статистическому ансамблю. Система не изолирована, и ее полная энергия флуктуирует на микроскопическом уровне. Внутренняя энергия равна среднему значению полной энергии системы

$$U \equiv \overline{E} \equiv \sum_n E_n W_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n G_n e^{-E_n/kT} ,$$

где использовано (3.19). Учитывая (3.21), находим

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$
 (3.22)

Результат не отличается от классической формулы (2.93), подтверждая правило соответствия.

Энтропию получаем аналогично (2.100):

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) . \qquad (3.23)$$

Из (2.42), (3.19) и (3.20) находим

$$S = -k \frac{F - \overline{E}}{kT} = -k \sum_{n} G_{n} e^{\frac{F - E_{n}}{kT}} \frac{F - E_{n}}{kT},$$

откуда следует аналог формулы Больцмана (2.101)

$$S = -k\sum_{n} W_n \ln\left(\frac{W_n}{G_n}\right) = -k \ln\left(\frac{W_n}{G_n}\right).$$
(3.24)

Если система находится с равной вероятностью в каждом из N невырожденных состояний, то $G_n = 1$, $W_n = 1/N$ и из (3.24) получаем

$$S = -k \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = \frac{k}{N} \ln N \sum_{n=1}^{N} 1 = k \ln N.$$

С ростом числа возможных состояний системы, т. е. с увеличением степени неопределенности состояния, энтропия увеличивается. При N = 1 получаем S = 0, т. е. для полностью определенного состояния энтропия равна нулю.

Состояние системы складывается из состояний составляющих частиц. Получим распределение по энергии для частицы газа.

Каноническое распределение частицы по состояниям. Частицы идеального газа независимы друг от друга. Применяем (3.19) к частице газа, рассматривая остальные частицы как термостат. Получаем вероятность того, что частица находится в состоянии i на уровне энергии ε_i с кратностью вырождения g_i :

$$w_i = \frac{g_i}{Z_1} e^{-\varepsilon_i/kT},$$
 (3.25)

где согласно нормировке вероятности $\sum_i w_i = 1$ статистическая сумма

частицы

$$Z_1 = \sum_i g_i \, e^{-\varepsilon_i/kT} \,. \tag{3.26}$$

Аналогично (3.22) получаем среднюю энергию частицы

$$\overline{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1 = \frac{kT^2}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial T}.$$
(3.27)

Тепловое движение складывается из независимых видов движения: поступательного, вращательного, колебательного, изменения внутреннего состояния. Полная энергия в состоянии *i* равна сумме энергий независимых движений $\varepsilon_i = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}$. Для вида движения α вводим вероятность $w_{\alpha,n}$ того, что частица находится в состоянии *n* с энергией $\varepsilon_{\alpha,n}$ и кратностью вырождения $g_{\alpha,n}$. Аналогично (3.25) находим

$$w_{\alpha,n} = \frac{g_{\alpha,n}}{Z_{1,\alpha}} e^{-\varepsilon_{\alpha,n}/kT} .$$
(3.28)

Нормировка $\sum_{n} w_{\alpha,n} = 1$ дает

$$Z_{1,\alpha} = \sum_{n} g_{\alpha,n} e^{-\varepsilon_{\alpha,n}/kT} . \qquad (3.29)$$

По теореме умножения вероятностей (1.4) выполняется

$$w_i = \prod_{\alpha,n} w_{\alpha,n} . \tag{3.30}$$

Поступательное движение в макроскопическом объеме имеет квазинепрерывный спектр энергии. По правилу соответствия квантовая статистическая сумма частицы $Z_{1,\text{пост}}$ при больших квантовых числах не отличается от классического выражения (2.83)

$$Z_{1,\Pi OCT} = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}.$$
 (3.31)

Колебательное движение. В разделе «Примеры 9» показано, что для двухатомной молекулы с частотой собственных колебаний ω статистическая сумма (П.9.1)

$$Z_{1,\text{колеб}} = \frac{e^{-T_0/2T}}{1 - e^{-T_0/T}},$$
(3.32)

где эффективная температура $T_0 = \hbar \omega / k$.

Вращательное движение. Для молекулы с моментом инерции *J* получено (П.9.8)

$$Z_{1,\text{вращ}} = \tau \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-l(l+1)\frac{T_0}{T}\right],$$
(3.33)

где эффективная температура $T_0 = \hbar^2 / (2kJ)$, причем $\tau = 1$ для молекулы из двух разных атомов, $\tau = 1/2$ для молекулы из двух одинаковых атомов.

Статистическая сумма для внутреннего состояния атомов и молекул рассмотрена в примерах 9.3 и 9.4.

Независимые виды движений. По теореме умножения вероятностей независимых событий

$$Z_{1} = Z_{1,\text{пост}} Z_{1,\text{вращ}} Z_{1,\text{колеб}} Z_{1,\text{внутр}}.$$
(3.34)

Для N тождественных частиц выполняется (2.80)

$$Z = Z_1^N / N!, (3.35)$$

где учтено, что состояния, отличающиеся перестановкой частиц, числом *N*! физически не различимы и должны учитываться однократно. Из (3.34) и (3.35) находим

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{1,\text{пост}} Z_{1,\text{вращ}} Z_{1,\text{колеб}} Z_{1,\text{внутр}})^{N}.$$
 (3.36)

Получим статистические суммы и средние энергии для конкретных систем.

Примеры 9

9.1. Идеальный газ при температуре Т состоит из двухатомных молекул, каждая из которых является линейным гармоническим осциллятором с частотой . Найти колебательную статистическую сумму, среднюю энергию осциллятора, среднее число квантов энергии осциллятора, колебательную теплоемкость молекулы, среднее квадратичное смещение осциллятора.

Для состояния n = 0, 1, 2, ... линейного гармонического осциллятора энергия и кратность вырождения $\varepsilon_n = \hbar \omega (n+1/2)$, $g_n = 1$. Подстановка в статистическую сумму частицы (3.29) дает

$$Z_{1,\text{колеб}} = e^{-\hbar\omega/(2kT)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/kT} \equiv e^{-a/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-an}$$

где относительная температура и эффективная температура колебаний

$$a = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{T_0}{T}, \quad T_0 = \frac{\hbar\omega}{k}.$$

Чем меньше масса атомов, тем выше частота колебаний и больше эффективная температура, например: $T_0(H_2) = 6370 \text{ K}$, $T_0(N_2) = 3610 \text{ K}$, $T_0(O_2) = 2240 \text{ K}$. По формуле геометрической прогрессии

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}, \quad q = e^{-a},$$

вычисляем

$$Z_{1,\text{колеб}} = \frac{e^{-a/2}}{1 - e^{-a}} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}.$$
 (П.9.1)

Вероятность состояния *n* находим из (3.25) $w_n = \frac{g_n}{Z_1} e^{-\varepsilon_n/kT}$. Ис-ПО

ользуем (П.9.1),
$$\varepsilon_n = kT_0(n+1/2)$$
, $\varepsilon_n / kT = a(n+1/2)$, получаем

$$w_n = (1 - e^{-a}) e^{-an}.$$
 (II.9.2)

Вероятность состояния экспоненциально убывает с увеличением номера состояния *n*.

Средняя энергия осциллятора следует из (3.27)

$$\overline{\varepsilon}_{\mathrm{KO,REG}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\mathrm{1,KO,REG}} \,.$$

Из (П.9.1) находим

$$\ln Z_{1,\text{колеб}} = -\frac{a}{2} - \ln(1 - e^{-a}).$$

С учетом

$$T = \frac{\hbar\omega}{k} \frac{1}{a}, \quad dT = -\frac{\hbar\omega}{k} \frac{1}{a^2} da = -\frac{kT^2}{\hbar\omega} da, \quad \frac{d}{dT} = -\frac{\hbar\omega}{kT^2} \frac{d}{da}$$

получаем

$$\overline{\varepsilon}_{\kappa \sigma n \in \overline{0}} = -\hbar \omega \frac{d}{da} \ln Z_{1, \kappa \sigma n \in \overline{0}}(a) = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^a - 1}\right) =$$
$$= \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}\right) = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{e^{\hbar \omega/kT} + 1}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}. \tag{II.9.3}$$

Номер уровня *n* осциллятора равен числу квантов энергии $\hbar\omega$ на этом уровне. Кванты создаются тепловой энергией. Усредняем $\varepsilon_n = \hbar\omega (n+1/2)$, находим среднее число квантов $\overline{n} = \frac{\overline{\varepsilon}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$. Подставляем (П.9.3) и получаем среднее число квантов осциллятора при температуре *T*, или заселенность состояния с частотой ω

$$\overline{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$
(II.9.4)

Зависимость заселенности состояния от частоты для температур T и T_1 , где $T_1 < T$, показана на рис. 3.8. При низкой температуре $T << T_0 \equiv \hbar \omega / k$

$$\overline{n}(\omega) = e^{-\hbar\omega/kT},$$



при высокой температуре $T >> T_0$

$$\overline{n}(\omega) = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

Колебательная теплоемкость молекулы $C_{\text{колеб}} = d \overline{\varepsilon}_{\text{колеб}} / dT$. Используем (П.9.3) в виде

$$\overline{\varepsilon}_{\text{колеб}}(T) = kT_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{T_0/T} - 1} \right),$$

получаем

$$C_{\text{колеб}}(T) = k \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{e^{T_0/T}}{\left(e^{T_0/T} - 1\right)^2}.$$
 (П.9.5)

При высокой температуре $T >> T_0$ экспоненту разлагаем в ряд и оставляем первые два слагаемых $e^{T_0/T} \cong 1 + T_0/T$. Из (П.9.5) находим $C_{\text{колеб}} = k$. При высокой температуре колебательная теплоемкость молекулы не зависит от температуры и квантовая статистика переходит в классическую.

При низкой температуре *T* << *T*₀ пренебрегаем в (П.9.5) единицей в знаменателе и для молекулы получаем

$$C_{\text{колеб}}(T) \cong k \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar \omega/kT}$$

При $T \to 0$ находим $C_{\text{колеб}} \to 0$, и выполняется **третье начало термо**динамики – теплоемкость обращается в нуль при температуре абсолютного нуля. Это противоречит теореме классической физики о равном распределении энергии по степеням свободы.

Найдем среднее квадратичное смещение атома в молекуле при температуре T. Согласно квантовой механике квадрат смещения на уровне n

$$x_{n,n}^2 = x_0^2 (n+1/2),$$

где $x_0^2 = \hbar / m\omega$. Используя (П.9.2), получаем среднее квадратичное смещение

$$\overline{x^2} = \sum_n x_{n,n}^2 w_n = x_0^2 (1 - e^{-a}) \sum_{n=0}^{\infty} (n + 1/2) e^{-an}. \quad (\Pi.9.6)$$

Вычисляем суммы

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-an} = \frac{1}{1 - e^{-a}}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-an} = -\frac{d}{da} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-an} = \frac{e^{-a}}{(1 - e^{-a})^2},$$

находим

$$\overline{x^{2}}(T) = \frac{x_{0}^{2}}{2} \frac{1 + e^{-a}}{1 - e^{-a}} = \frac{x_{0}^{2}}{2} \operatorname{cth} \frac{T_{0}}{2T} = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}.$$
 (II.9.7)

График функции показан на $cth(T_0/2T)$ рис. 3.9. При высокой температуре $T >> T_0$ из (П.9.7) получаем $\overline{x^2}(T) = \frac{kT}{m\omega^2}$. При низкой температуре $\overline{x^2} = \frac{x_0^2}{2} = \frac{\hbar}{2m\omega}$. $Puc. 3.9. Функция <math>cth(T_0/2T)$

9.2. Идеальный газ состоит из двухатомных молекул, каждая из которых является пространственным ротатором с моментом инерции *J*. Найти статистическую сумму вращательного движения, внутреннюю энергию и теплоемкость при температуре *T*.

Оператор гамильтона пространственного ротатора $\hat{H} = \hat{L}^2 / 2J$ имеет собственные значения

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2J} = l(l+1) kT_0,$$

где l = 0, 1, 2, ... – орбитальное квантовое число. Введена эффективная температура вращения

$$T_0 \equiv \hbar^2 / (2kJ) \, .$$

Например: $T_0(H_2) = 222 \text{ K}$, $T_0(N_2) = 136 \text{ K}$, $T_0(O_2) = 138,7 \text{ K}$. Вне магнитного поля энергия не зависит от проекции орбитального момента, поэтому для определенного l кратность вырождения $g_l = 2l + 1$. Используя (3.29), находим статистическую сумму вращательного движения молекулы

$$Z_{1,\text{вращ}} = \tau \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-l(l+1)\frac{T_0}{T}\right], \quad (\Pi.9.8)$$

где $\tau = 1$ для молекулы из разных атомов; $\tau = 1/2$ для одинаковых атомов, поскольку их перестановка не меняет физического состояния и такое состояние учитывается однократно. Среднюю энергию молекулы получаем из (3.27) и (П.9.8)

$$\overline{\varepsilon}_{\text{вращ}} = \frac{kT^2}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial T} = \tau \frac{kT_0}{Z_1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (l^2+l) \exp\left[-(l^2+l)\frac{T_0}{T}\right]. \quad (\Pi.9.9)$$

При высокой температуре $T >> T_0$ расстояния между энергетическими уровнями малы по сравнению с тепловой энергией, поэтому суммирование заменяется интегрированием. Из (П.9.8) находим

$$Z_{1,\text{вращ}} = \tau \int_{0}^{\infty} \exp\left[-l(l+1)\frac{T_{0}}{T}\right](2l+1) \, dl =$$
$$= \tau \int_{0}^{\infty} \exp\left[-(l^{2}+l)\frac{T_{0}}{T}\right] d(l^{2}+l) \, ,$$

тогда

$$Z_{1,\text{вращ}} = \tau T / T_0. \qquad (\Pi.9.10)$$

Средняя энергия

$$\overline{\varepsilon}_{\text{вращ}} = kT^2 \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial T} = kT$$

согласуется с (П.3.12) классической теории.

При низкой температуре $T \ll T_0$ в суммах (П.9.8) и (П.9.9) наиболее существенны первые слагаемые, тогда

$$Z_{1,\text{вращ}} = \tau \left(1 + 3 e^{-2T_0/T}\right), \quad \overline{\varepsilon}_{\text{вращ}} = 6 kT_0 e^{-2T_0/T},$$
$$C_{\text{вращ}} = \frac{\partial \overline{\varepsilon}_{\text{вращ}}}{\partial T} = 12k \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-2T_0/T}. \quad (\Pi.9.11)$$

При $T \to 0$ теплоемкость стремится к нулю согласно третьему началу термодинамики.

9.3. Для двухуровневой системы с энергиями ε_1 и ε_2 и кратностями вырождения g_1 и g_2 найти статистическую сумму, среднюю энергию частицы и относительную вероятность состояний при температуре *T*.

Из (3.29) получаем статистическую сумму частицы

$$Z_{1,\text{BHypp}} = g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} =$$
$$= g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} \left(1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-T_0/T} \right), \qquad (\Pi.9.12)$$

где $T_0 \equiv \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k}$ – эффективная температура. Например, для F_2 : $g_1 = 4$, $g_2 = 2$, $T_0 = 582,7$ К. Из (3.27) находим среднюю энергию

$$\overline{\varepsilon} = \frac{kT^2}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial T} = \varepsilon_1 + g_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{g_1 e^{T_0/T} + g_2}.$$
 (II.9.13)

При $T \ll T_0$ получаем $\overline{\epsilon} \to \epsilon_1$, поскольку мала вероятность возбужденного состояния. При $T >> T_0$ находим $\overline{\epsilon} = \frac{g_1 \epsilon_1 + g_2 \epsilon_2}{g_1 + g_2}$.

Вероятность нахождения на уровне n = 1, 2 получаем из (3.25). Относительная вероятность

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-T_0/T} . \tag{\Pi.9.14}$$

При $T >> T_0$ вероятности уровней $w_2 / w_1 = g_2 / g_1$ пропорциональны их кратностям вырождения.

9.4. Найти соотношение между равновесными концентрациями атомарного и молекулярного водорода при $T \sim 500$ К. Для молекулы водорода энергия диссоциации $\varepsilon_D = 4,47$ эВ, момент инерции $J = 4,7 \cdot 10^{-48}$ кг·м², частота основных колебаний $\omega = 8,28 \cdot 10^{14}$ с⁻¹.

Условие термодинамического равновесия (2.155) при распаде/образовании молекулы имеет вид $2\mu(H) = \mu(H_2)$. Химический потенциал находим из (2.157)

$$\mu(i) = -kT \ln \frac{(Z_1)_i}{N_i},$$

где $i = H, H_2$. Статистическую сумму для атомарного водорода получаем из (3.31) и (3.34)

$$(Z_1)_{\rm H} = (Z_{1,\text{пост}} Z_{1,\text{внутр}})_{\rm H} = \frac{2V}{h^3} (2\pi m_{\rm H} kT)^{3/2},$$

где $Z_{1,\text{внутр}} = 2$ учитывает две проекции ядерного спина и связанную с ними энергию $\varepsilon \ll kT$. В результате

$$\mu(H) = -kT \ln \left[\frac{2}{h^3 n_{\rm H}} (2\pi m_{\rm H} kT)^{3/2} \right],$$

где $n_{\rm H} = N_{\rm H} / V$ – концентрация; $m_{\rm H}$ – масса атома водорода.

Для молекулярного водорода выполняется $kT << \hbar\omega$, колебания «заморожены», энергия нулевых колебаний учтена в энергии диссоциации, тогда

$$(Z_1)_{\text{H}_2} = (Z_{1,\text{пост}} \ Z_{1,\text{вращ}} \ Z_{1,\text{внутр}})_{\text{H}_2},$$

где $(Z_{1,\text{пост}})_{\text{H}_2} = \frac{V}{h^3} (4\pi m_{\text{H}} kT)^{3/2}$. С учетом $T >> T_0(\text{H}_2) = \frac{\hbar^2}{2kJ} = 222 \text{ K}$ и $\tau = 1/2$, из (П.9.10) находим

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{T}{2T_0} = \frac{4\pi^2 J k T}{h^2} \,.$$

Учитывая кратность вырождения ядерных спинов 4 и энергию основного состояния молекулы $-\varepsilon_D$, из (3.25) получаем

$$Z_{1,\text{внутр}} = 4e^{\varepsilon_D/kT} \,.$$

В результате

$$\mu(H_2) = -kT \ln\left[\frac{16\pi^2 JkT}{h^5 n_{H_2}} (4\pi m_H kT)^{3/2}\right] - \varepsilon_D.$$

Из условия термодинамического равновесия $2\mu(H) = \mu(H_2)$ получаем соотношение между концентрациями

$$(n_{\rm H})^2 = \frac{m_{\rm H}^{3/2}}{4\,hJ} \sqrt{\frac{kT}{\pi}} \, e^{-\varepsilon_D/kT} n_{\rm H_2} \approx 7 \cdot 10^{-20} n_{\rm H_2} \,, \qquad (\Pi.9.15)$$

где концентрации измеряются в см⁻³. Результат объясняется тем, что молекула образуется при встрече двух атомов, поэтому $n_{\rm H_2} \sim (n_{\rm H})^2$. Множитель $e^{-\varepsilon_D/kT}$ пропорционален вероятности туннельного перехода, вызывающего распад молекулы, и согласуется с законом Аррениуса, рассмотренным в примере 5.7.

9.5. Газ из *N* независимых частиц со спином S = 1/2 и с магнитным моментом \mathbf{p}_M занимает объем *V* при температуре *T* и находится в магнитном поле **B**. Найти намагниченность системы и критическую температуру спонтанной намагниченности. Рассмотреть способ магнитного охлаждения.

Проекции спина и магнитного момента ε_2 частицы на направление магнитного поля квантуются. Взаимодействие с магнитным полем $\varepsilon = -\mathbf{p}_M \cdot \mathbf{B}$ расщепляет исходный уровень ε_1 энергии и создает уровни $\varepsilon_1 = -p_M B$ и $\varepsilon_2 = p_M B$, показанные на рис. 3.10.



Рис. 3.10. Энергии магнитных моментов

Тепловая энергия kT хаотически разбрасывает направления магнитного момента частиц, конкурируя с упорядочивающей энергией магнитного поля $p_M B$. Для получения равновесной намагниченности используем каноническое распределение частицы по состояниям.

Вырождение отсутствует, $g_n = 1$. Из (3.29) находим статистическую сумму частицы

$$Z_1 = e^a + e^{-a}, \tag{\Pi.9.16}$$

где $a = p_M B / kT$ – относительная магнитная энергия. Используем вероятности состояний (3.28)

$$w_1 = \frac{1}{Z_1} e^a$$
, $w_2 = \frac{1}{Z_1} e^{-a}$,

получаем среднюю проекцию магнитного момента частицы

$$\overline{p}_M = p_M (w_1 - w_2) = p_M \frac{e^a - e^{-a}}{e^a + e^{-a}} = p_M \text{ th} \frac{p_M B}{kT} \qquad (\Pi.9.17)$$

и среднюю энергию

$$\overline{\varepsilon} = \varepsilon_1 w_1 + \varepsilon_2 w_2 = -p_M B \frac{e^a - e^{-a}}{e^a + e^{-a}} = -\overline{p}_M B. \qquad (\Pi.9.18)$$

Функция $\overline{p}_M(B)$ показана на рис. 3.11.



Рис. 3.11. Средний магнитный момент частицы

В сильном поле $p_M B >> kT$, a >> 1, th $a \approx 1$, из (П.9.17) находим $\overline{p}_M \approx p_M$, магнитные моменты всех частиц направлены по полю, возникает насыщение намагниченности.

В слабом поле $p_M B \ll kT$, th $a \approx a$, для магнитного момента системы N частиц получаем

$$P_M = \overline{p}_M N \cong \frac{p_M^2 N}{kT} B > 0. \qquad (\Pi.9.19)$$

Следовательно, система частиц со спиновым магнитным моментом проявляет парамагнитные свойства – установил В. Паули в 1926 г. Результат

$$\overline{\varepsilon} = -\overline{p}_M \ B < 0, \quad \overline{p}_M > 0,$$

является следствием того, что вероятность основного состояния больше вероятности возбужденного состояния $w_1 > w_2$.

В классическом пределе из (П.9.17) при $T \to \infty$ получаем $\overline{p}_M \to 0$, что соответствует теореме Бора–Ван-Лёвен – классическая система не проявляет магнитных свойств.

Магнитный момент единицы объема, т. е. намагниченность системы согласно (П.9.17) равна

$$M = \frac{N}{V} \overline{p}_M = n \, p_M \, \text{th} \frac{p_M B}{kT}, \qquad (\Pi.9.20)$$

где n = N / V – концентрация частиц.

Магнитная восприимчивость определяется в виде $\chi_M \equiv \frac{\partial M}{\partial B}\Big|_{B=0}$.

С учетом (th x)' = ch⁻² x, ch 0 = 1 из (П.9.20) получаем

$$\chi_M = n \frac{p_M^2}{kT} > 0. \tag{\Pi.9.21}$$

Магнитная восприимчивость увеличивается при понижении температуры и при увеличении концентрации частиц.

Формула (П.9.21) не применима к электронному газу металла. Согласно принципу Паули на каждом уровне энергии может находиться не более двух электронов с противоположными проекциями спина и магнитного момента. При $T \rightarrow 0$ все уровни энергии заполнены до уровня Ферми, уровни выше свободны, и внешнее магнитное поле не меняет магнитного состояния. При T > 0 уровни заполнены частично в полосе шириной $\sim kT$ около уровня химического потенциала μ . Только эти электроны числом $\sim nkT/\mu$ в единице объема, где n – концентрация электронов металла, реагируют на внешнее магнитное поле.

С учетом $\overline{p}_M \cong \frac{p_M^2}{kT} B$ получаем намагниченность $M \sim n \frac{p_M^2}{\mu} B$ и восприимчивость $\chi_M \sim n p_M^2 / \mu$, не зависящую от температуры и гораздо меньшую (П.9.21) с учетом $\mu >> kT$.

Магнитное охлаждение. Если поле изменяется адиабатически, т. е. настолько быстро, что теплообмена с окружающей средой не происходит, то сохраняются заселенность уровней и средняя проекция магнитного момента (П.9.17). Это приводит к изменению температуры магнетика

$$T_2 / T_1 = B_2 / B_1. \tag{\Pi.9.22}$$

Адиабатическое уменьшение магнитного поля охлаждает систему. Причина в том, что ослабление поля увеличивает среднюю магнитную энергию частицы (П.9.18) $\overline{\epsilon} = -\overline{p}_M B$. Поскольку теплообмен с окружением не происходит, тепловая энергия системы оттягивается к магнитным моментам и тепловое движение ослабевает. Метод магнитного охлаждения на основе парамагнитных солей (сульфат гадолиния, хромокалиевые квасцы) предложили П. Дебай и У. Джиок в 1926 г. Метод применяется для получения температур в интервале $(0, 3... 5 \cdot 10^{-3})$ К. При меньшей температуре становится существенным взаимодействие магнитных моментов, они становятся зависимыми и выстраиваются параллельно друг другу. Ослабление магнитного поля не приводит к нарушению их порядка и к переводу тепловой энергии от системы к магнитным моментам.

Для охлаждения используют также сплавы Mn, Fe, Ge и P. У ионов Fe, Cr, Gd электронные оболочки заполнены не до конца, и ионы имеют ненулевой спин. Вокруг ионов располагаются немагнитные атомы, и спины ионов ориентированы хаотически. Внешнее магнитное поле, превышающее несколько десятых тесла, намагничивает парамагнетик. Выключение поля приводит к потере спиновой упорядоченности путем изъятия части тепловой энергии у системы, и она охлаждается.

Самопроизвольная намагниченность. У намагниченной системы магнитные моменты выстроены параллельно и создают магнитное поле $B' = \beta M = \beta n \, \overline{p}_M$. Система может увеличивать это поле самопроизвольно. Борис Львович Розинг в 1892 г. и Пьер Вейсс в 1907 г. предложили в выражении для магнитного момента единицы объема (П.9.20) добавить собственное поле к внешнему намагничивающему полю $B \rightarrow B + B'$, тогда намагниченность системы

$$M = np_M \, \text{th}\left[\frac{p_M (B + \beta M)}{kT}\right]$$

При отсутствии внешнего поля B = 0 получаем для M нелинейное уравнение

$$M = np_M \, \mathrm{th}\left(\frac{\beta p_M M}{kT}\right).$$

Замена $\beta p_M M / kT = x$ дает

$$\frac{T}{T_0} x = \operatorname{th} x \,, \tag{\Pi.9.23}$$

где температура Кюри

$$T_0 = n\beta p_M^2 / k$$
. (П.9.24)

При x > 0 функция th x растет медленнее x, поэтому при температуре выше критической $T > T_0$ равенство (П.9.23) не выполняется. Остается лишь решение x = 0. Следовательно, **при достаточно высокой температуре спонтанная намагниченность отсутствует**.

При температуре ниже критической $T < T_0$ уравнение (П.9.23) имеет не равные нулю решения и система самопроизвольно намагничивается. Происходит фазовый переход второго рода: изменяется внутренняя симметрия системы, появляется ферромагнитное состояние в виде спонтанно намагниченных областей – доменов, или полей Вейсса. При малых *x* используем th $x \cong x - x^3/3$, и (П.9.23) получает вид $T/T_0 = 1 - x^2/3$, откуда $x = \sqrt{3(1 - T/T_0)}$. С учетом $M = \frac{kT}{\beta p_M} x$ находим спонтанную намагниченность

$$M = \frac{kT}{\beta p_M} \sqrt{3(1 - T/T_0)} . \tag{\Pi.9.25}$$

Максимум достигается при

$$T = \frac{2}{3}T_0 = \frac{2\beta p_M^2}{3k}n \,.$$

Сравнение (П.9.24) и (П.9.25) с экспериментом дает $\beta \sim 10^3$. Магнитное поле не может создать столь сильного взаимодействия магнитных моментов. Я. И. Френкель и независимо от него В. Гейзенберг показали в 1928 г., что электростатическое взаимодействие между электронами атомов сопровождается квантовым обменным взаимодействием, существенно превышающим магнитное взаимодействие, и этим объясняется спонтанная намагниченность ферромагнетика.

9.6. Показать, что орбитальное движение заряда в магнитном поле создает диамагнитный момент. Получить диамагнитную восприимчивость квантового электронного газа.

Магнитный момент электрона, связанный со спином, приводит к намагниченности вдоль внешнего магнитного поля, т. е. к парамагнетизму Паули электронного газа, как показано в примере 9.5. Кроме этого электронный газ проявляет диамагнетизм с намагниченностью против внешнего магнитного поля. Это происходит благодаря



Рис. 3.12. Электрон в магнитном поле

орбитальному движению электронов в магнитном поле. Явление описал Л.Д. Ландау в 1930 г.

На электрон, движущийся в плоскости перпендикулярной магнитному полю **B**, действует центростремительная сила Лоренца \mathbf{f}_{Λ} , как показано на рис. 3.12. Кольцевой электрический ток

I создает магнитный момент M, направленный против внешнего поля, что означает диамагнетизм – от греч. δια- – «расхождение». В результате орбитального движения электрона или дырки в магнитном поле создается диамагнетизм.

Для получения намагниченности при температуре T используем каноническое распределение. Электроны находятся на уровнях Ландау n = 0, 1, 2, ... с энергией и кратностью вырождения

$$\varepsilon_n = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad g_n = g = 2 \frac{S}{\Phi_1} B,$$

где $\omega_c = eB/m$ – циклотронная частота; $\Phi_1 = h/e$ – квант магнитного потока; *S* – площадь, перпендикулярная полю и доступная для движения зарядов. Из (3.24) получаем статистическую сумму частицы

$$Z_1 = g e^{-b/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-bn} = \frac{g}{e^{b/2} - e^{-b/2}} = \frac{S}{\Phi_1} \frac{B}{\sinh \frac{\mu_B B}{kT}},$$

где

$$b = \frac{\hbar \omega_c}{kT} = 2 \frac{\mu_{\rm B} B}{kT}; \quad \mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m} - \text{магнетон Бора.}$$

Используем свободную энергию (2.91) $F = -kT(N \ln Z_1 - \ln N!)$, получаем магнитный момент единицы объема

$$M = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial B} = nkT\frac{1}{Z_1}\frac{\partial Z_1}{\partial B},\qquad(\Pi.9.26)$$

где n = N / V – концентрация электронов. Подстановка Z_1 дает

$$M = nkT \left(\frac{1}{B} - \frac{\mu_{\rm B}}{kT} \operatorname{cth} \frac{\mu_{\rm B}B}{kT}\right). \tag{\Pi.9.27}$$

В слабом поле $\mu_B B \ll kT$ используем cth $\frac{\mu_B B}{kT} \cong \frac{kT}{\mu_B B} + \frac{\mu_B B}{3kT}$, получаем намагниченность

$$M = -\frac{\mu_{\rm B}^2 n}{3kT} B < 0,$$

и диамагнитную восприимчивость Ландау

$$\chi_D \equiv \frac{\partial M}{\partial B}\Big|_{B=0} = -\frac{\mu_B^2 n}{3kT} = -\left(\frac{\hbar e}{m}\right)^2 \frac{n}{12kT}.$$
 (II.9.28)

При $T \to \infty$ выполняется $\chi_D \to 0$, и магнитные свойства отсутствуют в соответствии с теоремой Бора–Ван-Лёвен. Сравнение (П.9.28) с парамагнитной восприимчивостью электронного газа в (П.9.21) показывает, что она в три раза превосходит диамагнитную восприимчивость и имеет противоположный знак.

Для электронного газа металла масса *m* в (П.9.28) является эффективной массой, при этом спиновый магнитный момент в (П.9.19) не зависит от эффективной массы. Принцип запрета Паули существенно понижает парамагнитную восприимчивость, как показано в пояснении к формуле (П.9.21). В результате металлы с малой эффективной массой электронов, например Bi, проявляют диамагнетизм.

Глава 4

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ ФЕРМИОНОВ И БОЗОНОВ

И зотермический идеальный газ микрочастиц находится в потенциальной яме. Частицы имеют дискретный энергетический спектр, обмениваются энергией с термостатом и друг с другом, переходят между уровнями энергии, число частиц в каждом энергетическом состоянии изменяется. Такая система описывается большим каноническим распределением, из которого получается среднее число частиц в одном состоянии.

Система микрочастиц одной природы в связи с их тождественностью имеет определенную симметрию при взаимной перестановке любых двух частиц. Вид симметрии зависит от спина частицы. Система частиц с полуцелым спином антисимметричная. Такие частицы называются фермионами и подчиняются принципу Паули: в одном состоянии, характеризуемым набором квантовых чисел, не может быть более одной частицы. Другая частица системы должна отличаться величиной хотя бы одного квантового числа. Среднее число частиц в одном состоянии описывается распределением Ферми-Дирака, которое получили Энрико Ферми в 1925 г. и Поль Дирак в 1926 г. Система частиц с целым спином симметрична при перестановке частиц и не имеет ограничения на число частиц в одном состоянии. Такие частицы называются бозонами и описываются распределением **Бозе–Эйнштейна**. Распределение для фотонов со спином S = 1 получил Шатьендранат Бозе в 1924 г. Обобщение на частицы с произвольным целым спином и с не равной нулю массой дал Альберт Эйнштейн в 1925 г. Элементарные частицы фермионы и бозоны выполняют в природе разные функции. Фермионы в виде электронов, нуклонов, кварков образуют материю, из которой состоят тела. Бозоны в виде фотонов, фононов, глюонов, W^{\pm} и Z^{0} -бозонов в виртуальном состоянии являются переносчиками взаимодействий между частицами материи. Составные частицы материи – атомы и молекулы могут быть фермионами или бозонами.

4.1. Большое каноническое распределение квантовой системы

Все частицы идеального газа имеют одинаковый спектр энергии. Частное распределение частиц по энергетическим состояниям образует состояние системы i. Состояние частицы k определяется энергетическим уровнем, на котором она находится. Получим среднее число частиц в состоянии k.

Состояние *і* многоуровневой системы. Частица стационарной квантовой системы имеет уровни энергии $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_k, ...$ Частное заполнение этих уровней частицами образует состояние системы $i \equiv (n_0, n_1, n_2, ..., n_k, ...)$, где n_k – число частиц на уровне ε_k . Полная энергия и число частиц в состоянии *i*

$$E_i = \sum_k \varepsilon_k \ n_k \ , \quad N_i = \sum_k n_k \ . \tag{4.1}$$

Вероятность состояния i. Изотермическая система с постоянным объемом, обменивающаяся энергией и частицами с термостатом, описывается большим каноническим распределением. Вероятность состояния классической системы с числом частиц N и энергией E получаем из (2.196):

$$W(E,N) = \frac{1}{Z_{\rm E}} e^{(\mu N - E)/kT}$$

Для квантовой системы распределение аналогичное согласно принципу соответствия, тогда вероятность состояния *i*

$$W_i(E_i, N_i) = \frac{1}{Z_{\rm b}} \exp\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right),\tag{4.2}$$

где µ – химический потенциал равновесной системы; Z_Б – статистическая сумма большого канонического распределения. Подстановка (4.1) в (4.2) дает

$$W_{i} = \frac{1}{Z_{\rm b}} \exp\left[\sum_{k} \frac{(\mu - \varepsilon_{k}) n_{k}}{kT}\right] = \frac{1}{Z_{\rm b}} \prod_{k} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_{k}) n_{k}}{kT}\right].$$
(4.3)

Распределения частиц по уровням энергии. Статистически независимые уровни энергии рассматриваем как подсистемы. По теореме умножения вероятностей независимых событий вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояний ее независимых подсистем

$$W_i = \prod_k W(n_k) \,,$$

где $W(n_k)$ – вероятность нахождения n_k частиц на уровне k. Сравниваем с (4.3) и получаем

$$W(n_k) = \frac{1}{Z_L} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_k)n_k}{kT}\right],$$
(4.4)

$$Z_{\rm E} = \prod_k Z_L(\varepsilon_k) \,. \tag{4.5}$$

Учтено, что для равновесной системы химический потенциал у всех подсистем одинаковый.

Ω-потенциал системы получаем из (2.184) $\Omega = -kT \ln Z_{\rm b}$. С учетом (4.5) находим

$$\Omega = -kT \sum_{k} \ln Z_L(\varepsilon_k) \,. \tag{4.6}$$

Статистическая сумма $Z_L(\varepsilon_k)$ уровня с энергией ε_k находится из нормировки вероятности

$$\sum_{n_k} W(n_k) = 1.$$

Подстановка (4.4) дает

$$Z_L(\varepsilon_k) = \sum_{n_k} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_k)n_k}{kT}\right].$$
(4.7)

Для системы в макроскопическом объеме спектр энергии квазинепрерывный. В (4.4) и (4.7) заменяем $\varepsilon_k \to \varepsilon$ и получаем вероятность нахождения *n* частиц в состоянии с энергией ε и статистическую сумму

$$W(n) = \frac{1}{Z_L} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)n}{kT}\right],$$
(4.8)

$$Z_L(\varepsilon) = \sum_n \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)n}{kT}\right].$$
(4.9)

Среднее число частиц в состоянии с энергией є без учета вырождения по спину, которое учитывается плотностью состояний, следует из определения среднего и (4.8)

$$\overline{n}(\varepsilon) = \sum_{n} n W(n) = \frac{1}{Z_L} \sum_{n} n \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)n}{kT}\right].$$
(4.10)

Результат выражается через статистическую сумму (4.9)

$$\overline{n} = \frac{kT}{Z_L} \frac{\partial Z_L}{\partial \mu} = kT \frac{\partial \ln Z_L}{\partial \mu}.$$
(4.11)

4.2. Распределение фермионов

Среднее число фермионов в одном состоянии. По принципу Паули в одном состоянии может быть не более одного фермиона, тогда n = 0, 1. Из (4.9) и (4.10) находим

$$Z_L(\varepsilon) = \sum_{n=0,1} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)n}{kT}\right] = 1 + e^{(\mu - \varepsilon)/kT},$$
$$\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{Z_L} \sum_{n=0,1} n \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)n}{kT}\right] = \frac{1}{Z_L} e^{(\mu - \varepsilon)/kT}.$$

Получаем распределение фермионов по состояниям, т. е. среднее число фермионов в состоянии с энергией $\varepsilon \ge 0$ при температуре *T*

$$\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}.$$
(4.12)

Поскольку $0 \le \overline{n}(\varepsilon) \le 1$, то $\overline{n}(\varepsilon)$ – вероятность заполненного состояния, или степень заполнения. Вероятность незаполненного состояния, или дырки:

$$\overline{n}_h(\varepsilon) = 1 - \overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon)/kT} + 1}.$$
(4.13)

Сравнение распределений (4.12) и (4.13) показывает, что химические потенциалы фермионов и дырок противоположны по знаку.

Функция распределения. При низкой температуре

$$\mu(T \to 0) \equiv \mu_0 \, ,$$

$$e^{(\varepsilon-\mu_0)/kT}\Big|_{T\to 0} = \begin{cases} 0, \ \varepsilon < \mu_0, \\ 1, \ \varepsilon = \mu_0, \\ \infty, \ \varepsilon > \mu_0, \end{cases} \quad \overline{n}(\varepsilon)\Big|_{T\to 0} = \begin{cases} 1, \ \varepsilon < \mu_0, \\ 1/2, \ \varepsilon = \mu_0, \\ 0, \ \varepsilon > \mu_0, \end{cases}$$

тогда

$$\overline{n}(\varepsilon)\Big|_{T \to 0} = \mathrm{H}(\mu_0 - \varepsilon),$$

$$\frac{d\overline{n}(\varepsilon)}{d\varepsilon}\Big|_{T \to 0} = -\delta(\varepsilon - \mu_0), \qquad (4.14)$$

где H – функция Хевисайда; δ – дельта-функция. Функция распределения при $T \rightarrow 0$ показана на рис. 4.1, *а*.



Рис. 4.1. Распределение фермионов по состояниям (*a*) и по уровням энергии (б) при $T \rightarrow 0$

По принципу Паули в одном состоянии может быть не более одного фермиона. С учетом плотности состояний на одном уровне энергии может быть не более двух фермионов с противоположными проекциями спина. Попав в систему, фермион занимает свободное состояние с наименьшей энергией. Согласно (4.14), при $T \rightarrow 0$ состояния

с энергией $\varepsilon < \mu_0$ заполнены, с $\varepsilon > \mu_0$ свободны. При добавлении фермиона в систему он занимает свободное состояние вблизи уровня μ_0 , как показано на рис. 4.1, δ , и энергия системы увеличивается на μ_0 . Химический потенциал равен средней энергии частицы, добавляемой в систему, следовательно, μ_0 – химический потенциал газа, и он возрастает с ростом числа частиц. **Химический потенциал фермионного** газа μ_0 при $T \rightarrow 0$ равен энергии самого высокого заполненного уровня, называемого уровнем Ферми $\mu_0 = \varepsilon_F$, где ε_F – энергия Ферми. Химический потенциал $\mu = \mu(T, n, m, s)$ зависит от температуры *T*, концентрации фермионов n = N/V, массы частицы *m* и спина *s*.

При любой температуре согласно (4.12) выполняется

$$\overline{n}(\mu) = 1/2. \tag{4.15}$$

Химический потенциал равновесного газа фермионов равен энергии состояния со степенью заполнения 1/2. При *T* > 0 тепловое дви-





жение перебрасывает частицы через уровень Ферми и они занимают уровни с большей энергией, освобождая уровни с меньшей энергией. График распределения при T > 0 показан сплошной линией на рис. 4.2.

Плотность состояний трехмерного свободного газа увеличивается с ростом энергии $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$. Поэтому ширина по-

лосы энергии ниже μ_0 , которую освобождают частицы, перебрасываемые тепловым движением, больше ширины полосы, которую они занимают выше μ_0 . В результате средняя энергия перебрасываемых частиц, т. е. химический потенциал, с увеличением температуры медленно уменьшается $\mu(T) < \mu_0$.

Размер переходной области функции $\overline{n}(\varepsilon)$ оцениваем, используя производную по энергии

$$\frac{d\overline{n}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = -\frac{1}{kT} \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{\left[e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1\right]^2} = -\frac{1}{kT} \overline{n}(\varepsilon) \left[1-\overline{n}(\varepsilon)\right].$$
(4.16)

При $\varepsilon = \mu$ находим

$$\frac{d\overline{n}(\varepsilon)}{d\varepsilon}\Big|_{\varepsilon=\mu} = -\frac{1}{4kT} \equiv -\operatorname{tg}\varphi.$$

Ширина переходной области, равная $| \operatorname{ctg} \varphi | = 4kT$, увеличивается с ростом температуры. При $T \to 0$ ширина переходной области стремится к нулю, и функция $\overline{n}(\varepsilon)$ становится прямоугольной.

С увеличением энергии при $\varepsilon >> \mu + kT$ из (4.12) получаем $\overline{n}(\varepsilon) \sim e^{-(\varepsilon - \mu)/kT}$, и степень заполнения уровней экспоненциально убывает.

4.3. Распределение бозонов

Среднее число бозонов в одном состоянии. Для бозонов допустимо любое число частиц в одном состоянии $n = 0, 1, 2, ..., \infty$. Из (4.9) получаем

$$Z_L(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \right]^n.$$

Сумма является геометрической прогрессией и сходится, если $e^{(\mu-\epsilon)/kT} < 1$, тогда $\mu \le \epsilon$. Учитывая $\epsilon \ge 0$, получаем, что химический потенциал бозонов не может быть положительным,

$$\mu \le 0. \tag{4.17}$$

Суммируем геометрическую прогрессию и находим статистическую сумму

$$Z_L(\varepsilon) = \left[1 - e^{(\mu - \varepsilon)/kT}\right]^{-1}$$

Подстановка в (4.11) $\overline{n} = kT \partial \ln Z_L / \partial \mu$ дает распределение бозонов по состояниям, т. е. среднее число бозонов в состоянии с энергией $\varepsilon \ge 0$ при температуре T

$$\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1}.$$
(4.18)

Условие $\mu \leq 0$ обеспечивает $\overline{n}(\varepsilon) \geq 0$ при любой энергии и температуре. С ростом температуры химический потенциал бозонов медленно уменьшается, а его модуль увеличивается. При $\varepsilon \rightarrow 0$ находим

$$\overline{n}(0) = \left(e^{|\mu|/kT} - 1\right)^{-1} \equiv B.$$
(4.19)



Рис. 4.3. Распределение бозонов по состояниям

зано на рис. 4.3. Заселенность $0 < \varepsilon < 0, 7kT + \mu$ велика: $\overline{n} >> 1$.

Чем больше $|\mu|$, тем меньше *B*. В нефизической области при $\varepsilon \to \mu < 0$ из (4.18) получаем $\overline{n}(\varepsilon \to \mu) \to \infty$. В состояниях с энергией $\varepsilon >> \mu + kT$ из (4.18) следует $\overline{n}(\varepsilon) \sim e^{-(\varepsilon - \mu)/kT}$, заселенность состояний экспоненциально убывает с увеличением энергии. Распределение (4.18) для температур *T* и *T*₁ < *T* покасостояний с малой энергией

4.4. Распределения в квантовых и классических системах

Распределение Максвелла–Больцмана по состояниям (2.163) имеет вид

$$\overline{n}_{\rm M}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu_{\rm M})/kT}}.$$
(4.20)

Как показано в разделе 2.15, для классического газа $\mu_M < 0$, что соответствует бозонам. Распределение бозонов (4.18) переходит в распределение (4.20) при выполнении

$$e^{(\varepsilon-\mu)/kT} >> 1. \tag{4.21}$$

Из (4.20) и (4.21) получаем $\overline{n}_{M}(\varepsilon) \ll 1$, тогда активность (2.159) и химический потенциал классического распределения ограничены условиями

$$A = e^{\mu_M/\kappa I} = \overline{n}_M(0) <<1, \quad \mu_M < 0, \quad |\mu_M| >> kT.$$
(4.22)

Объединенное распределение по состояниям имеет вид

$$\overline{n}_{\rho}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu_{\rho})/kT} + \rho},$$
(4.23)

где $\rho = 1$ для фермионов; $\rho = -1$ для бозонов; $\rho = 0$ для классических частиц. Графики распределений и химические потенциалы показаны на рис. 4.4.



Рис. 4.4. Распределения: Максвелла–Больцмана (М), Бозе–Эйнштейна (В), Ферми–Дирака (F)

Площади под кривыми ферми- и бозе-распределений на рис. 4.4 равны

$$\int_{0}^{\infty} \overline{n}_{\rho}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{0}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu_{\rho})/kT} + \rho} = \rho kT \ln\left(1 + \rho e^{\mu_{\rho}/kT}\right), \quad \rho = \pm 1,$$
$$\int_{\mu_{\rm F}}^{\infty} \overline{n}_{\rm F}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\mu_{\rm F}}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu_{\rm F})/kT} + 1} = kT \ln 2 \cong 0, 7kT.$$

При интегрировании использована замена $e^{-(\epsilon-\mu_{\rho})/kT} = z$. Для классических частиц

$$\int_{0}^{\infty} \overline{n}_{\mathrm{M}}(\varepsilon) d\varepsilon = kT e^{\mu_{\mathrm{M}}/kT}, \qquad \int_{\mu_{\mathrm{M}}}^{\infty} \overline{n}_{\mathrm{M}}(\varepsilon) d\varepsilon = kT.$$

Для систем с эквидистантным спектром площадь под кривой в интервале $0 \le \varepsilon < \infty$ каждого из распределений пропорциональна числу частиц газа.

Химический потенциал μ_{ρ} является параметром функции распределения. Если частицы имеют сохраняющийся заряд – электрический, барионный, лептонный, то в изолированной системе число частиц сохраняется, и химический потенциал определяется из условия нормировки распределения на число частиц системы. Для газа в макроскопическом объеме расстояние между уровнями энергии частицы считаем гораздо меньшими тепловой энергии, тогда спектр квазинепрерывный. Число частиц (3.3) в интервале энергии ($\epsilon, \epsilon + d\epsilon$)

$$dN(\varepsilon) = \overline{n}_{0}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \qquad (4.24)$$

интегрируем и для объединенного распределения (4.23) получаем число частиц системы

$$N = nV = \int_{0}^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu_{\rho})/kT} + \rho},$$
(4.25)

где $g(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний частицы в объеме газа *V*; *n* – концентрация частиц. Вычисляем интеграл и находим химический потенциал, зависящий от рода газа, температуры и параметров плотности состояний.

Тепловые флуктуации числа частиц. Частицы, активированные тепловым движением, меняют свое состояние и уровень энергии. Степень активированности частиц в состоянии с энергией є для распределения (4.23) описывается дисперсией числа частиц $D_{\rho}(\varepsilon)$ и их флуктуацией $\delta n_{\rho}(\varepsilon) = \sqrt{D_{\rho}(\varepsilon)}$. Из (П.7.3) с учетом $\partial \overline{n} / \partial \mu = -\partial \overline{n} / \partial \varepsilon$ получаем

$$D_{\rho}(\varepsilon) = -kT \frac{d\overline{n}_{\rho}}{d\varepsilon} = \frac{e^{(\varepsilon - \mu_{\rho})/kT}}{\left[e^{(\varepsilon - \mu_{\rho})/kT} + \rho\right]^2} = \overline{n}_{\rho}(\varepsilon) \left[1 - \rho \,\overline{n}_{\rho}(\varepsilon)\right].$$
(4.26)

Для фермионов $\rho = 1$ и флуктуация числа частиц

$$\delta n(\varepsilon) = \sqrt{\overline{n}(\varepsilon)[1 - \overline{n}(\varepsilon)]} . \qquad (4.27)$$

Число частиц, меняющих свое состояние, максимально на уровне химического потенциала, где флуктуация при любой температуре равна степени заполнения уровня $\delta n(\mu) = \overline{n}(\mu) = 0,5$. При $\overline{n} = 0$ и $\overline{n} = 1$ получаем $\delta n = 0$. Зависимость флуктуации от энергии показана пунктиром на рис. 4.5. Частицы активированы в интервале энергий шириной ~4kT около уровня химического потенциала. Флуктуация фермионов достигает максимума на уровне химического потенциала и невелика. Ограни-



Рис. 4.5. Флуктуация числа фермионов

ченность флуктуации вызвана корреляцией между фермионами, обусловленной принципом Паули. Он запрещает перекрытие волновых пакетов частиц в одинаковых состояниях, что приводит к взаимному «отталкиванию» и уменьшает флуктуацию числа частиц.

Для бозонов $\rho = -1$, дисперсия и флуктуация числа частиц

$$D(\varepsilon) = \overline{n}(\varepsilon) + [\overline{n}(\varepsilon)]^2,$$

$$\delta n(\varepsilon) = \sqrt{\overline{n}(\varepsilon)[1 + \overline{n}(\varepsilon)]}.$$
 (4.28)

При малой энергии ε < 0,7kT + μ заселенность состояний велика $\overline{n} >> 1$, дисперсия $D(\varepsilon) \cong [\overline{n}(\varepsilon)]^2$ и флуктуация $\delta n(\varepsilon) \cong \overline{n}(\varepsilon)$ достигают больших значений. Это объясняется взаимной интерференцией волновых пакетов, представляющих отдельные частицы и следующих в случайной последовательности. При интерференции двух волн с равными амплитудами наибольшая амплитуда удваивается, а интенсивность волны и плотность вероятности увеличиваются в четыре раза. Наименьшая амплитуда и плотность вероятности равны нулю. В результате дисперсия числа частиц увеличивается. Интерференцией объясняется взаимное «притяжение» бозонов, следующее из примера 10.6. Следовательно, при тепловом равновесии бозоны перемещаются группами. При регистрации теплового излучения фотодетектором наблюдается эффект Брауна-Твисса – фотонные пары с меньшим временным интервалом регистрируются чаще, чем пары с большим интервалом. Корреляция бозонов приводит к тому, что вероятность найти два тождественных бозона в близких квантовых состояниях выше, чем если бы это были нетождественные частицы. Согласно примеру 1.2 дисперсия аддитивна, если обусловлена независимыми причинами. Дисперсия бозонов (4.28) содержит слагаемые \overline{n} и \overline{n}^2 . Линейное слагаемое соответствует дисперсии классических частиц, для которых флуктуация является дробовым шумом, как показано в примере 1.6. Квадратичное слагаемое соответствует дисперсии интерферирующих волн, флуктуация является волновым шумом, который регистрируется в течение промежутков времени, меньших времени когерентности. Наличие двух вкладов в дисперсию фотонов обнаружил А. Эйнштейн в 1909 г. Он рассматривал это как корпускулярноволновой дуализм, т. е. совмещение волновых и корпускулярных свойств. При малой энергии, низкой частоте, большой длине волны заселенность состояний бозонами велика ($\overline{n} >> 1$), главный вклад в дисперсию вносит слагаемое \overline{n}^2 , и система проявляет волновые свойства. При большой энергии, большой частоте, малой длине волны заселенность мала ($\overline{n} << 1$), главный вклад вносит слагаемое \overline{n} , система прояв-

ляет корпускулярные свойства и ведет себя как множество частиц. Корпускулярно-волновой дуализм проявляет не только газ частиц, но и отдельная частица, оставаясь суперпозицией волны и частицы до момента срабатывания детектора, как показал эксперимент с фотонами (Experimental Realization of Wheeler's Delayed-Choice Gedanken Experiment / V. Jacques, et al // Science. – 2007. – Vol. 315. – P. 966).

Для классического идеального газа $\overline{n} \ll 1$, тогда $D \cong \overline{n} \ll 1$, что согласуется с (П.7.5) и с дисперсией для распределения Пуассона (1.37). Интерференционные эффекты «притяжения» и «отталкивания» в этом случае отсутствуют, флуктуация является дробовым шумом.

4.5. Электронный газ металла и полупроводника

Волновые функции валентных электронов соседних атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки металла, перекрываются. Межатомное взаимодействие приводит к расщеплению верхних уровней на множество подуровней. Каждый уровень создает зону с квазинепрерывным спектром. Валентная зона перекрывается с зоной проводимости, валентные электроны становятся электронами проводимости с концентрацией $n \sim (10^{22} - 10^{23})$ см⁻³ и хаотически перемещаются по кристаллу. Образуется идеальный газ квазичастиц с эффективной массой. Условия применимости классического распределения (4.22) нарушаются из-за высокой концентрации электронов, и такой газ называется вырожденным.

Собственная проводимость полупроводника возникает, если валентный электрон атома за счет тепловой энергии преодолевает потенциальный барьер, отделяющий валентную зону от зоны проводимости. Концентрация электронов проводимости при комнатной температуре невелика ($n < 10^{17}$ см⁻³), условия применимости классического распределения (4.22) выполняются, такой газ называется невырожденным.

Трехмерный газ электронов с законом дисперсии $\varepsilon = p^2 / 2m$ и $N_S = 2$ имеет плотность состояний (3.18)

$$g(\varepsilon) = aV\sqrt{\varepsilon}$$
, $a = 4\pi(2m)^{3/2}/h^3$.

Из (4.25) получаем

$$n = a \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + \rho}.$$
(4.29)

Из (4.29) с $\rho = 1$ находим химический потенциал электронного газа, который зависит от массы частицы *m*, от концентрации газа *n*, зависимость от температуры показана на рис. 4.6. Температурной границей между невырожденным и вырожденным состояниями электронного газа является критическая температура, определяемая условием

$$\mu(T_{\kappa n}) = 0$$



электронов

Невырожденный газ электронов описывается распределением Максвелла–Больцмана. Из (4.29) при $\rho = 0$ получаем

$$n = a \int_{0}^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} \sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon = a \, e^{\mu/kT} \int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon =$$
$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} a \, e^{\mu/kT} (kT)^{3/2} \,. \tag{4.30}$$

Интегрирование выполнено по формуле (2.132), учтено $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. Из (4.30) находим активность и химический потенциал:

$$A \equiv e^{\mu/kT} = \frac{2n}{\sqrt{\pi} a (kT)^{3/2}} = \frac{h^3 n}{2(2\pi m kT)^{3/2}},$$
 (4.31)

$$\mu(T,n) = -kT \ln\left[\frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n}\right].$$
(4.32)

Химический потенциал невырожденного трехмерного газа электронов отрицательный, уменьшается с повышением температуры и увеличивается с ростом концентрации частиц. Условие применимости классического распределения (4.22) $A \ll 1$ выполняется, если обеспечено хотя бы одно из условий: большая масса квазичастицы *m*, малая концентрация электронов *n*, высокая температура $T > T_{\rm kp}$.

Вырожденный газ электронов проявляет квантовые свойства и удовлетворяет

$$A = e^{\mu/kT} > 1, \quad \mu > kT, \quad T \le T_{\rm KD}.$$
 (4.33)

Ширина переходной области на рис. 4.2 мала по сравнению с энергией Ферми.

Критическая температура фермионов. Концентрация частиц не зависит от температуры. При критической температуре из (4.29) с $\delta = 1$, $\mu(T_{\text{KD}}) = 0$ получаем

$$n = a \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_{\rm KP}} + 1}.$$
Используем

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x^{n} dx}{e^{ax} + 1} = \frac{1 - 2^{-n}}{a^{n+1}} \Gamma(n+1) \,\zeta(n+1) \,, \tag{4.34}$$

где ζ – дзета-функция, вычисляем интеграл

$$(1-1/\sqrt{2}) \Gamma(3/2) \zeta(3/2) (kT_{\rm kp})^{3/2},$$

находим

$$T_{\rm \kappa p} \cong \frac{h^2}{2\pi km} \left(\frac{n}{1,51}\right)^{2/3} \cong 0,756 \frac{h^2}{2\pi km} n^{2/3}.$$
 (4.35)

Для установления физического смысла критической температуры сравниваем длину волны де Бройля с расстоянием между частицами. Наиболее вероятная скорость частицы (2.125) $V_{\rm B} = \sqrt{2kT/m}$ при критической температуре соответствует длине волны

$$\lambda_{\rm Kp} = \frac{h}{mV_{\rm B}} = \frac{h}{\sqrt{2mkT_{\rm Kp}}} \approx 2 n^{-1/3},$$

где учтено (4.35). Концентрацию частиц выражаем через среднее расстояние *d* между частицами $n \approx 1/d^3$, тогда $d \approx n^{-1/3}$, и получаем $\lambda_{\rm kp} \approx 2d$. При критической температуре длина волны де Бройля сравнима со средним расстоянием между частицами, их волновые функции перекрываются и интерферируют, проявляются квантовые свойства.

Газ фермионов в разных веществах может существенно различаться по своим свойствам.

Для вырожденного газа фермионов:

• длина волны де Бройля велика по сравнению с расстоянием между частицами $\lambda \ge d$;

• температура газа ниже или сравнима с критической температурой $T \leq T_{\rm KD}$;

• ширина переходной области распределения мала по сравнению с химическим потенциалом;

• тепловое движение активизирует малое число частиц, находящихся вблизи уровня Ферми.

Для невырожденного газа фермионов:

- длина волны де Бройля мала (λ << d);
- температура газа высокая $(T > T_{KD})$;

 ширина переходной области распределения велика и сопоставима с максимальной энергией фермионов;

- все частицы активизированы тепловым движением;
- наиболее вероятный импульс большой.

Для электронного газа металла $n \approx (1-18) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $m \approx 10^{-27} \text{ г}$. Из (4.34) находим $T_{\text{кр}} \approx (2-12) \cdot 10^4 \text{ K}$. При нормальной температуре получаем $T \ll T_{\text{кр}}$ и газ вырожден, доля активизированных электронов не превышает 1%. Это объясняет противоречие между классической теорией теплоемкости и экспериментом, показавшим, что электронный газ не дает вклада в теплоемкость металла.

Для собственного полупроводника $n < 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T_{\text{кр}} \le 10 \text{ K}$. При нормальной температуре $T >> T_{\text{кр}}$, газ не вырожден, выполняется распределение Максвелла–Больцмана.

Газ атомов фермионов, например гелия He_2^3 , из-за большой массы атома $m \approx 5500 \, m_{_{3Л}}$ остается невырожденным до очень низких температур.



Рис. 4.7. Распределение электронов по энергии

Распределение электронов по энергии. В единице объема трехмерного газа и в единичном интервале энергии около значения є находится число электронов

$$\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \overline{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) =$$
$$= a \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}. \qquad (4.36)$$

Графики распределения при $T \to 0$ и T > 0 показаны на рис. 4.7. При T > 0 протяженность области «размывания» ступеньки порядка kT. Площадь под кривой согласно (4.29) равна концентрации электронов.

$$\overline{n}(\varepsilon) = \mathbf{H}(\varepsilon_{\mathrm{F}} - \varepsilon), \quad dn(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon} \, \mathbf{H}(\varepsilon_{\mathrm{F}} - \varepsilon) \, d\varepsilon,$$
$$a = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2}, \quad \mu = \mu_0 = \varepsilon_{\mathrm{F}},$$

получаем концентрацию электронов

$$n = \int_{0}^{\infty} dn(\varepsilon) = a \int_{0}^{\varepsilon_{\rm F}} \sqrt{\varepsilon} \ d\varepsilon = \frac{2}{3} a \ \varepsilon_{\rm F}^{3/2}, \quad a = \frac{3n}{2\varepsilon_{\rm F}^{3/2}},$$

энергию Ферми

$$\varepsilon_{\rm F} = \mu_0 = \left(\frac{3n}{2a}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}n\right)^{2/3},$$
 (4.37)

плотность состояний в единице объема на уровне Ферми

$$g(\varepsilon_{\rm F}) = a\sqrt{\varepsilon_{\rm F}} = \frac{3n}{2\varepsilon_{\rm F}} = \frac{4m}{h^2} (3\pi^2 n)^{1/3}.$$
 (4.38)

Для типичного металла с постоянной решетки $d \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см находим концентрацию электронов, энергию Ферми и плотность состояний:

$$n \sim \frac{1}{d^3} \sim 10^{22} \,\mathrm{cm}^{-3}, \quad \varepsilon_{\mathrm{F}} \approx \frac{h^2}{8md^2} \approx 4 \,\mathrm{sB}, \quad \frac{g(\varepsilon_{\mathrm{F}})}{V} \sim 10^{22} \frac{1}{\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{sB}}.$$

Импульс Ферми равен наибольшему импульсу электрона в газе при абсолютном нуле температуры

$$p_{\rm F} = \sqrt{2m\,\varepsilon_{\rm F}} = \frac{h}{2} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \sim \frac{h}{2d}\,,\tag{4.39}$$

скорость Ферми

$$v_{\rm F} = \frac{p_{\rm F}}{m} \sim \frac{h}{2md} \sim 10^3 \,\frac{\rm KM}{\rm c}$$

Принцип Паули препятствует размещению частиц в области фазового пространства с малыми значениями импульса, которая уже занята

другими частицами, поэтому *p*_F увеличивается с ростом концентрации частиц.

Если бы принцип Паули не действовал, то для получения энергии Ферми потребовалась бы температура, называемая **температурой Ферми**:

$$T_{\rm F} = \frac{\varepsilon_{\rm F}}{k} = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{mk} n^{2/3}.$$
 (4.40)

Сравниваем ее с критической температурой вырождения (4.35) и получаем $T_{\rm F} \cong T_{\rm kp}$. Характеристики электронного газа металлов первой группы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Металл	$n, 10^{22} \mathrm{cm}^{-3}$	<i>m / m</i> ₀	ε _F , эВ	$T_{\rm F}, 10^4 {\rm K}$	$\lambda_F^{}$, Å
Na	2,5	1,0	3,24	3,77	6,6
Cs	0,91	0,98	1,58	1,83	9,25
Cu	8,45	0,99	7,00	8,12	4,4
Ag	5,85	1,01	5,48	6,36	3,8

Параметры электронного газа металлов

Поверхность Ферми является изоэнергетической поверхностью в пространстве квазиимпульса $\varepsilon(\mathbf{P}) = \varepsilon_{\mathbf{F}}$. Эта поверхность ограничивает область состояний, занятых электронами при $T \rightarrow 0$, от области, где нет электронов. Для свободного электронного газа поверхность Ферми является сферой с радиусом, равным импульсу Ферми (4.39). Приблизительно форму сферы имеет поверхность Ферми щелочных металлов Na, K, Rb, Cs, у которых достаточно велико расстояние от сферы Ферми до края первой зоны Бриллюэна. В общем случае поверхность Ферми в кристалле имеет многосвязную форму, вызванную дифракцией и интерференцией волны де Бройля в кристаллической решетке. Для металлов Na, Cu, Cs поверхность Ферми показана на рис. 4.8, где многогранник является границей зоны Бриллюэна. **Поверхность Ферми пересекает границу зоны Бриллюэна под прямым углом**. Действительно, поверхность Ферми описывается уравнением $\varepsilon(\mathbf{P}) = \varepsilon_{\mathbf{F}}$. На границе зоны групповая скорость электрона равна нулю: $\mathbf{v}_{rp} = d\epsilon(\mathbf{P}) / d\mathbf{P} = 0$. Геометрически это означает, что перемещение по поверхности зоны происходит перпендикулярно изоэнергетической поверхности, т. е. поверхности Ферми.



Puc. 4.8. Ферми-поверхность металлов: (a) – Na, (δ) – Cu, (e) – Cs

Внешнее электрическое поле **E** ускоряет электрон, он передвигается в импульсном пространстве, поверхность Ферми смещается. Рассеяние электрона на примесях и дефектах кристаллической решетки изменяет импульс. Электрон с максимальным импульсом перебрасывается в свободные ячейки импульсного пространства, находящиеся около поверхности Ферми. В результате **внешнее электрическое поле не изменяет радиуса сферы Ферми** $p_{\rm F}$, но сдвигает ее центр на Δp . Величину сдвига находим из второго закона Ньютона $\Delta p = F \Delta t = eE \tau$, где $\tau = l_{\rm F}/v_{\rm F}$ – время релаксации импульса; $l_{\rm F}$ – длина свободного пробега электрона на уровне Ферми, движущегося со скоростью $v_{\rm F}$.

Средняя энергия электрона. Из (4.36) получаем вероятность того, что энергия электрона находится в интервале (ε , ε + $d\varepsilon$):

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{n} = \frac{a}{n} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon.$$
(4.41)

Выполнена нормировка $\int dW_1(\varepsilon) = 1$. Выражаем *a* / *n* из (4.37) и находим среднюю энергию электрона трехмерного газа

$$\overline{\varepsilon}(T) = \int \varepsilon \, dW_1(\varepsilon) = \frac{3}{2\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon.$$
(4.42)

При $T \rightarrow 0$ получаем

$$\overline{\varepsilon}_{0} = \frac{3}{2\varepsilon_{\rm F}^{3/2}} \int_{0}^{\varepsilon_{\rm F}} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} \varepsilon_{\rm F} = \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{2/3}, \qquad (4.43)$$

где учтено (4.37). Конечность энергии при абсолютном нуле вызвана действием принципа Паули.

Внутренняя энергия U_0 и давление P_0 при абсолютном нуле температуры. Для трехмерного электронного газа используем $U = \overline{\varepsilon} N$, $P = -\partial U / \partial V$. Из (4.43) находим

$$U_0 = \overline{\varepsilon}_0 N = \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}},$$
(4.44)

$$P_0 = \frac{h^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{N^{5/3}}{V^{5/3}} = \frac{h^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{5/3} = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V}.$$
 (4.45)

Давление электронного газа при абсолютном нуле температуры равно двум третям от внутренней энергии единицы объема, что совпадает с результатом для классического газа. Для золота $n = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}, P_0 \approx 10^{11} \text{ Па} \approx 10^6 \text{ атм}.$

Кроме металлов существуют другие объекты, где вырожденный газ фермионов определяет основные свойства вещества. Звезда **белый карлик** состоит из гелия с плотностью $\rho \sim 10^6$ г/ см³. Сильное гравитационное сжатие звезды отрывает атомные электроны от ядер, и образуется электронный газ. Давление электронного газа противостоит сжатию звезды. Масса такой звезды порядка массы Солнца, радиус порядка радиуса Земли. Расстояния между полностью ионизованными атомами $d \sim 10^{-3}$ нм, что почти в 100 раз меньше расстояния между атомами в молекуле водорода. Концентрация электронов, энергия Ферми, температура Звезды и давление равны: $n \sim 10^{30}$ см⁻³, $\varepsilon_{\rm F} \sim 300$ кэВ, $T_{\rm F} \sim 3 \cdot 10^9$ К, $T \sim 10^7$ К, $P_0 \approx 10^{22}$ Па $\approx \approx 10^{17}$ атм. Выполняется $T < T_{\rm F}$, следовательно, электронный газ вырожден.

При дальнейшем росте массы гравитация сжимает звезду, концентрация электронного газа увеличивается. Протоны атомных ядер захватывают электроны, превращаясь в нейтроны. Давление газа, противостоящее сжатию, резко уменьшается согласно (4.45) из-за большой массы нейтрона, гравитация рывком сжимает звезду. Выбрасывается избыток энергии, звезда взрывается, оболочка сбрасывается, появляется сверхновая, или нейтронная звезда, излучающая несколько недель как целая галактика. Масса нейтронной звезды порядка массы Солнца, радиус, температура, концентрация и плотность: $R \sim (20...30)$ км, $T \sim 2 \cdot 10^6 \text{ K}$, $n \sim 10^{38} \text{ см}^{-3}$, $\rho \sim 10^{14} \text{ г/ см}^3$. За счет выросшей концентрации вырожденного газа нейтронов, являющихся фермионами, теперь их давление противостоит гравитации. Углеродно-кислородные сверхновые имеют определенный спектральный тип, близки по своим параметрам и используются астрономами как эталонные источники света для измерения расстояний до них. По красным смещениям их спектров излучения в 1998 г. обнаружено ускоренное расширение Вселенной, происходящее вопреки силам гравитации под действием темной энергии. Она равномерно заполняет Вселенную и является вакуумом, с которым нельзя связать систему отсчета. Темная энергия содержит три четверти полной энергии Вселенной и ее доля растет с течением времени. Темная энергия не имеет массы, создает потенциальную энергию для остальной материи и отрицательное давление.

4.6. Распределение Ферми–Дирака для *f*-мерного газа

В наноэлектронике используются системы пониженной размерности – моноатомные пленки и квантовые нити с электронным или дырочным газом, с законом дисперсии $\varepsilon = p^2 / 2m + u$. Получим распределения частиц по энергии, модулю и проекции скорости.

Распределение по энергии. Для *f*-мерного (f = 1, 2, 3) фермионного газа число частиц в единице объема с энергией в интервале ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$) равно

$$dn_f(\varepsilon) = \overline{n}_f(\varepsilon) g_f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \overline{n}_f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu_f)/kT} + 1}$$

Число состояний в единичном интервале энергии и в единице *f*-мерного объема газа частиц с кратностью вырождения $N_S = 2$ и законом дисперсии $\varepsilon = p^2 / 2m + u$, где $\varepsilon \ge u$, находим из (3.16)–(3.18):

$$g_1(\varepsilon) = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - u}}, \quad g_2 = \frac{4\pi}{h^2} m, \quad g_3(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - u}.$$
 (4.46)

Получаем **распределение по энергии** – число частиц в единице *f*-мерного объема с энергией в единичном интервале около є

$$\frac{dn_{1}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - u}} \,\overline{n}_{1}(\varepsilon) ,$$
$$\frac{dn_{2}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{4\pi m}{h^{2}} \,\overline{n}_{2}(\varepsilon) ,$$
$$\frac{dn_{3}(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{h^{3}} (2m)^{3/2} \,\overline{n}_{3}(\varepsilon) \,\sqrt{\varepsilon - u} .$$
(4.47)

При $T \to 0$ используем $\overline{n}_f(\varepsilon) = H(\varepsilon_{F,f} - \varepsilon)$, где $\varepsilon_{F,f}$ – энергия Ферми, и для концентрации частиц

$$n_f = \int dn_f(\varepsilon) = \int_{u}^{\infty} \overline{n}_f(\varepsilon) g_f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{u}^{\varepsilon_{\mathrm{F},f}} g_f(\varepsilon) d\varepsilon$$

получаем

$$n_{1} = \frac{4}{h} [2m(\varepsilon_{\mathrm{F},1} - u)]^{1/2},$$

$$n_{2} = \frac{4\pi m}{h^{2}} (\varepsilon_{\mathrm{F},2} - u),$$

$$n_{3} = \frac{8\pi}{3h^{3}} [2m(\varepsilon_{\mathrm{F},3} - u)]^{3/2}.$$
(4.48)

Откуда энергия Ферми

$$\varepsilon_{\mathrm{F},1} = u + \frac{h^2}{32m} n_1^2,$$

$$\varepsilon_{\mathrm{F},2} = u + \frac{h^2}{4\pi m} n_2,$$

$$\varepsilon_{\mathrm{F},3} = u + \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} n_3\right)^{2/3}.$$
(4.49)

Распределение по скорости. В распределении по энергии (4.47) выражаем энергию через модуль скорости $\varepsilon - u = mv^2/2$, $d\varepsilon = mv \, dv$. Получаем распределение по модулю скорости – число частиц в единице *f*-мерного объема с модулем скорости в единичном интервале около *v*

$$\frac{dn_1(v)}{dv} = 4\frac{m}{h}\overline{n}_1(v), \quad \frac{dn_2(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{h}\right)^2 \overline{n}_2(v) v,$$
$$\frac{dn_3(v)}{dv} = 8\pi \left(\frac{m}{h}\right)^3 \overline{n}_3(v) v^2, \qquad (4.50)$$

где

$$\overline{n}_f(v) = \frac{1}{\exp\{[(mv^2/2) - \mu_f]/kT\} + 1}.$$

Скорость Ферми $v_{\mathrm{F},f} = \sqrt{2(\varepsilon_{\mathrm{F},f} - u)/m}$ находим из энергии Ферми (4.49):

$$v_{\mathrm{F},1} = \frac{h}{4m} n_{\mathrm{I}}, \quad v_{\mathrm{F},2} = \frac{h}{m} \left(\frac{n_2}{2\pi}\right)^{1/2}, \quad v_{\mathrm{F},3} = \frac{h}{2m} \left(\frac{3n_3}{\pi}\right)^{1/3}.$$
 (4.51)

При низкой температуре используем $\overline{n}_f(v) = H(v_{F,f} - v)$, распределения по модулю скорости (4.50) получают вид

$$\frac{dn_{1}(v)}{dv} = 4\frac{m}{h} \operatorname{H}(v_{\mathrm{F},1} - v), \quad \frac{dn_{2}(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{h}\right)^{2} v \operatorname{H}(v_{\mathrm{F},2} - v),$$
$$\frac{dn_{3}(v)}{dv} = 8\pi \left(\frac{m}{h}\right)^{3} v^{2} \operatorname{H}(v_{\mathrm{F},3} - v). \quad (4.52)$$

Функции распределений показаны на рис. 4.9 сплошными линиями при $T \rightarrow 0$ и пунктирными при T > 0.



Рис. 4.9. Распределения электронов по модулю скорости

Средняя скорость

$$\overline{v}_f \equiv \int v \, dW_f(v) = \frac{\int v \, dn_f(v)}{\int dn_f(v)}$$

где вероятность

$$dW_f(v) = \frac{dn_f(v)}{n_f} = \frac{dn_f(v)}{\int dn_f(v)}.$$

Из (4.52) находим

$$\overline{v}_f(T \to 0) = \int_0^{v_{\mathrm{F},f}} v^f \, dv \, / \int_0^{v_{\mathrm{F},f}} v^{f-1} \, dv = \frac{f}{f+1} v_{\mathrm{F},f} \, .$$

Для серебра

$$v_{\rm F,3} = 1,39 \cdot 10^3 \,\mathrm{km} \,/\,\mathrm{c} \,, \quad \overline{v}_3(T \to 0) = \frac{3}{4} v_{\rm F,3} \cong 1 \cdot 10^3 \,\mathrm{km} \,/\mathrm{c} \,.$$

Высокая скорость Ферми при абсолютном нуле вызвана принципом Паули.

Распределение по проекциям скорости. В распределении по модулю скорости (4.50) переходим к декартовым проекциям. При f = 1 учитываем движение в одном направлении, тогда $dv \rightarrow dv_x/2$, и из (4.50) находим **распределение по проекции скорости одномерных**

фермионов, т. е. число частиц на единице длины проволоки с проекцией скорости на ось x в единичном интервале около v_x

$$\frac{dn_1(v_x)}{dv_x} = 2\frac{m}{h}\,\overline{n}_1(v_x)\,. \tag{4.53}$$

При f = 2, 3 все направления в пространстве считаем равноправными и интегрируем по углам. Переходим в (4.50) от полярных координат при f = 2 и сферических координат при f = 3 к декартовым координатам:

$$f = 2: 2\pi v dv \rightarrow dv_x dv_y; \quad f = 3: 4\pi v^2 dv \rightarrow dv_x dv_y dv_z.$$

Находим

$$dn_{2}(v_{x}, v_{y}) = 2\left(\frac{m}{h}\right)^{2} \overline{n}_{2}(v) dv_{x} dv_{y},$$

$$dn_{3}(v_{x}, v_{y}, v_{z}) = 2\left(\frac{m}{h}\right)^{3} \overline{n}_{3}(v) dv_{x} dv_{y} dv_{z}.$$
 (4.54)

Для двухмерного газа интегрируем (4.54) по поперечной к оси *х* составляющей

$$\frac{dn_2(v_x)}{dv_x} = 2\left(\frac{m}{h}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \overline{n}_2(v) \, dv_y \,. \tag{4.55}$$

При $T \rightarrow 0$ используем

$$mv^{2}/2 = \varepsilon_{x} + mv_{y}^{2}/2, \quad \overline{n}_{2}(v) = \mathrm{H}\left(\varepsilon_{\mathrm{F},2} - \varepsilon_{x} - mv_{y}^{2}/2\right),$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} \overline{n}_{2}(v) \, dv_{y} = 2\int_{0}^{\infty} \mathrm{H}\left[\frac{2}{m}(\varepsilon_{\mathrm{F},2} - \varepsilon_{x}) - v_{y}^{2}\right] dv_{y} =$$
$$= \int_{0}^{\infty} \mathrm{H}\left[\frac{2}{m}(\varepsilon_{\mathrm{F},2} - \varepsilon_{x}) - t\right] \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2\left[\frac{2}{m}(\varepsilon_{\mathrm{F},2} - \varepsilon_{x})\right]^{1/2} \mathrm{H}(\varepsilon_{\mathrm{F},2} - \varepsilon_{x}),$$

где выполнена замена $v_y^2 = t$. Получаем при низкой температуре распределение по проекции скорости, т. е. число частиц на единице площади пленки с проекцией скорости на ось x в единичном интервале около v_x

$$\frac{dn_2(v_x)}{dv_x} = 4\left(\frac{m}{h}\right)^2 \left(\frac{2\varepsilon_{\rm F,2}}{m} - v_x^2\right)^{1/2} \,\mathrm{H}(v_{\rm F,2} - v_x) \,. \tag{4.56}$$

Для трехмерного газа интегрируем (4.54) по поперечным к оси *х* составляющим

$$\frac{dn_3(v_x)}{dv_x} = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{n}_3(v) \, dv_y \, dv_z = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_{0}^{\infty} \overline{n}_3(\varepsilon) \, d\varepsilon_\perp \,, \quad (4.57)$$

где использовано

$$dv_{y}dv_{z} \rightarrow 2\pi v_{\perp}dv_{\perp} = \frac{2\pi}{m}d\varepsilon_{\perp}, \quad \varepsilon_{\perp} = \frac{m}{2}(v_{y}^{2} + v_{z}^{2}) = \frac{m}{2}v_{\perp}^{2},$$
$$\varepsilon = \varepsilon_{x} + \varepsilon_{\perp}, \quad \varepsilon_{x} = \frac{m}{2}v_{x}^{2}.$$

При $T \rightarrow 0$ учитываем

$$\overline{n}_{3}(\varepsilon) = \mathrm{H}(\varepsilon_{\mathrm{F},3} - \varepsilon_{x} - \varepsilon_{\perp}), \quad \int_{0}^{\infty} \overline{n}_{3}(\varepsilon) d\varepsilon_{\perp} = (\varepsilon_{\mathrm{F},3} - \varepsilon_{x}) \mathrm{H}(\varepsilon_{\mathrm{F},3} - \varepsilon_{x}),$$

получаем

$$\frac{dn_3(v_x)}{dv_x} = 2\pi \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left(\frac{2\varepsilon_{\rm F,3}}{m} - v_x^2\right) H(v_{\rm F,3} - v_x) \,. \tag{4.58}$$

При *T* > 0

$$\int_{0}^{\infty} \overline{n}_{3}(\varepsilon) d\varepsilon_{\perp} = \int_{0}^{\infty} \frac{d\varepsilon_{\perp}}{\exp[(\varepsilon_{x} + \varepsilon_{\perp} - \mu_{3})/kT] + 1} ,$$

интеграл вычисляем заменой $\exp[(\varepsilon_x + \varepsilon_{\perp} - \mu_3)/kT] = z$. Из (4.57) получаем для f = 3 распределение по проекции скорости, т. е. число

частиц в единице объема с проекцией скорости на ось x в единичном интервале около v_x

$$\frac{dn_3(v_x)}{dv_x} = \frac{4\pi m^2}{h^3} kT \ln\left[1 + e^{(\mu_3 - mv_x^2/2)/kT}\right].$$
(4.59)

4.7. Двухмерный электронный газ

Технологии литографии и молекулярно-лучевой эпитаксии дают возможность создавать полупроводниковые структуры микроскопического размера с заданными свойствами. Микроструктура ограничивает носители тока пределами потенциальной ямы, где спектр энергии дискретный. Уменьшение ширины ямы увеличивает энергии уровней и расстояние между ними. Ограничение объема газа по одному направлению с размером меньшим длины свободного пробега носителя тока дает двухмерный (2D) газ, ограничение по двум направлениям создает одномерный (1D) газ, ограничение по трем направлениям – квантовую точку. Состояния с одинаковой энергией, отличающиеся другими квантовыми числами, образуют разрешенную зону. В узком проводнике с малой концентрацией носителей тока уровень Ферми превышает лишь первый уровень ямы, и носители тока при малой температуре заполняют нижнюю зону. При длине проводника, меньшей длины свободного пробега носителя тока, фаза его волновой функции изменяется регулярно без скачков. Волны, разделившиеся и прошедшие разными путями до точки наложения, интерферируют. Такая полупроводниковая структура называется мезоскопической системой пониженной размерности.

Для исследования низкоразмерных явлений широко используется гетероструктура, показанная на рис. 4.10. В твердом растворе $Al_cGa_{1-c}As$ доля *c* атомов галлия замещена атомами алюминия. При c < 0,35 различие периодов кристаллических решеток составляет менее десятой доли процента. При изготовлении гетероструктуры вводят легирующие примесные атомы Si в AlGaAs. Они являются донорами и их помещают на расстоянии в несколько десятков нанометров от границы с GaAs. Электроны из легированной области мигрируют и скапливаются по другую сторону перехода на дне зоны проводимости GaAs, как показано на рис. 4.11, *a*. Положительный заряд ионизиро-

ванных доноров притягивает их к границе. По одну сторону образуется положительный заряд в AlGaAs, по другую – отрицательный заряд в GaAs. На дне зоны проводимости GaAs с более узкой запрещенной зоной, чем $Al_cGa_{1-c}As$, находится двухмерный электронный газ, показанный на рис. 4.10 серой полосой. Такую гетероструктуру предложили Л. Есаки и Р. Тсу в 1969 г.



Рис. 4.10. Гетероструктура GaAs/ $Al_cGa_{1-c}As$:

S и D – контакты; L – двухмерный газ электронов



Рис. 4.11. Границы энергетических зон (а), уровни энергии (б)



Энергетические зоны структуры, показанные на рис. 4.11, a, изогнуты. В зоне проводимости GaAs существует показанная на рис. 4.11, δ потенциальная яма шириной L < 70 нм с электронным газом. Толщину слоя L и концентрацию электронов можно изменять при помощи дополнительного электрода – затвора на гетероструктуре, размещенного на поверхности AlGaAs, подавая на него потенциал ~1 мВ. В направ-

Лео Есаки

аки лении оси z движение ограничено, в плоскости (x, y)

электроны движутся свободно. Такой двухмерный электронный газ имеет высокую подвижность, превышающую подвижность трехмерного газа в GaAs на один-два порядка. Это объясняется малой эффективной массой электронов и тем, что легирующие атомы, расположенные неупорядоченно и являющиеся центрами рассеяния, находятся вдали от потенциальной ямы.

При T = 4,2 К поверхностная концентрация электронов $n_s = 2,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, эффективная масса $m = 0,067 m_0$, длина волны де Бройля $\lambda_F \cong 50$ нм, длина свободного пробега до ~10 мкм, подвижность ~ $10^6 \frac{\text{см}^2}{\text{B} \cdot \text{c}}$, энергия Ферми $\varepsilon_F = 8 \cdot 10^{-3}$ эВ, скорость Ферми $v_F = 2 \cdot 10^7 \frac{\text{см}}{\text{c}}$, поверхностная плотность состояний $g = 3,3 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{см}^2 \cdot \text{эB}}$. Получим химический потенциал и распределение электронов по энергии.

Закон дисперсии в слое $\varepsilon(n, p) = \varepsilon_n + p^2 / 2m$, где $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$ – импульс в плоскости слоя; ε_n – квантованная энергия поперечного движения. Для прямоугольной ямы шириной *L* с непроницаемыми стенками $\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$, где n = 1, 2, 3, ... – номер зоны поперечного квантования. Толщина слоя *L* и концентрация изменяются при подаче на затвор гетероструктуры потенциала ~1 мВ. При малой толщине слоя обеспечивается $\varepsilon_1 \le \varepsilon_F < \varepsilon_2 = 4\varepsilon_1$, и все электроны находятся в нижней зоне n = 1.

Распределение электронов по энергии. Из (4.47) получаем число электронов на единице площади с энергией в интервале $d\varepsilon$ около значения $\varepsilon > \varepsilon_1$

$$dn(\varepsilon) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}.$$
(4.60)

Считаем, что электроны находятся в нижней зоне, тогда поверхностная концентрация

$$n_{S} = \frac{m}{\pi\hbar^{2}} \int_{\epsilon_{1}}^{\infty} \frac{d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} = \frac{mkT}{\pi\hbar^{2}} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_{1}}{kT}\right)\right], \quad (4.61)$$

где интегрирование выполнено заменой $e^{(\epsilon-\mu)/kT} = z$. Откуда получаем

$$\mu = \varepsilon_1 + kT \ln\left(\exp\frac{\pi\hbar^2 n_S}{mkT} - 1\right). \tag{4.62}$$

Химический потенциал растет с увеличением поверхностной концентрации электронов, с уменьшением эффективной массы и слабо зависит от температуры.

Вырожденный газ соответствует высокой концентрации, низ-кой температуре и малой массе частицы:

$$n_S > \frac{m}{\pi\hbar^2} kT . \tag{4.63}$$

Для примесной *n*-проводимости GaAs с поверхностной концентрацией $n_S = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ эффективная масса на дне зоны проводимости $m < m_0 / 10$, тогда уже **при комнатной температуре выполнено усло**вие вырождения (4.63). В (4.62) пренебрегаем единицей в круглой скобке и получаем

$$\mu = \varepsilon_{\rm F} = \varepsilon_1 + \frac{\pi \hbar^2}{m} n_S \,. \tag{4.64}$$

Химический потенциал вырожденного двухмерного газа линейно зависит от поверхностной концентрации электронов, обратно пропорционален эффективной массе и не зависит от температуры.

Условие, что все электроны находятся в нижней зоне $\mu < \varepsilon_2$, с учетом (4.64) ограничивает концентрацию

$$n_S < \frac{m}{\pi \hbar^2} \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \right). \tag{4.65}$$

Используя

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2},$$

из (4.65) находим $L^2 n_S < 3\pi/2$. Для *n*-GaAs с $n_S = 10^{12}$ см⁻² находим ограничение на толщину пленки L < 20 нм.

Из (4.64) получаем импульс Ферми $p_{\rm F} = \sqrt{2m(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1)} = \hbar \sqrt{2\pi n_S}$ и самую короткую длину волны де Бройля в газе $\lambda_{\rm F} = h/p_{\rm F} = \sqrt{2\pi/n_S}$. Учитывая $n_S = N/S \sim 1/d^2$, где d – характерное расстояние между частицами, получаем $\lambda_{\rm F} \sim \sqrt{2\pi} d$. Следовательно, волновые функции соседних частиц перекрываются, существенна интерференция между ними, и газ вырожденный.

Средняя энергия электрона. Вероятность, что электрон имеет энергию в интервале ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$), получаем из (4.60)

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{n_S} = \frac{m}{\pi \hbar^2 n_S} \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \operatorname{H}(\varepsilon - \varepsilon_1) d\varepsilon.$$
(4.66)

Из (4.64) находим

$$n_{\rm S} = \frac{m}{\pi \hbar^2} (\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1) \,,$$

тогда с учетом (4.66) средняя энергия электрона

$$\overline{\varepsilon} = \int \varepsilon \, dW_1(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1} \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \frac{\varepsilon \, d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu) / kT] + 1}.$$
(4.67)

При абсолютном нуле

$$\overline{\varepsilon}_0 = \frac{1}{\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_{\rm F}} \varepsilon \, d\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_{\rm F}}{2},$$

внутренняя энергия единицы площади

$$U_0 = \overline{\varepsilon} \ n_S = \frac{m}{2\pi\hbar^2} (\varepsilon_F^2 - \varepsilon_1^2). \tag{4.68}$$

Электронный кристалл. Е. Вигнер предположил в 1934 г., что когда кинетическая энергия электронного газа становится меньше модуля потенциальной энергии, то для уменьшения своей полной энергии двухмерный газ образует треугольную решетку. Квадратная решетка нестабильна при длинноволновых возмущениях. Поверхностная концентрация n_S равна обратной площади, приходящейся на частицу $n_S = 1/(\pi r_1^2)$. Среднее расстояние между частицами $\overline{r} = 2r_1$, средняя кулоновского энергия взаимодействия, приходящаяся на электрон

$$\overline{u} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} (\pi n_S)^{1/2}.$$

Определяем безразмерный параметр порядка системы $\Gamma \equiv \overline{u} / \overline{\varepsilon}_k$, где $\overline{\varepsilon}_k$ – средняя кинетическая энергия электрона. При $\Gamma >> 1$ возникает кристаллическая структура, при уменьшении Γ структура плавится. При $T \rightarrow 0$ из (4.64) получаем $\overline{\varepsilon}_k = \pi \hbar^2 n_S / m$, тогда

$$\Gamma = \frac{m}{\sqrt{\pi} \ \hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} n_S^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi} n_S \ r_0}$$

где $r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$ – боровский радиус атома водорода. Условие возникновения электронного кристалла $\Gamma > 100$ при $T \to 0$ ограничивает сверху поверхностную концентрацию $n_S < 1, 3 \cdot 10^{12}$ см⁻². Корреляционные связи между квазичастицами электронного кристалла увеличивают их эффективную массу. Электронный кристалл обнаружили экспериментально С. Grimes и G. Adams в 1979 г. для электронов над жидким гелием, постоянная решетки ~2 \cdot 10^{-5} см, поверхностная концентрация $n_S \sim 10^9$ см⁻².

Фермионный конденсат. Когда кинетическая энергия электронного газа металла становится меньше квантовой корреляционной энергии, все активизированные тепловым движением электроны оказываются коррелированы, они получают одинаковую энергию, равную химическому потенциалу, ферми-поверхность превращается в фермиобъем, эффективная масса увеличивается на несколько порядков. Такое явление у некоторых редкоземельных и переходных трехмерных металлов при температуре T < 1 K и концентрации электронов $n < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с учетом (4.43) $\overline{\varepsilon}_{\rm k} \sim n^{2/3}$ обнаружили В.А. Ходель и В.Р. Шагинян в 1990 г.

4.8. Одномерный электронный газ

В проволоке, расположенной вдоль оси *z*, с поперечным сечением меньшим длины свободного пробега находится электронный газ. Получим распределение электронов по энергии.

Закон дисперсии нерелятивистской частицы в квантовой проволоке $\varepsilon(n,k,p_z) = \varepsilon_{n,k} + p_z^2/2m$, где $\varepsilon_{n,k}$ – дискретный спектр энергии поперечного квантования. Считаем проволоку тонкой, концентрацию электронов настолько низкой, что все они находятся в нижней зоне n = k = 1 на уровне $\varepsilon_{1,1} \equiv \varepsilon_1$. Температура мала и переходы на следующий уровень под действием теплового движения маловероятны: $\varepsilon(n,k,p_z) < \varepsilon_2$, $\varepsilon_1 \le \mu < \varepsilon_2$.

Распределение электронов по энергии. Из (4.47) получаем число электронов на единице длины проволоки в интервале энергии $d\varepsilon$ около $\varepsilon \ge \varepsilon_1$

$$dn(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_1}} \,. \tag{4.69}$$

Линейную концентрацию находим интегрированием. Учитывая быстрое убывание функции распределения с ростом энергии, верхний предел интеграла считаем бесконечным:

$$n_{L} = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_{\epsilon_{1}}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon-\epsilon_{1}}} =$$
$$= \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_{0}^{\infty} \frac{x^{-1/2} dx}{e^{(x-\mu_{1})/kT} + 1} \equiv \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} J , \qquad (4.70)$$

где сделана замена $\varepsilon = x + \varepsilon_1, \ \mu - \varepsilon_1 \equiv \mu_1.$

Вырожденный газ. При низкой температуре $kT < \mu_1$ для вычисления интеграла *J* используем **разложение Зоммерфельда** (П.10.15)

$$\int_{0}^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \cong \int_{0}^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{(\pi kT)^{2}}{6} f'(\mu).$$

При $f(x) = x^{-1/2}$ находим

$$J \cong \int_{0}^{\mu_{1}} x^{-1/2} dx - \frac{1}{12} \frac{(\pi kT)^{2}}{\mu_{1}^{3/2}} = 2\mu_{1}^{1/2} - \frac{1}{12} \frac{(\pi kT)^{2}}{\mu_{1}^{3/2}} =$$
$$= 2(\mu - \varepsilon_{1})^{1/2} \left[1 - \frac{1}{24} \left(\frac{\pi kT}{\mu - \varepsilon_{1}} \right)^{2} \right].$$

Подставляем Ј в (4.70) и возводим выражение в квадрат:

$$\mu - \varepsilon_1 = \frac{(\pi \hbar n_L)^2}{8m} \left[1 - \frac{1}{24} \left(\frac{\pi kT}{\mu - \varepsilon_1} \right)^2 \right]^{-2}.$$

Для упрощения квадратной скобки используем $(1-y)^{-2} \cong 1+2y$, где $y \ll 1$, тогда

$$\mu(T) \cong \varepsilon_1 + \frac{(\pi\hbar n_L)^2}{8m} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu - \varepsilon_1} \right)^2 \right] = \varepsilon_F + \frac{\pi^4}{96m} \left(\frac{\hbar n_L kT}{\mu - \varepsilon_1} \right)^2. \quad (4.71)$$

Учтено, что при $T \to 0$ из (4.71) следует

$$\mu(T \to 0) = \varepsilon_{\rm F} = \varepsilon_1 + \frac{\left(\pi \hbar n_L\right)^2}{8m}.$$
(4.72)

Энергия Ферми увеличивается с ростом линейной концентрации и с уменьшением массы частицы. Полагаем в знаменателе второго слагаемого (4.71)

$$\mu - \varepsilon_1 \cong \varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1 = \frac{\left(\pi \hbar n_L\right)^2}{8m},\tag{4.73}$$

находим

$$\mu(T) \cong \varepsilon_{\rm F} + \frac{2}{3} m \left(\frac{kT}{\hbar n_L}\right)^2. \tag{4.74}$$

Химический потенциал увеличивается с ростом температуры.

Условие вырождения газа $kT < \mu - \varepsilon_1 \cong (\pi \hbar n_L)^2 / (8m)$, полученное из (4.72), ограничивает температуру

$$kT < \left(\hbar n_L\right)^2 / m \,. \tag{4.75}$$

Условие нахождения электронов в нижней зоне $\mu \approx \varepsilon_{\rm F} < \varepsilon_2$, с учетом (4.72) дает $\varepsilon_1 + (\pi \hbar n_L)^2 / (8m) < \varepsilon_2$ и ограничивает линейную концентрацию

$$n_L < \frac{\left[8m(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\right]^{1/2}}{\pi\hbar}.$$
(4.76)

Из (4.75) и (4.76) получаем

$$\frac{(mkT)^{1/2}}{\hbar} < n_L < \frac{[8m(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]^{1/2}}{\pi\hbar}, \quad kT < \varepsilon_2 - \varepsilon_1.$$
(4.77)

Если спектр поперечных движений близок к спектру двухмерной, бесконечно глубокой потенциальной ямы прямоугольного поперечного сечения *a*×*b*, тогда

$$\varepsilon_{n,k} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right).$$

При a > b находим $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1,1}$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2,1}$, тогда из (4.76) получаем условие нахождения электронов в нижней зоне $n_L < 2\sqrt{3} / a$.

Импульс Ферми находим из (4.73) $p_{\rm F} = \sqrt{2m(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1)} = h n_L / 4$, тогда самая короткая длина волны де Бройля $\lambda_{\rm F} = h / p_{\rm F} = 4 / n_L$. Учитывая $n_L = N / L \sim 1 / d$, где d – характерное расстояние между частицами, получаем $\lambda_{\rm F} \sim 4d$. Следовательно, волновые функции соседних частиц перекрываются, существенна интерференция между частицами, и газ вырожденный.

Средняя энергия электрона. Вероятность того, что электрон имеет энергию в интервале (ε , $\varepsilon + d\varepsilon$), получаем из (4.69)

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{n_L} = \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar n_L} \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu) / kT] + 1} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_1}}$$

Из (4.72) находим

$$n_L = \frac{\sqrt{8m}}{\pi\hbar} \left(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1\right)^{1/2},$$

тогда

$$\overline{\varepsilon} = \int \varepsilon \, dW_1(\varepsilon) = \frac{1}{2(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_1)^{1/2}} \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu) / kT] + 1} \frac{\varepsilon \, d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_1}} \,. \quad (4.78)$$

При $T \to 0$ после замены $\varepsilon - \varepsilon_1 = x$ получаем

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_{\rm I})^{1/2}} \int_{0}^{\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_{\rm I}} \left(\sqrt{x} + \frac{\varepsilon_{\rm I}}{\sqrt{x}}\right) dx = \frac{1}{3}(\varepsilon_{\rm F} + 2\varepsilon_{\rm I}) = \varepsilon_{\rm I} + \frac{1}{3}\Delta\varepsilon, \quad (4.79)$$

где $\Delta \varepsilon = \varepsilon_F - \varepsilon_1$ – интервал энергии, занятый электронами.

4.9. Баллистический проводник

Рассмотрим электропроводность и теплопроводность баллистического проводника, проходимого частицей без неупругих столкновений.

Кондактанс электрический *G* – от англ. *conductance* – «проводимость» – полная электропроводность образца, равная отношению электрического тока к напряжению, которое его вызывает, величина обратная сопротивлению:

.

$$G \equiv \frac{I}{U}\Big|_{U \to 0} = \frac{1}{R}.$$
(4.80)

Кондактанс тепловой G_Q – полная теплопроводность образца, равная отношению теплового тока к разности температур, которая его вызывает:

$$G_{Q} \equiv \frac{I_{Q}}{\Delta T}\Big|_{\Delta T \to 0}.$$
(4.81)

Баллистический проводник (от греч. βάλλω – «бросать») имеет протяженность, меньшую длины свободного пробега, и электроны пролетают его без рассеяния. Это происходит, например, при комнатной температуре в углеродной нанотрубке диаметром 5...25 нм, длиной до 10 мкм. Баллистическим проводником является гетероструктура GaAs-AlGaAs протяженностью до 100 мкм при температуре 0,5 К, содержащая двухмерный электронный газ в слое толщиной ~5 нм. Отсутствие рассеяния зарядов не означает обращения сопротивления в нуль. Сопротивление баллистического проводника вызвано ограниченностью объема фазового пространства состояний, переносящих ток. Ограниченность обусловлена концами баллистического проводника, где он соединяется с обычным проводником, там возникает сопротивление. В пределах баллистического проводника падение напряжения отсутствует. Кондактанс баллистического проводника не зависит от материала проводника и его длины, а зависит от поперечного размера, сравнимого с длиной волны электрона. Кондактанс пропорционален числу поперечных мод, т. е. независимых видов поперечного движения, и выражается через мировые постоянные формулой Ландауэра (1970 г.). Эффективный поперечный размер и кондактанс

можно изменять электрическим полем затвора. Такое устройство – квантовый точечный контакт предложил Юрий Васильевич Шарвин в 1965 г. Он же впервые исследовал баллистический проводник.



Формула Ландауэра. Баллистический проводник соединен с термодинамически равно-

Рис. 4.12. Распределения электронов в контактах при $T \rightarrow 0$

весными контактами 1 и 2, на которые подана разность потенциалов $U = \varphi_2 - \varphi_1$, как показано на рис. 4.12. Резервуары электронов сообщаются с контактами и поддерживают их заполненность электронами до уровней Ферми μ_1 и μ_2 при низкой температуре. Напряжение создает электрохимические потенциалы электронного газа в контактах $\mu_1 = \mu - e \varphi_1$, $\mu_2 = \mu - e \varphi_2$, $\mu_1 - \mu_2 = eU$ и вызывает в проводнике электрический ток.

Каждое состояние ниже уровня Ферми заполнено одним электроном. Число прошедших проводник электронов $N_e = N_{\perp} n$, где n - чис-ло состояний одномерного движения; N_{\perp} – кратность вырождения, т. е. **число поперечных мод проводника** с одной проекцией спина, или число активизированных уровней энергии поперечного квантования. Каждое состояние одномерного движения занимает фазовый объем *h*, тогда число состояний

$$n = \Delta X / h = \Delta x \Delta p_x / h$$
.

Для получения фазового объема ΔX дифференцируем $\varepsilon_x^{\text{кин}} = p_x^2 / 2m$. Из $\Delta \varepsilon_x^{\text{кин}} \cong \Delta p_x p_x / m = \Delta p_x v_x$, находим $\Delta p_x = \Delta \varepsilon_x^{\text{кин}} / v_x$. Для электронов, прошедших проводник $\Delta \varepsilon_x^{\text{кин}} = eU$ и $\Delta x = l$, тогда

$$\Delta X = \Delta x \, \Delta p_x = e U \, l \, / \, v_x = e U \, \tau \, ,$$

где $\tau = l / v_x$ – время движения электрона по проводнику. В результате число прошедших электронов

$$N_e = N_\perp \frac{\Delta X}{h} = \frac{e}{h} N_\perp U \tau \,.$$

Проходящий заряд $Q = e N_{e}$ создает ток

$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{e^2}{h} N_{\perp} U = \frac{e}{h} N_{\perp} (\mu_1 - \mu_2).$$
(4.82)

Для сопротивления R = dU / dI и кондактанса при низкой температуре для одной проекции спина получаем **формулу Ландауэра**

$$R = \frac{h}{e^2} \frac{1}{N_{\perp}}, \quad G = \frac{e^2}{h} N_{\perp}.$$
 (4.83)

Величины не зависят от длины и материала проводника. Для одномодового баллистического проводника

$$R_1 = \frac{h}{e^2} = 25,812 \text{ KOM}, \quad G_1 = \frac{e^2}{h}.$$
 (4.84)

При подаче на одномодовый баллистический проводник квазистационарного переменного напряжения U(t) выполняется $I(t) = G_1 U(t)$. Импульс напряжения переносит заряд $\Delta q = \int I(t) dt = G_1 \int U(t) dt$. Учитываем (4.84) и находим условие квантования

$$\int U(t) dt = \frac{h}{e} n, \qquad (4.85)$$

где n – целое число, обеспечивающее перенос по баллистическому проводнику заряда $\Delta q = en$. Величина

$$\frac{h}{e} = \Phi_1 = 4, 1 \cdot 10^{-9} \text{ мкB} \cdot \text{с}$$

является квантом магнитного потока. Условие (4.85) вместе с оптимальной формой импульса минимизируют электронно-дырочные возбуждения и шумы согласно (Minimal Excitation States of Electrons in One-Dimensional Wires / L.S. Levitov, et al // Phys. Rev. Lett. – 2006. –

Vol. 97. – Р. 116403), доводя их до уровня, соответствующего постоянному напряжению, что существенно для прецизионного управления электрическими зарядами.

Проводимость при конечной температуре. Распределение электронов по состояниям в контактах 1 и 2 при конечной температуре показано на рис. 4.13. Ток



Рис. 4.13. Распределения электронов в контактах при *T* > 0

электронов из одного контакта заполняет свободные состояния в другом контакте, и вместо (4.82) получаем

$$I = \int di(\varepsilon), \quad di(\varepsilon) = \frac{e}{h} N_{\perp}(\varepsilon) \left[\overline{n_1}(\varepsilon) - \overline{n_2}(\varepsilon) \right] d\varepsilon.$$
(4.86)

При малом различии химических потенциалов контактов разлагаем распределения в ряд Тейлора около точек химического потенциала, оставляем первые два слагаемых и находим

$$\overline{n}_1(\varepsilon) - \overline{n}_2(\varepsilon) \cong -(\mu_1 - \mu_2) \frac{\partial \overline{n}}{\partial \varepsilon} = -eU \frac{\partial \overline{n}}{\partial \varepsilon}.$$

Получаем

$$I = -\frac{e^2}{h} U \int N_{\perp}(\varepsilon) \frac{\partial \overline{n}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

$$G = -\frac{e^2}{h} \int N_{\perp}(\varepsilon) \frac{\partial \overline{n}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon . \qquad (4.87)$$

С учетом (4.16) и рис. 4.5 область интегрирования (4.87) находится вблизи уровня Ферми. Проводимость при конечной температуре связана с проводимостью при нулевой температуре (Ballistic transport in a novel one-dimensional superlattice / S.E. Ulloa, et al. // Phys. Rev. – 1990. – Vol. B41. – P. 12350).

$$G(E,T) = -\int_{0}^{\infty} G(\varepsilon,0) \frac{\partial \overline{n}(\varepsilon - E,T)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$
(4.88)

Число поперечных мод N_{\perp} равно числу видов движений, перпендикулярных проводнику и отличающихся длиной волны. Между непроницаемыми стенками проводника волновая функция является стоячей волной и имеет узлы на стенках. На поперечном сечении проводника шириной *d* укладывается целое число N_{\perp} полуволн $\lambda_{\perp}/2$, тогда $d = N_{\perp}\lambda_{\perp}/2$. При низкой температуре активизированы состояния около уровня Ферми. Энергия частицы $\varepsilon_{\rm F}$ складывается из энергий поперечного $\varepsilon_{n,\perp}$ и продольного ε_{\parallel} движений, тогда $\varepsilon_{n,\perp} = \varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_{\parallel}$. С учетом

$$\lambda_{\perp} = \frac{h}{p_{\perp}} = \frac{h}{\sqrt{2\mu\varepsilon_{\perp}}} = \frac{h}{\sqrt{2\mu(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_{\parallel})}}$$

находим минимальную длину волны, соответствующую $\varepsilon_{\parallel} = 0$ и равную $\lambda_{\rm F} = h / \sqrt{2\mu\varepsilon_{\rm F}}$. Рост ε_{\parallel} увеличивает λ_{\perp} . Перераспределение энергии $\varepsilon_{\rm F}$ между продольным и поперечным движениями создает число поперечных мод

$$N_{\perp} = \left[\frac{d}{\lambda_{\rm F}/2}\right] = \left[\frac{k_{\rm F}d}{\pi}\right] = \left[\frac{2d}{h}\sqrt{2\mu\varepsilon_{\rm F}}\right],\tag{4.89}$$

где [...] означает целую часть; $k_{\rm F}$ – волновое число. Чем шире проводник, тем больше у него поперечных мод при фиксированной энергии Ферми. Для полевого транзистора шириной d = 15 мкм с $\lambda_F = 30$ нм получаем $N_{\perp} = 1000$ и для двух проекций спина $R \approx 12$ Ом.

На соединениях цепи, где широкий контакт соприкасается с узким проводником, моды перестраиваются, меняется длина волны и число мод, электрон ускоряется. Сопротивление баллистического проводника, находящегося между резервуарами, вызвано перестройкой поперечных мод в местах соединения. Для симметричного устройства каждое соединение с одномодовым проводником создает с учетом

(4.84) и двух проекций спина сопротивление $R_{1,coed} = \frac{h}{2e^2}$. Приложенное напряжение падает на соединениях, как показано на рис. 4.14. При

пропускании тока через баллистический проводник джоулево тепло выделяется на протяжении длины свободного пробега электрона.



Рис. 4.14. Распределение напряжения в цепи

Для проводника шириной *d* из (4.83) и (4.89) получаем для одной проекции спина **проводимость Шарвина**

$$G = \frac{e^2}{h} \left[\frac{k_{\rm F} d}{\pi} \right]. \tag{4.90}$$

Увеличение ширины проводника повышает проводимость скачком на G_1 каждый раз, когда появляется очередная мода, т. е. при выполнении

$$d = N_{\perp} \lambda_{\rm F} / 2, \qquad (4.91)$$

где N_{\perp} – целое число.

Квантовый точечный контакт. В эксперименте 1988 г. (Quantized Conductance of Point Contacts in a Two-Dimensional Electron Gas / B.J. van Wees, H. van Houten et al. // Phys. Rev. Lett. – Vol. 6. – P. 848) изменялось число поперечных мод электронного газа в гетероструктуре GaAs-AlGaAs, показанной на рис. 4.15, *а*. Двухмерный электронный газ изображен серой полосой 2. Газ соединен с резервуарами электронов 1 и 5. Параметры газа: T = 0,6 K, $\lambda_F = 42$ нм, концентрация электронов 3,56·10¹¹ см⁻², длина свободного пробега 8,5 мкм. На электроды 3 и 4, расположенные над слоем AlGaAs на расстоянии 250 нм друг от друга, подается одинаковый и варьируемый потенциал $\varphi = -(0,6 \div 2,2)$ В. Электроды образуют **расщепленный затвор**. Поле затвора «выдавливает» электроны газа из области вблизи электродов и сужает по оси *у* область, доступную для движения. Образуется квантовый точечный контакт, контролирующий число поперечных мод путем вариации эффективной ширины контакта *d*.



Рис. 4.15. Точечный контакт с расщепленным затвором (*a*), зависимость кондактанса от ширины контакта (б)

Зависимость кондактанса от d при $T \to 0$ показана на рис. 4.15, δ сплошной линией. При монотонном росте d, когда выполняется (4.91), величина кондактанса увеличивается скачком на G_1 . Шаг эффективной ширины составлял $d_1 = 21$ нм. При повышении температуры уровень Ферми и λ_F размываются, ступени графика получают наклон, показанный пунктиром. При $kT >> \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$, где ε_n – энергия поперечного

квантования, ступени графика сглаживаются, он превращается в прямую линию, соответствующую классической зависимости $G \sim d$ – проводимость пропорциональна ширине проводника.

Теплопроводность баллистического проводника. Пусть контакты 1 и 2 на рис. 4.13 имеют равные химические потенциалы $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ и отличающиеся температуры $T_1 = T + \Delta T$ и $T_2 = T$. Степени заполнения состояний контактов $\overline{n}(\varepsilon, T_1)$ и $\overline{n}(\varepsilon, T_2)$ различаются, поэтому по проводнику идет ток. Аналогично (4.86) находим число электронов с одной проекцией спина с энергией в интервале ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$), проходящих за 1 с через баллистический проводник с одной поперечной модой,

$$\frac{1}{h}[\overline{n}(\varepsilon,T_1)-\overline{n}(\varepsilon,T_2)]\,d\varepsilon\,.$$

Электрон несет тепловую энергию $\varepsilon - \mu$, тогда поток тепла между контактами

$$I_Q = \frac{1}{h} \int_0^\infty [\overline{n}(\varepsilon, T_1) - \overline{n}(\varepsilon, T_2)] (\varepsilon - \mu) d\varepsilon.$$

При $\Delta T \rightarrow 0$ используем

$$\overline{n}(\varepsilon, T + \Delta T) - \overline{n}(\varepsilon, T) = \frac{\partial \overline{n}(\varepsilon, T)}{\partial T} \Delta T.$$

Заменяем $\frac{\varepsilon - \mu}{kT} = x$, тогда

$$\overline{n}(x) = \frac{1}{e^x + 1}, \quad \frac{\partial \overline{n}}{\partial T} = \frac{\partial \overline{n}}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \frac{x}{T},$$
$$I_Q = \frac{k^2}{h} T \Delta T \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx.$$

При $T \rightarrow 0$ вычисляем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

Для одномодового баллистического проводника при низкой температуре для одной проекции спина из (4.81) получаем **квант теплового кондактанса** (Quantum limits to the flow of information and entropy / J. B.Pendry // J. Phys. – 1983. – Vol. 16. – P. 2161):

$$G_Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{h} T = \frac{\pi}{6} \frac{k^2}{\hbar} T \cong 0,94 \cdot 10^{-12} \cdot T \frac{\text{Br}}{\text{K}}.$$
 (4.92)

Формула (4.92) не зависит от материала проводника, от рода переносчиков тепла, выполняется не только для металла, но и для баллистического изолятора, где переносчиками тепла являются фононы, что подтверждено экспериментально (Measurement of the quantum of thermal conductance / K. Schwab, et al. // Nature. – 2000. – Vol. 404. – P. 974). В металле отношение кванта кондактанса теплового (4.92) к кванту кондактанса электрического (4.84)

$$\frac{G_Q}{G} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T.$$
(4.93)

Формула (4.93) соответствует закону Видемана–Франца – отношение кондактансов пропорционально температуре и не зависит от материала и размеров проводника. Для металла закон установили экспериментально Г. Видеман и Р. Франц в 1853 г. Обоснование (4.93) для металла на основе квантового распределения дал А. Зоммерфельд в 1927 г.



Густав Видеман (1826–1899)



Арнольд Зоммерфельд (1868–1951)

4.10. Сканирующий туннельный микроскоп

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) бесконтактно измеряет характеристики поверхности проводника: микрорельеф, кондак-

танс и плотность состояний, потенциал точек, распределение поверхностного тока. СТМ разработали Г. Биннинг и Г. Рорер в 1981 г.

Измерение микрорельефа, потенциала и тока. Показанная на рис. 4.16, *а* игла 2 из платины, вольфрама или иридия с острием атомарного размера подводится к поверхности



Герд Биннинг и Генрих Рорер

проводника 1 сначала двигателем грубого перемещения, затем пьезосканером 3, оформленным в виде цилиндра на рис. 4.16, δ . На иглу подается напряжение (0,01...10) В по отношению к поверхности.



Рис. 4.16. Схема (а) и внешний вид (б) СТМ

Для электрона с энергией ε вакуумный промежуток между иглой и проводником является потенциальным барьером высотой $V > \varepsilon$. Туннельный ток *I* пропорционален коэффициенту прохождения

$$T(\varepsilon) \approx C \exp\left[-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2\mu(V-\varepsilon)}\right]$$

и экспоненциально зависит от протяженности барьера l. Перемещение иглы на $\delta l \sim 0,1$ нм меняет ток в ~ 10 раз. При $l \sim 0,1$ нм ток

 $I \sim (1-10^3)$ нА. Расстояние $l \le 1$ нм контролируется по величине туннельного тока. Игла периодически передвигается вдоль поверхности. Ток поддерживается на одном уровне за счет перемещения иглы перпендикулярно поверхности. Эти перемещения дают рельеф плотности электронных состояний на поверхности объекта. При использовании высокого вакуума и низких температур достигается разрешение по нормали к поверхности ~0,01 нм, в плоскости ~0,2 нм. Необходима изоляция СТМ от вибраций. Возможно наблюдение отдельных атомов с учетом того, что атом водорода в основном состоянии имеет размер ~0,1 нм. Малая величина используемого потенциала не разрушает объект. СТМ может работать при нормальной температуре на воздухе, при этом разрешение снижается до ~1 нм.

СТМ измеряет потенциал точек поверхности проводящего объекта при протекании по нему тока.

СТМ дает пространственное распределение тока, протекающего по двухмерному образцу. При приближении иглы к объекту в точке (x, y) отрицательный потенциал иглы рассеивает упорядоченно движущиеся заряды, и проводимость образца G(x, y) изменяется тем сильнее, чем больше была плотность тока в изучаемой точке. Распределение изменений проводимости $\delta G(x, y) = G_0 - G(x, y)$, где G_0 – проводимость без касания иглы, дает распределение тока по образцу (Imaging Coherent Electron Flow from a Quantum Point Contact / M.A. Topinca, B.J. LeRoy et al // Science. – 2000. – Vol. 289. – P. 2323).

Измерение плотности поверхностных состояний. На неровностях и дефектах поверхности кристалла рассеиваются электроны, движущиеся вдоль поверхности. При низких температурах электронные волны интерферируют, плотность состояний получает зависимость от положения на поверхности. Для ее измерения используется СТМ. Конец иглы 2 на рис. 4.16, *а* располагается около точки **г** поверхности проводящего образца *1*, и между ними создается разность потенциалов *U*. Туннельный ток *I* через вакуумный промежуток пропорционален плотностям состояний поверхности и иглы. Вариация приложенного к игле напряжения дает кондактанс $dI/dV(\mathbf{r}, \varepsilon)$. По этим данным вычисляется локальная плотность поверхностных состояний образца, как функция энергии электрона. Используемый метод называется сканирующая туннельная спектроскопия (СТС).

Плотность поверхностных состояний образца $g_1(\varepsilon)$ может иметь резкие особенности в зоне проводимости. Плотность состояний иглы считаем плавной функцией $g_2(\varepsilon)$. Энергия электрона ε отсчитывается от дна соответствующей зоны проводимости, показанной на рис. 4.17. Напряжение U на барьере повышает энергию электронов образца на V = eU > 0. Через барьер течет туннельный ток I(V). Число электронов, проходящих из поверхности образца в иглу, пропорционально коэффициенту прохождения барьера $T(\varepsilon)$, плотности состояний образца $g_1(\varepsilon - V)$ и иглы $g_2(\varepsilon)$ и степени заполнения состояний образца $\overline{n}(\varepsilon - V)$. Обратный ток пропорционален указанным плотностям состояний и степени заполнения состояний иглы $\overline{n}(\varepsilon)$. Результирующий ток

$$I(V) \cong \frac{e}{h} \int_{V}^{A} T(\varepsilon) g_{1}(\varepsilon - V) g_{2}(\varepsilon) \left[\overline{n}(\varepsilon - V) - \overline{n}(\varepsilon) \right] d\varepsilon.$$



Рис. 4.17. Зоны проводимости образца и иглы

Состояния образца и иглы при низкой температуре заполнены до уровней Ферми $\varepsilon_{F,1} + V$ и $\varepsilon_{F,2}$, вышележащие уровни свободны. Считаем энергии Ферми образца и иглы близкими $\varepsilon_{F,1} \cong \varepsilon_{F,2} \equiv \varepsilon_F$, тогда

$$I(V) \cong \frac{e}{h} \int_{\varepsilon_{\mathrm{F}}}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}+V} T(\varepsilon) g_{1}(\varepsilon - V) g_{2}(\varepsilon) d\varepsilon.$$

При $V << \varepsilon_{\rm F}$ коэффициент прохождения и плотность состояний иглы $g_2(\varepsilon)$ слабо изменяются в интервале энергий $\varepsilon_{\rm F} \le \varepsilon \le \varepsilon_{\rm F} + V$. Заменяем их средними значениями и получаем

$$I(V) \cong \frac{e}{h}\overline{T} \, \overline{g_2} \int_{\varepsilon_{\rm F}}^{\varepsilon_{\rm F}+V} g_1(\varepsilon - V) \, d\varepsilon = \frac{e}{h} \overline{T} \, \overline{g_2} \int_{\varepsilon_{\rm F}-V}^{\varepsilon_{\rm F}} g_1(x) \, dx \,, \qquad (4.94)$$

где сделана замена $\varepsilon = x + V$. Определяем среднее значение плотности состояний образца в полосе шириной *V* ниже уровня Ферми

$$\overline{g_1} \equiv \frac{1}{V} \int_{\varepsilon_{\rm F}-V}^{\varepsilon_{\rm F}} g_1(x) \, dx \,,$$

находим

$$I(V) \cong \frac{e}{h} \overline{T} \overline{g_2} \overline{g_1} V .$$
(4.95)

Из (4.95) получаем закон Ома I(U) = U / R с независящим от температуры сопротивлением контакта

$$R^{-1} = \frac{e^2}{h} \overline{T} \,\overline{g_1} \,\overline{g_2} = G_1 \overline{T} \,\overline{g_1} \,\overline{g_2}$$

при $V = eU \ll \varepsilon_F$. Дифференцируем (4.94) по параметру V:

$$\frac{dI(V)}{dV} \approx \frac{e}{h} \overline{T} \overline{g_2} g_1(\varepsilon_{\rm F} - V),$$

находим

$$g_1(\varepsilon_{\rm F}-V) \approx \frac{h}{e\,\overline{T}\,\overline{g_2}} \frac{dI}{dV}.$$

При помощи (4.95) исключаем \overline{T} , что обеспечивает незначительность зависимости результата измерения от расстояния между иглой

и образцом. Получаем плотность поверхностных состояний образца ниже уровня Ферми

$$g_1(\varepsilon_{\rm F} - V) = \overline{g_1} \frac{dI/dV}{I/V} = \overline{g_1} \frac{d\ln I}{d\ln V}.$$
(4.96)

Порядок измерения плотности состояний точки поверхности.

1. При фиксированном положении иглы около точки **r** поверхности образца варьируем напряжение между иглой и образцом приблизительно на 0,1*U* около значения $U_1 = V_1 / e$ и регистрируем вариацию туннельного тока I(V).

2. Вычисляем $\frac{dI/dV}{I/V}$ и из (4.96) получаем плотность состояний

образца с энергией ниже уровня Ферми на V_1 .

3. Меняем полярность напряжения, выполняем пункты 1 и 2 и находим плотность состояний образца выше уровня Ферми на V_1 .

4. Повторяем пункты 2 и 3 с другим значением V_1 и для точки **r** поверхности образца получаем $g_1(\varepsilon)$. Примеры показаны на рис. 4.18 и 4.19.

	металл	полуметалл	полупровод- ник	изолятор
электронная структура	ε _F	€ _F щель по импульсу	$\varepsilon_{\rm F}$	$\varepsilon_{\rm F}$
I(V)				
$\frac{d\ln I}{d\ln V}$				

Рис. 4.18. СТС для бездефектной поверхности металла, полуметалла, полупроводника и изолятора



Рис. 4.19. Результаты R.J. Hamers (1989) для Si(111)

Примеры 10

10.1. Для нерелятивистского *f*-мерного (f = 1, 2, 3) электронного газа, находящегося в резервуаре, найти ток из резервуара в вакуум через барьер с коэффициентом прохождения $T(\varepsilon)$. Рассмотреть низкие температуры. Получить ток между резервуарами, разделенными барьером с разностью потенциалов *U*.

Плотность электрического тока вдоль оси х из резервуара в вакуум

$$j = e \int T(\varepsilon_x) v_x \, dn(v_x) = e \int_0^\infty T(\varepsilon_x) \frac{dn(v_x)}{dv_x} v_x \, dv_x =$$
$$= \frac{e}{m} \int_0^\infty T(\varepsilon_x) \frac{dn(v_x)}{dv_x} d\varepsilon_x , \qquad (\Pi.10.1)$$

где $\varepsilon_x = m v_x^2 / 2$; $v_x dv_x = d\varepsilon_x / m$.

Для трехмерного газа используем распределение по проекции скорости (4.59)

$$\frac{dn(v_x)}{dv_x} = \frac{4\pi m^2}{h^3} kT \ln\left[1 + e^{(\mu - \varepsilon_x)/kT}\right],$$

из (П.10.1) находим плотность тока

$$j_3 = 4\pi \frac{em}{h^3} kT \int_0^\infty T(\varepsilon_x) \ln\left[1 + e^{(\mu - \varepsilon_x)/kT}\right] d\varepsilon_x. \qquad (\Pi.10.2)$$
При низкой температуре используем распределение (4.58)

$$\frac{dn(v_x)}{dv_x}\bigg|_{T\to 0} = \frac{4\pi m^2}{h^3} (\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_x) \, \mathrm{H}(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_x),$$

получаем

$$j_3\big|_{T\to 0} = 4\pi \frac{em}{h^3} \int_0^{\varepsilon_{\rm F}} T(\varepsilon_x) (\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_x) d\varepsilon_x \,. \tag{\Pi.10.3}$$

Между газом при x < 0 с электрохимическим потенциалом $\mu = \varepsilon_F$ и газом при x > 0 с $\mu' = \varepsilon_F - eU$ идут токи (П.10.3), направленные в противоположные стороны. Результирующая плотность тока при низкой температуре

$$j_{3}^{\text{pes}}\Big|_{T\to 0} = 4\pi \frac{em}{h^{3}} \left[eU \int_{0}^{\varepsilon_{\text{F}}-eU} T(\varepsilon_{x}) d\varepsilon_{x} + \int_{\varepsilon_{\text{F}}-eU}^{\varepsilon_{\text{F}}} T(\varepsilon_{x})(\varepsilon_{\text{F}}-\varepsilon_{x}) d\varepsilon_{x} \right].$$

При малом напряжении $eU \ll \varepsilon_{\rm F}$ получаем

$$j_3^{\text{pes}}\Big|_{T\to 0} = 4\pi \frac{e^2 m}{h^3} U \int_0^{\varepsilon_F} T(\varepsilon_x) d\varepsilon_x . \qquad (\Pi.10.4)$$

Для двухмерного газа подстановка (4.55) в (П.10.1) дает

$$j_2 = 2 \frac{em}{h^2} \int_0^\infty T(\varepsilon_x) d\varepsilon_x \int_{-\infty}^\infty \overline{n}_2(\varepsilon) dv_y \,.$$

При низкой температуре используем $\bar{n}_2(\varepsilon) = H(\varepsilon_F - \varepsilon_x - mv_y^2/2)$, тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} \overline{n}_2(\varepsilon) dv_y = 2 \left[\frac{2}{m} (\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_x) \right]^{1/2} \mathbf{H}(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_x),$$

находим

$$j_2\Big|_{T\to 0} = \frac{4e}{h^2} \sqrt{2m} \int_0^{\varepsilon_{\rm F}} T(\varepsilon_x) (\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_x)^{1/2} d\varepsilon_x \,. \tag{\Pi.10.5}$$

Для одномерного газа с учетом (4.53) плотность тока

$$j_1 = \frac{2e}{h} \int_0^\infty T(\varepsilon) \,\overline{n}_1(\varepsilon) \,d\varepsilon, \quad j_1\Big|_{T \to 0} = \frac{2e}{h} \int_0^{\varepsilon_F} T(\varepsilon) \,d\varepsilon$$

Для двух резервуаров результирующий ток через барьер

$$j_1^{\text{pes}}\Big|_{T\to 0} = \frac{2e}{h} \int_{\varepsilon_F - eU}^{\varepsilon_F} T(\varepsilon) d\varepsilon. \qquad (\Pi.10.6)$$

При $eU << \varepsilon_{\rm F}$ результат $j_1^{\rm pes}\Big|_{T\to 0} = \frac{2e^2}{h}TU$ соответствует формуле Ландауэра (4.83).

10.2. Доказать, что в состоянии термодинамического равновесия соприкасающихся металлов выровнены уровни Ферми. Найти электрохимические потенциалы.

Приводим в контакт металлы 1 и 2, имеющие ограниченные размеры, близкие эффективные массы и химические потенциалы $\mu_1 > \mu_2$. Энергетические зоны вырожденного электронного газа до установления термодинамического равновесия показаны на рис. 4.20, *a*, где *w* – **внутренняя контактная разность энергий**. После момента контакта электроны начинают переходить между металлами. Система приходит в равновесие, когда выравниваются температуры и поток электронов из металла 1 в металл 2 сравнивается с потоком в обратном направлении.

За единицу времени через единицу площади из металла i = 1, 2уходит со скоростями в интервале $(v_i, v_i + dv_i)$ число электронов $dN_i = v_{x,i} dn_i$. Используем распределение Ферми по проекциям скорости (4.54) и получаем

$$dN_{i} = 2\left(\frac{m}{h}\right)^{3} \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{i} - \mu_{i})/kT_{i}] + 1} v_{x,i} \, dv_{x,i} \, dv_{y,i} \, dv_{z,i}.$$

При переходе поперечные скорости не меняются: $v_{y,1} = v_{y,2}$, $v_{z,1} = v_{z,2}$. Энергия электрона $\varepsilon = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$ сохраняется, тогда с учетом начала отсчета энергии на рис. 4.20, *а* получаем $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 + w$.

Откуда следует соотношение между продольными скоростями $v_{x,1}^2 = v_{x,2}^2 + 2w/m$. Дифференцирование соотношений дает

$$dv_{y,1} = dv_{y,2}, \quad dv_{z,1} = dv_{z,2}, \quad v_{x,1} dv_{x,1} = v_{x,2} dv_{x,2}.$$



Рис. 4.20. Металлы 1 и 2 до (а) и после (б) приведения в контакт

При переходе к равновесию химические потенциалы изменяются: $\mu_i \rightarrow \mu'_i$, выравниваются температуры $T_1 = T_2$ и сравниваются потоки $dN_1 = dN_2$ в виде

$$\frac{1}{\exp[(\varepsilon_1 - \mu_1') / kT_1] + 1} v_{x,1} dv_{x,1} dv_{y,1} dv_{z,1} =$$
$$= \frac{1}{\exp[(\varepsilon_2 - \mu_2') / kT_2] + 1} v_{x,2} dv_{x,2} dv_{y,2} dv_{z,2}.$$

С учетом полученных соотношений находим $\mu'_1 - \varepsilon_1 = \mu'_2 - \varepsilon_2$. Следовательно, расстояние от уровня химического потенциала до уровня энергии одинаково в обоих металлах. В состоянии равновесия соприкасающихся металлов уровни химических потенциалов выравниваются, как показано на рис. 4.20, *б*.

Разность химических потенциалов $\mu'_1 - \mu'_2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = w' \equiv e \,\Delta \varphi'$ выражается через внутреннюю контактную разность потенциалов $\Delta \varphi'$. Электронный газ металлов вырожденный, из (4.37) $\mu = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$ находим внутреннюю контактную разность потенциалов

$$\Delta \varphi' = \frac{1}{e} (\mu_1' - \mu_2') = \frac{h^2}{2me} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(n_1^{2/3} - n_2^{2/3}\right),$$

где n_i – концентрация электронов проводимости. Металл 1, имеющий первоначально более высокий уровень Ферми, после установления равновесия заряжается положительно. Металл 2, у которого уровень Ферми был ниже, заряжается отрицательно. Между металлами возникает разность потенциалов $\Delta \varphi'$.

Для электрохимических потенциалов $\mu_1'' \equiv \mu_1'$, $\mu_2'' \equiv \mu_2' - e \Delta \phi'$ получаем $\mu_1'' = \mu_2'' - электрохимический потенциал одинаков во всех$ точках равновесной системы.

10.3. Найти плотность тока термоэлектронной эмиссии, используя квантовую функцию распределения.

Кусок заземленного металла является потенциальной ямой, где электроны заполняют квазинепрерывные уровни энергии согласно



Рис. 4.21. Распределение электронов в металле

распределению (4.12), показанному пунктирной линией на рис. 4.21. Заштрихованный хвост распределения выходит за пределы ямы, и часть электронов покидает металл. Около его поверхности образуется электронное облако и устанавливается равновесие между потоками электронов из металла в вакуум и из вакуума в металл $J_{M-B} = J_{B-M}$. Условие равновесия (2.155) вырав-

нивает химические потенциалы внутри и вне металла. Учитывая малую концентрацию электронов вне металла *n*, используем формулу классического газа (2.135) для плотности потока электронов из вакуума в металл

$$J_{\rm B-M} = \frac{n\overline{v}}{4} = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Получим концентрацию электронов *n* в вакууме около поверхности металла. Энергию электрона отсчитываем от дна потенциальной ямы. Вышедший из металла электрон имеет кинетическую энергию $\varepsilon^{\text{кин}} = \varepsilon - \chi$, где χ – глубина потенциальной ямы, или электронное сродство. Из (3.10) получаем плотность состояний электрона в единице объема вне металла

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - \chi}$$

Используя распределение Ферми–Дирака (4.12) и интегрируя $dn = \overline{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$, находим концентрацию

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{\chi}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon - \chi} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}.$$

Заменяем $\varepsilon - \chi = x$, вводим **работу выхода** $A = \chi - \mu$. Учитывая $A \approx (2...5)$ эВ >> kT, например, для вольфрама A = 4,52 эВ, kT = 0,259 зВ при T = 3000 К, пренебрегаем единицей в знаменателе интеграла, что соответствует переходу к распределению Максвелла–Больцмана, используем (2.132) и находим

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} e^{-A/kT} \int_0^\infty e^{-x/kT} \sqrt{x} \, dx = \frac{2}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} e^{-A/kT}$$

Концентрацию подставляем в J_{B-M} и для плотности тока термоэлектронной эмиссии получаем формулу Ричардсона–Дэшмана (1930 г.)

$$J = eJ_{\rm M-B} = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 e^{-A/kT} \equiv C T^2 e^{-A/kT}, \qquad (\Pi.10.7)$$

где $C = 4\pi mek^2 / h^3 = 120, 4 \text{ A} / \text{см}^2 \cdot \text{K}^2$. Для никеля A = 4,3 эВ, тогда при T = 1600 K получаем $J = 9 \text{ мкA} / \text{см}^2$. Выражение (П.10.5) отличается от формулы Ричардсона (П.5.13) дополнительным множителем $T^{3/2}$.

10.4. Для собственной проводимости полупроводника найти концентрации электронов и дырок и химический потенциал.

Полупроводник при $T \to 0$ имеет свободную от электронов зону проводимости, показанную на рис. 4.22, и полностью заполненную

валентную зону, отделенную запрещенной зоной шириной E_g . В результате полупроводник является изолятором. При T > 0 тепловое движение перебрасывает электроны через запрещенную зону, в зоне





проводимости появляются электроны, в валентной зоне – вакантные места – дырки. При термодинамическом равновесии химические потенциалы электронов и дырок одинаковы. Энергию частиц отсчитываем от края валентной зоны.

Зона проводимости $\varepsilon > E_g$. Электрон с кинетической энергией $\varepsilon^{\text{кин}} = \varepsilon - E_g$ имеет в единице объема плотность состояний (3.18)

$$g_e(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - E_g}$$

Концентрация электронов n_e мала, газ невырожденный, используем распределение Максвелла–Больцмана (4.20). Из $dn(\varepsilon) = \overline{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$ находим число электронов в единице объема с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

$$dn_e(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - E_g} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} d\varepsilon. \qquad (\Pi.10.8)$$

Концентрация электронов со всеми энергиями

$$n_e = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - E_g} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} d\varepsilon$$

Заменяем аргумент $\varepsilon = x + E_g$, используем (2.132) и получаем

$$n_e = n_{\Pi p} e^{(\mu - E_g)/kT}, \quad n_{\Pi p} = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e kT)^{3/2}.$$
 (II.10.9)

Для Si при T = 300 K: $E_g = 1,14$ эВ, $m_e = 0, 2m$, $n_{\Pi p} = 2, 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Эффективную массу электрона m_e выражаем через концентрацию электронов n_e при помощи (П.10.9)

$$\frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} = \frac{2n_e}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{(E_g - \mu)/kT}.$$

Подставляем в (П.10.8) и находим число электронов в единичном интервале энергии зоны проводимости

$$\frac{dn_e(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2 n_e}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon - E_g} e^{-(\varepsilon - E_g)/kT}.$$
(II.10.10)

Результат совпадает с распределением Максвелла по энергии. График показан пунктиром на рис. 4.22.

Валентная зона $\varepsilon < 0$, $\varepsilon^{\text{кин}} = -\varepsilon$. Плотность состояний (3.18) для дырок *h* (от англ. *hole* – «дырка»)

$$g_h(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} \left(2m_h\right)^{3/2} \sqrt{-\varepsilon} \,.$$

Дырка – это не заполненное электроном состояние валентного уровня, поэтому в валентной зоне используем распределение (4.13) $\overline{n}_h(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(-\varepsilon+\mu)/kT}+1}$. Концентрация дырок мала, газ невырожденный, пренебрегаем единицей в знаменателе, получаем распределение Максвелла для дырок

$$\overline{n}_h(\varepsilon) = e^{(\varepsilon - \mu)/kT}$$
.

В результате

$$dn_h(\varepsilon) = g_h(\varepsilon) \,\overline{n}_h(\varepsilon) \,d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{3/2} \sqrt{-\varepsilon} \,e^{(\varepsilon-\mu)/kT} d\varepsilon \,. \ (\Pi.10.11)$$

Концентрация дырок

$$n_h = \frac{4\pi}{h^3} \left(2m_h\right)^{3/2} \int_{-\infty}^0 \sqrt{-\varepsilon} e^{(\varepsilon-\mu)/kT} d\varepsilon.$$

Заменяем $\varepsilon = -x$, используем (2.132) и получаем

$$n_h = n_{\text{BAT}} e^{-\mu/kT}, \quad n_{\text{BAT}} = \frac{2}{h^3} \left(2\pi m_h kT\right)^{3/2}.$$
 (II.10.12)

Эффективную массу дырки выражаем через концентрацию дырок при помощи (П.10.12)

$$\frac{4\pi}{h^3} (2m_h)^{3/2} = \frac{2n_h}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{\mu/kT}.$$

Подставляем в (П.10.11) и находим число дырок в единичном интервале энергии валентной зоны

$$\frac{dn_h(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2 n_h}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \sqrt{-\varepsilon} e^{\varepsilon/kT} . \qquad (\Pi.10.13)$$

График распределения показан пунктиром на рис. 4.22.

Электронейтральность полупроводника означает, что концентрация электронов в зоне проводимости равна концентрации дырок в валентной зоне. Из (П.10.9) и (П.10.12) находим

$$n_e = n_h = (n_e n_h)^{1/2} =$$
$$= \frac{2}{h^3} (2\pi kT)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad (\Pi.10.14)$$

Концентрация носителей тока увеличивается с ростом температуры и с уменьшением ширины запрещенной зоны. Из $n_e = n_h$ с учетом (П.10.9) и (П.10.12) получаем

$$m_h^{3/2}e^{-\mu/kT} = m_e^{3/2}e^{-(E_g-\mu)/kT}$$

откуда

$$\mu = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT\ln\frac{m_h}{m_e}.$$
 (II.10.15)

При $T \rightarrow 0$ находим $\mu_0 = \varepsilon_F = E_g / 2$. Следовательно, уровень химического потенциала:

• расположен в середине запрещенной зоны при низкой температуре;

• чем выше температура, тем сильнее уровень приближается к той зоне, где масса частиц и плотность состояний меньше;

• расположен в середине запрещенной зоны при любой температуре при равенстве эффективных масс электронов и дырок.

10.5. Для полупроводника *n*-типа с шириной запрещенной зоны Е_g найти химический потенциал при низкой температуре. В единице объема находятся N донорных атомов на локальных уровнях с энергией E_d , показанных на рис. 4.23.

Электроны переходят с донорного уровня в зону проводимости, число оставшихся электронов n_d (1 << $n_d \le N$). При термодинамическом равновесии химические потенциалы собственных и донорных электронов одинаковые ($\mu = \mu_d$).

При постоянных температуре и объеме химический потенциал равен изменению свободной энергии при добавлении частицы

$$\mu_d = F(n_d + 1) - F(n_d). \tag{\Pi.10.16}$$

Из (2.39) и (2.102) получаем

$$F = U - kT \ln \Delta X ,$$

где ΔX – число микросостояний. Для донорного уровня $U = E_d n_d$, тогда из (П.10.16) находим

$$\mu = E_d - kT \ln \frac{\Delta X (n_d + 1)}{\Delta X (n_d)}$$

Для числа микросостояний донорного уровня используем (П.2.14) и получаем

$$\Delta X(n_d, N) = \frac{N!}{n_d ! (N - n_d)!} 2^{n_d},$$
$$\frac{\Delta X(n_d + 1)}{\Delta X(n_d)} = 2 \frac{N - n_d}{n_d + 1} \cong 2 \frac{N - n_d}{n_d}.$$

297



Рис. 4.23. Полупроводник

п-типа

В результате

$$\mu = E_d - kT \ln\left(2\frac{N - n_d}{n_d}\right),$$
$$n_d = \frac{N}{2^{-1} \exp[(E_d - \mu)/kT] + 1}.$$

Число ионизованных доноров

$$n_{+} = N - n_{d} = \frac{N}{1 + 2\exp[(\mu - E_{d})/kT]}.$$
 (II.10.17)

Учитывая число электронов в зоне проводимости (П.10.9) и пренебрегая числом дырок в валентной зоне при низкой температуре, получаем условие электронейтральности $n_{+} = n_{e}$ в виде

$$\frac{N}{1+2\exp[(\mu - E_d)/kT]} = n_{\rm IIIP} e^{(\mu - E_g)/kT}.$$
 (II.10.18)

При достаточно низкой температуре $2e^{(\mu - E_d)/kT} >> 1$ из (П.10.18) находим

$$\mu = \frac{E_g + E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N}{2n_{\rm np}},$$

$$\mu(T \to 0) = \frac{E_g + E_d}{2}.$$
 (II.10.19)

При низкой температуре уровень Ферми находится посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости.

10.6. Найти химический потенциал и внутреннюю энергию слабо вырожденного трехмерного газа с активностью $A = e^{\mu/kT} < 1$.

Активность получим из (4.29) в виде

$$\frac{n}{a} = \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon}{A^{-1} e^{\varepsilon/kT} + \rho} = A \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1 + \rho \, A e^{-\varepsilon/kT}} \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon.$$

Разлагаем знаменатель в ряд по степеням *A* <1, оставляем первые два слагаемых, используем (2.132) и находим

$$\frac{n}{a} \cong A \int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} \left(1 - \rho A e^{-\varepsilon/kT}\right) d\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} A(kT)^{3/2} \left(1 - \rho \frac{A}{2^{3/2}}\right),$$

тогда

$$A = \frac{2n}{\sqrt{\pi} a(kT)^{3/2}} \left(1 - \rho \frac{A}{2^{3/2}} \right)^{-1} \cong \frac{2n}{\sqrt{\pi} a(kT)^{3/2}} \left(1 + \rho \frac{A}{2^{3/2}} \right).$$

В первом приближении полагаем второе слагаемое в скобках равным нулю и получаем (4.31) $A = A_{\kappa \pi}(T, n)$. В следующем приближении полагаем во втором слагаемом $A = A_{\kappa \pi} = e^{\mu_{\kappa \pi}/kT}$ и находим

$$A \equiv e^{\frac{\mu}{kT}} = A_{\kappa\pi} \left(1 + \rho \frac{A_{\kappa\pi}}{2^{3/2}} \right), \qquad (\Pi.10.20)$$
$$\mu = kT \ln A = kT \left[\ln A_{\kappa\pi} + \ln \left(1 + \rho \frac{A_{\kappa\pi}}{2^{3/2}} \right) \right] \cong$$
$$\cong \mu_{\kappa\pi} + \frac{\rho}{2^{3/2}} kT \exp \left(\frac{\mu_{\kappa\pi}}{kT} \right). \qquad (\Pi.10.21)$$

Химический потенциал слабо вырожденного ферми-газа больше, а бозе-газа меньше, чем у классического газа.

Внутренняя энергия квантового газа

$$U = \int_{0}^{\infty} \varepsilon \,\overline{n}_{\rho}(\varepsilon) g(\varepsilon) \,d\varepsilon = aV \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{A^{-1} e^{-\varepsilon/kT} + \rho} = aVA \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT}}{1 + \rho A e^{-\varepsilon/kT}} \,d\varepsilon.$$

Разлагаем знаменатель в ряд по степеням А и оставляем первые два слагаемых:

$$U \cong aVA \int_{0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{3/2} (1 - A\rho e^{-\varepsilon/kT}) d\varepsilon =$$
$$= aV \frac{3\sqrt{\pi}}{4} A (kT)^{5/2} \left(1 - \rho \frac{A}{2^{5/2}}\right).$$

Используя (П.10.20), находим

$$U \cong aV \frac{3\sqrt{\pi}}{4} A_{\rm KJI} (kT)^{5/2} \left(1 - \rho \frac{A_{\rm KJI}}{2^{5/2}} + \rho \frac{A_{\rm KJI}}{2^{3/2}} \right).$$

Учитывая aV = aN / n и выражение (4.31) для классической активности, получаем внутреннюю энергию слабо вырожденного газа

$$U \cong \frac{3}{2} NkT \left(1 + \rho \frac{A_{\text{KII}}}{2^{5/2}} \right). \tag{\Pi.10.22}$$

По сравнению с классическим газом внутренняя энергия фермионов больше, а бозонов – меньше.

Результаты для химического потенциала (П.10.21) и внутренней энергии (П.10.22) соответствуют взаимному «отталкиванию» фермионов благодаря принципу Паули и «притяжению» бозонов, имеющему квантовую интерференционную природу.

10.7. Для сильного вырождения *kT* << µ получить **разложения** Зоммерфельда

$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \,\overline{n}_{\rm F}(\varepsilon) \,d\varepsilon \cong \int_{0}^{\mu} f(\varepsilon) \,d\varepsilon + \frac{1}{6} (\pi kT)^2 f'(\mu) \,, \qquad (\Pi.10.23)$$

$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \,\overline{n}_{\rm B}(\varepsilon) \,d\varepsilon \cong -\int_{0}^{\mu} f(\varepsilon) \,d\varepsilon + \frac{1}{3} (\pi kT)^2 f'(\mu) \qquad (\Pi.10.24)$$

и доказать

$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \frac{\partial \overline{n}_{\rm F}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \simeq -f(\mu) - \frac{1}{6} (\pi kT)^2 f''(\mu), \qquad (\Pi.10.25)$$

$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \frac{\partial \overline{n}_{\rm B}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \cong f(\mu) - f(0) - \frac{1}{3} (\pi kT)^2 f''(\mu) . \qquad (\Pi.10.26)$$

Вычисляем

$$F \equiv \int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \,\overline{n}_{\rho}(\varepsilon) \,d\varepsilon = \int_{0}^{\infty} \frac{f(x) \,dx}{\exp[(x-\mu)/kT] + \rho},$$

где $\rho = \pm 1$. Замена $(x - \mu) / kT = z$ дает

$$\frac{F}{kT} = \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{f(\mu + zkT)}{e^z + \rho} dz = \int_{0}^{\infty} \frac{f(\mu + zkT)}{e^z + \rho} dz + \int_{-\mu/kT}^{0} \frac{f(\mu + zkT)}{e^z + \rho} dz = \int_{0}^{\infty} \frac{f(\mu + zkT)}{e^z + \rho} dz + \int_{0}^{\mu/kT} \frac{f(\mu - zkT)}{e^{-z} + \rho} dz.$$

Используя

$$\rho^2 = 1$$
, $\frac{1}{a+\rho} = \rho - \frac{1}{(1/a)+\rho}$, $a = e^{-z}$,

преобразуем второй интеграл

$$\frac{F}{kT} = \int_{0}^{\infty} \frac{f(\mu + zkT)}{e^{z} + \rho} dz + \rho \int_{0}^{\mu/kT} f(\mu - zkT) dz - \int_{0}^{\mu/kT} \frac{f(\mu - zkT)}{e^{z} + \rho} dz$$

При $kT \ll \mu$ верхний предел в третьем интеграле считаем бесконечным, во втором интеграле заменяем $\mu - kT \ z = x$, получаем

$$F \cong kT \int_0^\infty \frac{f(\mu + zkT) - f(\mu - zkT)}{e^z + \rho} dz + \rho \int_0^\mu f(x) dx.$$

Разлагаем $f(\mu \pm zkT)$ в ряд Маклорена и ограничиваемся первыми двумя слагаемыми

$$F \cong \rho \int_{0}^{\mu} f(x) \, dx + 2(kT)^2 f'(\mu) \int_{0}^{\infty} \frac{z}{e^z + \rho} \, dz \, .$$

При $\rho = \pm 1$ используем

$$\int_{0}^{\infty} \frac{z}{e^{z} + 1} dz = \frac{\pi^{2}}{12}, \quad \int_{0}^{\infty} \frac{z}{e^{z} - 1} dz = \frac{\pi^{2}}{6}$$

и получаем формулы (П.10.23) и (П.10.24), которые установил А. Зоммерфельд в 1928 г. при разработке квантовой теории металлов.

Интеграл в (П.10.25) вычисляем по частям, используя $\overline{n}_{\rm F}(0) = 1$, $\overline{n}_{\rm F}(\infty) = 0$:

$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \frac{\partial \overline{n}_{\rm F}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -f(0) - \int_{0}^{\infty} f'(\varepsilon) \, \overline{n}_{\rm F}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Последний интеграл выражаем при помощи (П.10.23) и получаем (П.10.25).

Интеграл в (П.10.26) вычисляем по частям, используя $\overline{n}_{\rm B}(0) = B << 1$ при $kT << \mu$ и $\overline{n}_{\rm B}(\infty) = 0$:

$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \frac{\partial \overline{n}_{\rm B}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -B f(0) - \int_{0}^{\infty} f'(\varepsilon) \overline{n}_{\rm B}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Последний интеграл выражаем при помощи (П.10.24) и получаем (П.10.26).

10.8. Найти химический потенциал сильно вырожденного электронного газа при $kT \ll \mu$.

Число электронов $N = \int_{0}^{\infty} g(\varepsilon) \overline{n}_{\rm F}(\varepsilon) d\varepsilon$ не зависит от температуры. При $T \to 0$ находим $N = \int_{0}^{\varepsilon_{\rm F}} g(\varepsilon) d\varepsilon$, при $kT << \mu$ используем (П.10.23) $N = \int_{0}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{6} (\pi kT)^2 g'(\mu)$.

Приравниваем результаты:

$$\int_{\mu}^{\varepsilon_{\rm F}} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{6} (\pi kT)^2 g'(\mu) \, .$$

Близость μ и $\varepsilon_{\rm F}$ дает $\int_{\mu}^{\varepsilon_{\rm F}} g(\varepsilon) d\varepsilon \cong (\varepsilon_{\rm F} - \mu) g(\varepsilon_{\rm F})$. В итоге получаем

$$\mu(T) \cong \varepsilon_{\rm F} - \frac{1}{6} (\pi kT)^2 \frac{g'(\varepsilon_{\rm F})}{g(\varepsilon_{\rm F})}.$$
 (II.10.27)

Для трехмерного газа с $g(\varepsilon) = aV\sqrt{\varepsilon}$ находим

$$\mu(T) \cong \varepsilon_{\rm F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}} \right)^2 \right]. \tag{\Pi.10.28}$$

С увеличением температуры от нуля до $kT \ll \varepsilon_F$ химический потенциал сильно вырожденного трехмерного электронного газа уменьшается. Для большого интервала температур график $\mu(T)$ показан на рис. 4.6.

Для двухмерного газа плотность состояний не зависит от энергии, тогда из (П.10.27) получаем $\mu(T) \cong \varepsilon_{\rm F}$ в указанном интервале температур.

Для одномерного газа плотность состояний (3.16) $g(\varepsilon) = c \varepsilon^{-1/2}$, тогда

$$\mu(T) \cong \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right].$$
(Π.10.29)

Химический потенциал одномерного электронного газа при kT << ε_F увеличивается с ростом температуры.

10.9. Найти внутреннюю энергию и теплоемкость сильно вырожденного электронного газа при *kT* << µ. Рассмотреть трехмерный газ.

Внутренняя энергия газа

$$U(T) = \int_{0}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) \overline{n}_{\mathrm{F}}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad U(T=0) = \int_{0}^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Используя (П.10.23), вычисляем интеграл

$$U(T) \cong \int_{0}^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{6} (\pi kT)^{2} [g(\mu) + \mu g'(\mu)] =$$
$$= U(T=0) - \int_{\mu}^{\mu_{0}} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{6} (\pi kT)^{2} [g(\mu) + \mu g'(\mu)].$$

Учитывая близость µ и ε_F, получаем

$$\int_{\mu}^{\varepsilon_{\rm F}} \varepsilon g(\varepsilon) \, d\varepsilon \cong \mu(\varepsilon_{\rm F} - \mu) \, g(\varepsilon_{\rm F}) \, .$$

Из (П.10.27) выражаем

$$\frac{1}{6}(\pi kT)^2 \mu g'(\mu) \cong \mu(\varepsilon_{\rm F} - \mu) g(\varepsilon_{\rm F}) \,.$$

В результате

$$U(T) \cong U(T=0) + \frac{\pi^2}{6} g(\varepsilon_{\rm F}) (kT)^2.$$
 (II.10.30)

Откуда находим

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2 k}{3} g(\varepsilon_{\rm F}) kT . \qquad (\Pi.10.31)$$

Теплоемкость сильно вырожденного *f*-мерного электронного газа пропорциональна плотности состояний и первой степени температуры. При $T \to 0$ получаем $C_V \to 0$, что согласуется с третьим началом термодинамики.

Для трехмерного газа из N частиц с учетом (4.38) $g(\varepsilon_{\rm F}) = \frac{3N}{2\varepsilon_{\rm F}}$ и

(4.43) $U(T=0) = 3\varepsilon_F N / 5$ из (П.10.30) получаем

$$U(T) \cong \frac{3}{5} \varepsilon_{\rm F} N + \frac{\left(\pi kT\right)^2}{4\varepsilon_{\rm F}} N . \qquad (\Pi.10.32)$$

Второе слагаемое по порядку величины равно $\left(\frac{3}{2}kT\right)\left(N\frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}}\right)$. Выра-

жение в первых скобках – тепловая энергия электрона. Выражение во вторых скобках равно числу активированных электронов в полосе энергии шириной kT около уровня Ферми. Только эти электроны дают вклад в теплоемкость и их доля мала при $kT \ll \epsilon_F$. Из (П.10.31) находим

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} k N \frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}}.$$
 (II.10.33)

Для серебра $C_V = 0.9 \cdot 10^{-4} N kT$. Теплоемкость электронного газа металла пренебрежимо мала по сравнению с теплоемкостью кристаллической решетки, равной 3kN.

10.10. Найти концентрацию электронов, при которой они становятся ультрарелятивистскими при $T \rightarrow 0$ благодаря принципу Паули. Рассмотреть трехмерный и двухмерный газы.

С увеличением концентрации электронов повышается энергия Ферми. Для ультрарелятивистского трехмерного газа используем плотность состояний (П.8.21) $g(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{(Ch)^3} \varepsilon^2$. При $T \to 0$ концентрация электронов

 $n = \frac{8\pi}{(Ch)^3} \int_0^{\varepsilon_{\rm F}} \varepsilon^2 d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\varepsilon_{\rm F}}{Ch}\right)^3,$

энергия Ферми

$$\varepsilon_{\rm F} = Ch \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}.\tag{\Pi.10.34}$$

При $\varepsilon_{\rm F} \ge mC^2$ находим

$$n \ge \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mC}{h}\right)^3 = 0,56 \cdot 10^{30} \,\mathrm{cm}^{-3}.$$

Такая концентрация существует в звезде белый карлик.

Для ультрарелятивистского двухмерного газа используем плотность состояний (П.8.22) $g(\varepsilon) = \frac{4\pi S}{(Ch)^2} \varepsilon$. При $T \to 0$ поверхностная кончентрация электронор

концентрация электронов

$$n = \frac{4\pi}{(Ch)^2} \int_0^{\varepsilon_{\rm F}} \varepsilon d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{\varepsilon_{\rm F}}{Ch}\right)^2,$$

энергия Ферми

$$\varepsilon_{\rm F} = Ch \left(\frac{n}{2\pi}\right)^{1/2}.\tag{\Pi.10.35}$$

При $\varepsilon_{\rm F} \ge mC^2$ получаем

$$n \ge 2\pi \left(\frac{mC}{h}\right)^2 = 1,07 \cdot 10^{20} \,\mathrm{cm}^{-2}.$$

В полупроводниковых гетероструктурах концентрация электронов гораздо меньшая и электроны не релятивистские.

10.11. Для сильно вырожденного трехмерного электронного газа найти намагниченность, вызванную спиновым магнитным моментом электрона.

У электрона в магнитном поле *B* изменяется энергия благодаря спиновому магнитному моменту $p_M = \mu_B$, где $\mu_B -$ магнетон Бора. Если момент направлен по полю, то энергия уменьшается ($\Delta \varepsilon = -\mu_B B$), если против поля, то энергия увеличивается ($\Delta \varepsilon = \mu_B B$). У частицы с энергией ε импульс зависит от проекции спина

$$\varepsilon = p_{+}^{2} / (2m) - \mu_{B}B$$
, $\varepsilon = p_{-}^{2} / (2m) + \mu_{B}B$.

Плотность состояний есть функция импульса и зависит от проекции спина

$$g_{\pm}(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon \pm \mu_{\rm B} B),$$

где $g(\varepsilon)$ – плотность состояний в единице объема, учитывающая две проекции спина. Среднее число электронов в одном состоянии является функцией полной энергии $\overline{n}_{\pm}(\varepsilon) = \overline{n}(\varepsilon)$. Тогда магнитный момент единицы объема

$$P_M = \mu_{\rm B} (n_+ - n_-) = \frac{\mu_{\rm B}}{2} \int_0^\infty [g(\varepsilon + \mu_{\rm B}B) - g(\varepsilon - \mu_{\rm B}B)] \overline{n}(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где n_{\pm} – концентрация электронов со спином по полю и против поля. Разлагаем плотность состояний в ряд Маклорена, и ограничиваемся для слабых полей первыми двумя слагаемыми $g(\epsilon \pm \mu_{\rm B}B) \cong$ $\cong g(\epsilon) \pm \mu_{\rm B}B g'(\epsilon)$, находим

$$P_M = \mu_B^2 B \int_0^\infty \overline{n}(\varepsilon) \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \qquad (\Pi.10.36)$$

Интегрируем по частям, учитываем $\overline{n}(\infty) = 0$, g(0) = 0, получаем намагниченность

$$P_M = \mu_{\rm B}^2 B \int_0^\infty g(\varepsilon) \left(-\frac{\partial \overline{n}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon ,$$

магнитную восприимчивость

$$\chi_P \equiv \frac{\partial P_M}{\partial B}\Big|_{B=0} = \mu_B^2 \int_0^\infty g(\varepsilon) \left(-\frac{\partial \overline{n}}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon. \qquad (\Pi.10.37)$$

Для сильно вырожденного газа используем (П.10.25) для вычисления интеграла, находим

$$\chi_P = \mu_B^2 \left[g(\mu) + \frac{(\pi kT)^2}{6} g''(\mu) \right].$$
(Π.10.38)

При $T \to 0$ учитываем (4.38) $g(\varepsilon_{\rm F}) = 3n/(2\varepsilon_{\rm F})$ и получаем парамагнитную восприимчивость Паули вырожденного электронного газа

$$\chi_P = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2 n}{\epsilon_F} = \frac{1}{4} \left(\frac{3n}{\pi^4}\right)^{1/3} \frac{e^2 m}{m_0^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{e^2}{h} \left(\frac{m}{m_0}\right)^2 v_F, \quad (\Pi.10.39)$$

где m_0 – масса свободного электрона; m – эффективная масса электрона в кристалле; $v_{\rm F}$ – скорость Ферми.

10.12. Невырожденный электронный трехмерный газ находится в слабом магнитном поле. Найти намагниченность, вызванную спиновым магнитным моментом электрона.

Для невырожденного электронного газа пренебрегаем единицей в знаменателе $\overline{n}(\varepsilon)$. Из (П.10.36) для трехмерного газа с $g(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$, где $a = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2}$, получаем $P_M = \frac{a}{2} \mu_B^2 B e^{\mu/kT} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon = \frac{\mu_B^2 B}{kT} \left[\frac{\sqrt{\pi} a}{2} e^{\mu/kT} (kT)^{3/2} \right],$

где использовано (2.132). Выражение в квадратных скобках равно концентрации электронов *n* согласно (4.30). В результате намагниченность и парамагнитная восприимчивость

$$P_M = \frac{\mu_{\rm B}^2 n}{kT} B, \qquad (\Pi.10.40)$$

$$\chi_P \equiv \frac{\partial P_M}{\partial B} \bigg|_{B=0} = \frac{\mu_B^2 n}{kT}.$$
 (II.10.41)

Сравнение (П.10.41) с (П.9.28) дает $\chi_P = -3\chi_D$. Для невырожденного электронного газа парамагнитная восприимчивость, вызванная спиновым магнитным моментом электрона, в три раза больше диамагнитной восприимчивости, вызванной квантованием орбитального движения электрона в магнитном поле. В результате электронный газ проявляет парамагнетизм.

10.13. Для газа частиц со спектром энергии $\{\varepsilon_m\}$ доказать формулу энтропии

$$S = k \sum_{m} \left[\ln Z_L(\varepsilon_m) - \frac{\mu - \varepsilon_m}{kT} \overline{n}_m \right] = -k \sum_{m} \overline{\ln W(n_m)}, \quad (\Pi.10.42)$$

где $n_m \equiv n(\varepsilon_m)$ – число частиц на уровне *m*. Найти омега-потенциал, применить результат к фермионам и бозонам.

Омега-потенциал (4.6) и статистическую сумму (4.7)

$$\Omega = -kT \sum_{m} \ln Z_L(\varepsilon_m), \quad Z_L(\varepsilon_m) = \sum_{n_m} e^{(\mu - \varepsilon_m)n_m/kT}$$

с учетом

$$\frac{1}{Z_L(\varepsilon_m)} \frac{\partial Z_L(\varepsilon_m)}{\partial T} = -\frac{\mu - \varepsilon_m}{kT^2} \sum_{n_m} n_m \frac{1}{Z_L(\varepsilon_m)} e^{(\mu - \varepsilon_m)n_m/kT} =$$
$$= -\frac{\mu - \varepsilon_m}{kT^2} \sum_{n_m} n_m W(n_m)$$

подставляем в (2.179) $S = -\partial \Omega / \partial T$ и получаем первое равенство в (П.10.42).

Вероятность (4.8) обнаружения n_m частиц с энергией ε_m

$$W(n_m) = \frac{1}{Z_L(\varepsilon_m)} e^{(\mu - \varepsilon_m)n_m/kT}, \quad \ln W(n_m) = -\ln Z_L(\varepsilon_m) + \frac{\mu - \varepsilon_m}{kT} n_m$$

подставляем в

$$-k \overline{\ln W(n_m)} \equiv -k \sum_{n_m} W(n_m) \ln W(n_m)$$

и получаем второе равенство в (П.10.42). Результат согласуется с формулой Больцмана для энтропии (3.24), примененной к невырожденному состоянию с $G_j = 1$. Вырождение учитывается в (П.10.42) при суммировании по уровням энергии.

Из объединенного распределения (4.23)

$$\overline{n}_{\rho}(\varepsilon_m) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_m - \mu)/kT} + \rho}$$

выражаем

$$\frac{\mu - \varepsilon_m}{kT} = \ln \overline{n}_{\rho}(\varepsilon_m) - \ln[1 - \rho \overline{n}_{\rho}(\varepsilon_m)],$$

где $\rho = 1$ для фермионов; $\rho = -1$ для бозонов. Объединенная статистическая сумма имеет вид

$$Z_{L,\rho}(\varepsilon_m) = \left[1 + \rho \ e^{(\mu_\rho - \varepsilon_m)/kT}\right]^{1/\rho}, \qquad (\Pi.10.43)$$

тогда

$$\ln Z_{L,\rho}(\varepsilon_m) = \frac{1}{\rho} \ln \left[1 + \rho \, e^{(\mu_\rho - \varepsilon_m)/kT} \right] =$$
$$= -\frac{1}{\rho} \ln \left[1 - \rho \, \overline{n_\rho}(\varepsilon_m) \right]. \tag{\Pi.10.44}$$

Из (П.10.42) получаем

$$S_{\rho} = -k \sum_{m} \left\{ \overline{n}_{\rho}(\varepsilon_{m}) \ln \overline{n}_{\rho}(\varepsilon_{m}) + \frac{1}{\rho} [1 - \rho \overline{n}_{\rho}(\varepsilon_{m})] \ln[1 - \rho \overline{n}_{\rho}(\varepsilon_{m})] \right\}.$$

В частности

$$S_{\rm F} = -k \sum_{m} \left[(1 - \overline{n}_m) \ln(1 - \overline{n}_m) + \overline{n}_m \ln \overline{n}_m \right],$$

$$S_{\rm B} = k \sum_{m} \left[(1 + \overline{n}_m) \ln(1 + \overline{n}_m) - \overline{n}_m \ln \overline{n}_m \right]. \qquad (\Pi.10.45)$$

Из (4.6), (4.23) и (П.10.44) находим Ω-потенциал:

$$\Omega_{\rho} = \frac{kT}{\rho} \sum_{m} \ln[1 - \rho \,\overline{n}_{\rho}(\varepsilon_{m})],$$

$$\Omega_{\rm F} = -kT \sum_{m} \ln[1 + e^{(\mu_{\rm F} - \varepsilon_{m})/kT}],$$

$$\Omega_{\rm B} = kT \sum_{m} \ln[1 - e^{(\mu_{\rm B} - \varepsilon_{m})/kT}].$$
(II.10.46)

Результат для бозонов согласуется с (П.13.12).

4.11. Фотонный газ

Фотонный газ в полости состоит из квантов фотонов, являющихся бозонами, для которых не действует принцип запрета Паули, их число в одном состоянии не ограничено. Взаимное интерференционное «притяжение» бозонов приводит к их корреляции, они перемещаются согласованно. Состоянием фотонов является электромагнитная волна.

Фотон. Для объяснения экспериментальных результатов по тепловому излучению М. Планк в 1900 г. ввел представление о том, что испускание и поглощение излучения происходит квантами с энергией $\varepsilon = hv$. А. Эйнштейн в 1905 г. использовал понятие кванта излучения для объяснения законов фотоэффекта, связав количество квантов с интенсивностью волны. Он ввел импульс кванта в 1916 г. Квантовую природу излучения экспериментально подтвердил А. Комптон в 1923 г. Название кванта (от др.-греч. $\phi \omega \tau \circ \zeta$ – «свет») дал Г. Льюис в 1926 г. Модуль импульса и энергия фотона определяются длиной и частотой электромагнитной волны

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} = \frac{\hbar \omega}{C},$$

$$\varepsilon = \hbar \omega = h \nu = \frac{Ch}{\lambda} = Cp . \qquad (4.97)$$

Спин фотона $S = 1\hbar$, и он является бозоном. Масса фотона равна нулю, он не может находиться в покое и движется в вакууме со скоростью света *C*. Для такого движения теория относительности допускает лишь две проекции спина – по и против скорости, что соответствует двум типам поляризации света, поэтому кратность вырождения состояния фотона $N_S = 2$.

Фотонный газ. Электромагнитное излучение испускается и поглощается заряженными частицами стенок полости, переходящими с одного энергетического уровня на другой при участии теплового движения и изменяющими свою энергию квантами, носителями которых являются фотоны. Множество фотонов в полости образует фотонный газ. После испускания и до поглощения фотон не локализован в пространстве, состоянием фотонного газа является волна. Плотность состояний получена в примере 8.11 на основе дисперсионного соотношения (4.97) $\varepsilon = Cp$ путем использования фазового пространства. Температуру стенок полости считаем одинаковой и постоянной, тогда фотонный газ в полости равновесный. Среднее число фотонов, связанных с волной, определяется температурой и выражается распределением Бозе-Эйнштейна. Двойственность волна-частица проявляется в том, что неопределенности числа фотонов δΝ и фазы волны δφ связаны соотношением $\delta N \delta \phi \ge 1/2$. Чем точнее измеряется фаза волны, тем менее известно число фотонов в волне, и наоборот.

Плотность состояний. Все точки и направления полости считаем равноправными, тогда в единице объема в интервале частот ($\omega, \omega + d\omega$) находится число состояний (П.8.25), т. е. число независимых волн

$$g(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi^2 C^3} \omega^2 d\omega. \qquad (4.98)$$

Например, для излучения красного цвета с $\lambda = 0, 6$ мкм, $\omega \approx 3 \cdot 10^{15}$ рад/с в объеме $V = 1 \text{ м}^3$, в единичном интервале частоты число волн $g(\omega) \Delta \omega = 3, 38 \cdot 10^4 \text{ м}^{-3}$.

Химический потенциал. У фотона нет заряда. Число фотонов меняется при излучении и поглощении света заряженными частицами, поэтому химический потенциал фотона не может быть получен из условия нормировки на число частиц. Условием термодинамического равновесия фотонного газа является минимум свободной энергии

$$\left(\partial F / \partial n_{\gamma}\right)_{T,V} = 0.$$

Для теплового излучения, испускаемого стенками полости объемом V с температурой T, химический потенциал определяется в виде (2.151)

$$\mu \equiv \left(\partial F / \partial n_{\gamma}\right)_{T,V}.$$

Сравнение соотношений дает

$$\mu = 0.$$
 (4.99)

Химический потенциал теплового равновесного фотонного газа равен нулю.

Для нетепловых фотонов, возникающих при соединении электрона *е* и дырки *h* полупроводникового светодиода в реакции $e + h \rightarrow \gamma$, вклад в свободную энергию дают фотон, электрон и дырка. Условие минимума получает вид

$$\mu_e \, dn_e + \mu_h \, dn_h + \mu_\gamma \, dn_\gamma = 0 \, .$$

Учитывая $dn_{\gamma} = -dn_e = -dn_h$ и противоположные знаки химического потенциала электронов и дырок, находим

$$\mu_{\nu} = \mu_e + \mu_h = (\varepsilon_F)_e - (\varepsilon_F)_h, \qquad (4.100)$$

где $\varepsilon_{\rm F}$ – энергия Ферми. Аналогично определяется химический потенциал фотонов, создаваемых газовым разрядом, лазером, люминесцентным источником.

Число фотонов. Из распределения Бозе–Эйнштейна (4.18) с учетом (4.99) получаем среднее число тепловых фотонов в волне с частотой ω

$$\overline{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$
(4.101)

На поверхности Солнца T = 5000 К, kT = 0,43 эВ, для оптических фотонов с энергией $\hbar\omega = (1,6...3,3)$ эВ заполненность состояний мала $\overline{n}(\omega) = (25-0,5)\cdot 10^{-3}$ и выходит на единицу при температуре $T = 1,44 \hbar\omega/k = (2,68...5,52)\cdot 10^4$ К. Для сравнения у лазера заселенность моды излучения $\overline{n}(\omega) >> 1$ и из (4.101) находим $e^{\hbar\omega/kT} \sim 1$, $kT >> \hbar\omega$, поэтому лазерное излучение имеет высокую эффективную температуру $kT \sim \hbar\omega \overline{n}$ и способно резать металл.

Концентрация фотонов в интервале частот ($\omega, \omega + d\omega$)

$$dn(\omega) = \overline{n}(\omega) g(\omega) d\omega. \qquad (4.102)$$

Используя число волн в единице объема (4.98) и число фотонов в волне (4.101), из (4.102) находим концентрацию фотонов в интервале частот ($\omega, \omega + d\omega$)

$$dn(\omega) = \frac{1}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^2}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} d\omega.$$
(4.103)

Концентрация фотонов со всеми частотами

$$n = \int dn(\omega) = \frac{1}{\pi^2 C^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Вычисляем интеграл по формуле

$$\int_{0}^{\infty} \frac{t^{n} dt}{e^{at} - 1} = \frac{1}{a^{n+1}} \Gamma(n+1) \zeta(n+1) .$$
(4.104)

Получаем

$$n = \frac{2}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar C}\right)^3 \zeta(3), \qquad (4.105)$$

где дзета-функция Римана $\zeta(3) = 1,202$, тогда

$$n = 0,244 \left(\frac{kT}{\hbar C}\right)^3 \cong 20,3 \; (\text{cm} \cdot \text{K})^{-3} T^3,$$

$$N = nV = 0,244 \left(\frac{k}{\hbar C}\right)^3 T^3 V = 20,05 (\text{cm} \cdot \text{K})^{-3} T^3 V.$$
(4.106)

Число фотонов пропорционально объему полости и третьей степени температуры стенок. При нормальной температуре T = 300 Kнаходим $n \cong 0,54 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Эти фотоны поддерживают тепловое равновесие тел, находящихся в полости. В (4.106) величина $\frac{\hbar C}{kT} \equiv L_{\kappa}$ – размер области, занятой фотоном, или длина когерентности, т. е. расстояние, на протяжении которого согласована фаза электромагнитной волны теплового излучения. При T = 300 K получаем $L_{\kappa} = 7,7 \text{ мкм}$.

Величина $\left(\frac{\hbar C}{kT}\right)^3 \equiv V_{\rm K}$ – объем когерентности, в пределах которого взаимно согласованы фазы волн. Из (4.106) следует, что число фотонов в объеме когерентности порядка единицы, поэтому между фотонами теплового излучения нет фазовой согласованности.

Реликтовое излучение (от лат. *reliquiae* – «остатки») испущено при образовании Вселенной в результате «большого взрыва», произошедшего $13,8 \cdot 10^9$ лет тому назад. По мере расширения шара огня температура и энергия фотонов уменьшались, через ~ $350 \cdot 10^3$ лет температура стала порядка 3000 К. При такой температуре энергия кулоновского притяжения протона и электрона превысила энергию теплового фотона и образовались атомы водорода. Фотоны перестали интенсивно взаимодействовать с материей, Вселенная стала прозрачной. Число фотонов перестало существенно изменяться и сохранилось до нашего времени. Из (4.106) при N = const находим связь характерного расстояния между галактиками с температурой реликтового излучения:

$$T^3 R^3 = \text{const}, \quad T \sim 1/R.$$

Следовательно, температура излучения понижается обратно пропорционально растущему расстоянию R между космическими телами. В настоящее время спектральные измерения газа реликтовых фотонов дают температуру T = 2,726 К и химический потенциал $\mu < 10^{-4} kT$. Максимум излучения приходится на длину волны ~1,3 мм. Из (4.106)

находим текущую концентрацию $n = 406 \text{ см}^{-3}$ и с учетом (П.11.1) поток фотонов $Cn/4 = 3 \cdot 10^{12}$ частиц / см² · с . Для сравнения поток нейтрино от Солнца у Земли 6,6·10¹⁰ частиц / см² · с . Поток реликтовых фотонов не зависит от времени года и от направления наблюдения. Максимальное различие по направлениям регистрируемых температур ~0,006 К вызвано эффектом Доплера и связано с движением Земли вместе с галактикой Млечный Путь со скоростью ~370 км/с относительно собственной системы отсчета большого взрыва.

Реликтовое излучение предсказал Г.А. Гамов (1904–1968) на основе модели «горячей Вселенной», предложенной им в 1946 г. В 1956 г. он оценил температуру излучения в 6 К. Излучение, не зависящее от времени, с одинаковой интенсивностью по всем направлениям с температурой $T \cong 2,7$ К обнаружил в 1955 г. аспирант Т.А. Тер-Шмаонов, работающий под руководством С.Э. Хайкина и Н.Л. Кайдановского. Использовалась радиоаппаратура на волне 3,2 см с рекордной чувствительностью, предназначенная для радиотелескопа РАТАН-600. Статья опубликована в журнале «Приборы и техника эксперимента», № 1, 1957 г. Обнаруженное излучение Тер-Шмаонов объяснил радиоизлучением атмосферы. Независимо зарегистрировали излучение на волне 7,35 см А. Пензиас и Р. Вильсон в 1965 г. Им дали Нобелевскую премию в 1978 г.

Термин «реликтовое излучение» ввел астрофизик И.С. Шкловский, поскольку это излучение отражает состояние Вселенной на ранних этапах эволюции. Спектральный, угловой и поляризационный анализ реликтового излучения позволил получить закон изменения скорости разбегания галактик с течением времени и доказать, что средняя плотность всех видов материи близка к критической $\rho_c \sim 10^{-29} \, \Gamma/cm^3$, геометрия Вселенной евклидова, пространство плоское.

Спектральная плотность излучения. Одному состоянию, т. е. волне с частотой ω , соответствует при температуре *T* число фотонов (4.101). Учитывая энергию фотона (4.97), получаем среднюю тепловую энергию волны с частотой ω

$$\overline{E_1}(\omega) = \hbar\omega \,\overline{n}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$
(4.107)

Кроме тепловой энергии (4.107) колебательное состояние включает квантовую энергию нулевых колебаний $\hbar\omega/2$, существенную при низкой температуре, что использовано в примере 11.5. При высокой температуре $kT >> \hbar\omega$ экспоненту в (4.107) разлагаем в ряд, ограничиваемся первыми двумя слагаемыми $e^{\hbar\omega/kT} \cong 1 + \hbar\omega/kT$ и находим $\overline{E_1} \cong kT$. Отсутствие зависимости от частоты при высокой температуре соответствует теореме классической физики о распределении энергии по степеням свободы, где согласно (П.4.2) средняя энергия линейного гармонического осциллятора равна kT. Эта теорема не выполняется при низкой температуре в квантовой области.

В единице объема фотонного газа в интервале частот ($\omega, \omega + d\omega$) находится число состояний $g(\omega) d\omega$, каждое с энергией (4.107), тогда плотность тепловой энергии

$$du(\omega) = E_1(\omega) g(\omega) d\omega = \hbar \omega dn(\omega),$$

где использовано (4.102). Учитывая число фотонов (4.103), для энергии единицы объема фотонного газа в интервале частот ($\omega, \omega + d\omega$) получаем формулу Планка

$$du(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \equiv \rho_T(\omega) \, d\omega \,. \tag{4.108}$$

Спектральная плотность равна энергии единицы объема полости в единичном интервале частоты $\omega = 2\pi v$

$$\rho_T(\omega) \equiv \frac{du(\omega)}{d\omega}, \quad \rho_T(\nu) \equiv \frac{du(\nu)}{d\nu}, \quad 2\pi \, \rho_T(\omega) = \rho_T(\nu) \,.$$

Из (4.108) находим

$$\rho_T(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega/kT} - 1},\tag{4.109}$$

$$\rho_T(\mathbf{v}) = \frac{8\pi h}{C^3} \frac{\mathbf{v}^3}{e^{h\mathbf{v}/kT} - 1}.$$
(4.110)

Функция $\rho_T(\omega)$ показана на рис. 4.22. При низкой частоте $\hbar\omega \ll kT$ учитываем $e^{\hbar\omega/kT} \cong 1 + \hbar\omega/kT$ и из (4.109) получаем формулу Рэлея– Джинса

$$\rho_T(\omega \ll kT / \hbar) = \frac{1}{\pi^2 C^3} kT \,\omega^2 \,.$$

При высокой частоте $\hbar \omega >> kT$ р пренебрегаем единицей в знаменателе (4.109) и получаем **фор**мулу Вина

$$\rho_T(\omega >> kT / \hbar) =$$
$$= \frac{\hbar}{\pi^2 C^3} \omega^3 e^{-\hbar \omega / kT}.$$



Рис. 4.22. Спектральная плотность излучения

Положение экстремума $\omega_m(T)$ спектральной плотности находим из условия

$$\frac{\partial \rho_T(\omega)}{\partial \omega} \bigg|_{\omega_m} = 0$$

Для переменной $x = \hbar \omega / kT$ из (4.109) получаем

$$\frac{d}{dx}\left[\frac{x^3}{e^x-1}\right]_{x_m} = 0.$$

Приходим к уравнению

$$(3-x_m)\,e^{x_m}=3\,.$$

Решение $x_m \cong 2,822$ дает закон смещения Вина

$$\hbar \omega_m = 2,822 \ kT ,$$

$$\nu_m = 2,822 \ \frac{k}{h} T = 5,88 \cdot 10^{10} \left(\frac{\Gamma u}{K}\right) T, \qquad (4.111)$$

установленный В. Вином в 1893 г. При изменении температуры положение максимума спектральной плотности излучения сдвигается.

Например, при $T = 5000 \,\text{K}$ максимум находится в желто-зеленом участке спектра. Подставляя (4.111) в (4.109) и (4.110), получаем

$$\rho_T(\omega_m) = \frac{5,69}{h^2 C^3} (kT)^3,$$

$$\rho_T(v_m) = \frac{35,7}{h^2 C^3} (kT)^3.$$
(4.112)

С ростом температуры максимум спектральной плотности излучения увеличивается пропорционально кубу температуры.

Плотность энергии излучения со всеми частотами находим из (4.108)

$$u = \int du(\omega) = \int_{0}^{\infty} \rho_{T}(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^{2} C^{3}} \int_{0}^{\infty} \frac{\omega^{3} d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}$$

Используя (4.104), вычисляем интеграл

$$\Gamma(4)\,\zeta(4)\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 = \frac{\pi^4}{15}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4.$$

Для энергии единицы объема полости с температурой *T* находим закон Стефана–Больцмана

$$u = \sigma' T^4$$
, $\sigma' = \frac{\pi^2}{15} \frac{k^4}{(\hbar C)^3} = 7,56 \cdot 10^{-16} \frac{\Im}{M^3 \cdot K^4}$. (4.113)

Результат получил экспериментально Й. Стефан в 1879 г. и теоретически Л. Больцман в 1884 г. Из (4.113) следует, что площадь под кривой спектральной плотности энергии $\rho_T(\omega)$ на рис. 4.22 пропорциональна четвертой степени температуры.

Внутренняя энергия, или энергия излучения в полости объемом *V*, следует из (4.113)

$$U(T,V) = uV = \sigma'T^4V.$$
 (4.114)

Средняя энергия фотона $\overline{\epsilon}$. Используем среднюю энергию единицы объема (4.113) и концентрацию фотонов (4.106), получаем

$$\overline{\varepsilon} = \frac{u}{n} = \frac{\pi^2}{15 \cdot 0,244} kT \cong 2,7kT.$$
(4.115)

Для частицы классического трехмерного газа $\overline{\varepsilon} = 1,5kT$.

Свободная энергия. Используем внутреннюю энергию (4.114) и уравнение Гиббса–Гельмгольца (2.97), находим

$$F = -T\sigma' V \int_{0}^{T} T^{2} dT = -\frac{1}{3}\sigma' T^{4} V = -\frac{1}{3}U.$$
 (4.116)

Энтропия. Используя (2.45) $S = -\partial F / \partial T$ и (4.116), получаем

$$S = \frac{4}{3}\sigma'T^{3}V = \frac{4}{3}\frac{U}{T} \cong 3,6kN.$$
 (4.117)

В последнем равенстве учтено (4.106) и (4.113). Энтропия, приходящаяся на один фотон:

$$S_1 = S / N \cong 3,6k$$
, (4.118)

не зависит от температуры.

Давление. Используем (2.44) $P = -\partial F / \partial V$ и (4.116), получаем давление фотонного газа на абсолютно поглощающую стенку

$$P = \frac{1}{3}\sigma'T^4 = \frac{1}{3}\frac{U}{V} \cong 0,9nkT , \qquad (4.119)$$

где использованы $U = \overline{\epsilon} \, nV$ и (4.115) $\overline{\epsilon} \cong 2,7kT$. В результате давление равно одной трети от внутренней энергии единицы объема полости. Для классического газа давление на абсолютно поглощающую стенку P = 0,5nkT, на упруго отражающую – P = nkT.

Термодинамический потенциал Гиббса находим из (2.174) $\Phi = F + PV$. Подставляем (4.116) F = -U/3 и (4.119), получаем $\Phi = 0$. Из (2.176) $\Phi = N\mu$ следует, что химический потенциал фотона равен нулю. Это согласуется с (4.99).

Адиабатический процесс, определяемый уравнением S = const, происходит с изменением объема полости, температуры и давления. Из (4.117) $S \cong 3,6kN$ получаем N = const. При адиабатическом процессе сохраняется число фотонов. Учитываем (4.117) $S = 4\sigma' T^3 V / 3$ при S = const. Выражаем T через P с помощью (4.119) $P = \sigma' T^4 / 3$ и получаем уравнения адиабатического процесса

$$TV^{1/3} = \text{const}, PV^{4/3} = \text{const}.$$
 (4.120)

Изотермический процесс, происходящий при изменении объема полости, согласно (4.119) сохраняет давление. Из (4.106) получаем, что число фотонов в полости пропорционально ее объему.

Примеры 11

11.1. Получить закон Стефана–Больцмана для энергетической светимости и интенсивности излучения абсолютно черного тела при температуре *T*.

Энергетическая светимость *R* равна энергии, излучаемой единицей площади за единицу времени со всеми частотами и под всеми углами. Абсолютно черное тело поглощает всю падающую на него энергию. В состоянии теплового равновесия энергия, излучаемая эле-



Рис. 4.23. Падение излучения на площадку

ментом тела, равна энергии, падающей на этот элемент. Тогда светимость абсолютно черного тела равна энергии, падающей на единицу площади за единицу времени под всеми углами и со всеми частотами. Пусть абсолютно черное тело находится внутри замкнутой полости. При тепловом равновесии температура тела и стенок полости одинаковая. За единицу времени на единичную площадку, показанную на рис. 4.23, падает под углом θ к нормали энергия *Cu* cos θ , где

u – энергия единицы объема; *C* – скорость света; $\cos \theta$ – поперечное сечение пучка. Тепловое излучение в полости распространяется с равной вероятностью по всем направлениям. В результате $R = Cu \overline{\cos \theta}$, где усреднение проводится по всем направлениям падающего пучка:

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int \cos\theta \, d\Omega}{\int d\Omega} \, .$$

Используем элемент телесного угла в сферических координатах $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\phi$. Угол θ изменяется в пределах (0, $\pi/2$), угол ϕ – в пределах (0, 2π). Полный телесный угол, в пределах которого распространяется излучение в полости, равен 4π , тогда

$$\overline{\cos\theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{4}.$$

Находим

$$R = \frac{1}{4}Cu.$$
(Π.11.1)

Результат согласуется с формулой (2.135) для потока частиц. Используя (4.113) $u = \sigma' T^4$, получаем закон Стефана–Больцмана для светимости абсолютно черного тела

$$R = \sigma T^4, \qquad (\Pi.11.2)$$

где постоянная Стефана-Больцмана

$$\sigma = \frac{C}{4}\sigma' = \frac{\pi^2 k^4}{60C^2\hbar^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{BT}{M^2 \cdot K^4}.$$

Интенсивность излучения равна энергии в единичном интервале частоты, распространяющейся через единичное поперечное сечение за единицу времени в единицу телесного угла. С учетом спектральной плотности энергии (4.109) получаем

$$I(\omega) \equiv \frac{C}{4\pi} \rho_T(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^3 C^2} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}$$

11.2. Формулу Планка и закон Вина выразить через длину волны излучения λ .

В вакууме частота связана с длиной волны и скоростью света:

$$\omega = \frac{2\pi C}{\lambda}, \quad d\omega = -\frac{2\pi C}{\lambda^2} d\lambda.$$

Подстановка в (4.108) дает формулу Планка для плотности излучения в интервале (λ , $\lambda + d\lambda$) длин волн

$$du(\lambda,T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{8\pi hC}{\exp\left(\frac{hC}{kT\lambda}\right) - 1} d\lambda \equiv f(\lambda,T) \, d\lambda \,. \tag{\Pi.11.3}$$

Максимум спектральной плотности излучения $f(\lambda, T)$ определяется условием

$$\partial f(\lambda,T) / \partial \lambda \Big|_{\lambda_m} = 0.$$

Заменяя $\frac{hC}{kT\lambda} = x$, получаем

$$\left.\frac{d}{dx}\left(\frac{x^5}{e^x-1}\right)\right|_{x=x_m}=0,$$

откуда следует уравнение

$$x_m e^{x_m} = 5(e^{x_m} - 1).$$

Решение $x_m \cong 4,965$ дает закон смещения Вина

$$\lambda_m(T) = \frac{hC}{4,965 \, k} \frac{1}{T} = \frac{2898}{T}, \text{ MKM}. \tag{\Pi.11.4}$$

При T = 5800 К находим $\lambda_m = 0,50$ мкм, что соответствует максимуму спектральной плотности излучения Солнца. Из (П.11.4) получаем частоту и, сравнивая ее с (4.111), находим

$$\omega'_m \equiv 2\pi \frac{C}{\lambda_m} = 4,965 \frac{kT}{\hbar} = 1,759 \omega_m$$

Расхождение между результатами связано с тем, что в (4.111) и (П.11.4) используются разные переменные. Учитывая

$$|\Delta\lambda| = \frac{2\pi C}{\overline{\omega}^2} |\Delta\omega|,$$

получаем, что равным интервалам длин волн соответствуют интервалы частот, зависящие от частоты.

ПРИМЕРЫ 11

11.3. Найти мощность сигнала, приходящего от Солнца к Земле на антенну площадью $S = 10 \text{ m}^2$. Температура Солнца T = 5800 K, антенна регистрирует сигнал с длиной волны $\lambda = 3 \text{ см}$ в полосе частот $\Delta v = 1 \text{ M}\Gamma\mu$, коэффициент ослабления сигнала при его распространении

$$\xi = \left(\frac{\text{радиус Солнца}}{\text{расстояние Солнце}-3\text{емля}}\right)^2 = 2,17 \cdot 10^{-5}.$$

Относительная ширина регистрируемой полосы частот мала:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\lambda}{C} \,\Delta\nu = 10^{-4} \,.$$

Используем формулу Планка (4.108), находим энергию излучения в единице объема около поверхности Солнца

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\pi^2 C^3} \frac{\omega^3 \Delta \omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1},$$

где

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{2\pi\hbar C}{kT\lambda} \cong 10^{-4}, \quad \omega = \frac{2\pi C}{\lambda}, \quad \Delta\omega = 2\pi \,\Delta\nu.$$

При низкой частоте $\hbar \omega \ll kT$ разлагаем экспоненту в ряд и получаем формулу Рэлея–Джинса для энергии единицы объема излучения

$$\Delta E = \frac{kT\omega^2}{\pi^2 C^3} \Delta \omega \,. \tag{\Pi.11.5}$$

Падающая на антенну мощность равна энергии, находящейся в цилиндре с основанием *S* и с образующей, равной скорости света

$$P = S C \xi \Delta E = \xi S \frac{kT\omega^2}{(\pi c)^2} \Delta \omega \cong 2 \cdot 10^{-14} \text{ Br}.$$

11.4. Для двухмерного фотонного газа с законом дисперсии $\varepsilon = Cp$ получить формулу Планка, закон Стефана–Больцмана и закон Вина.

Считаем, что в пленке площадью S с f = 2 существует один тип поляризации электромагнитных волн, тогда $N_S = 1$. Из (3.6) в виде

$$g(\omega) = N_S \frac{dX}{d\omega},$$

используя

$$p = \frac{\varepsilon}{C} = \frac{h\omega}{2\pi C}, \quad dX = \frac{1}{h^2} S \ 2\pi p \ dp = \frac{S}{2\pi C^2} \ \omega \ d\omega,$$

находим число состояний, приходящихся на единицу площади,

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi C^2} \omega \,.$$

Учитывая число фотонов в одном состоянии (4.101), для интервала частот ($\omega, \omega + d\omega$) получаем число фотонов

$$dn(\omega) = \overline{n}(\omega) g(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi C^2} \frac{\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} d\omega.$$

Плотность энергии излучения

$$du(\omega) = \hbar \omega \, dn(\omega) = \frac{h}{(2\pi C)^2} \frac{\omega^2}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} d\omega \equiv \rho(\omega, T) \, d\omega \,,$$

где спектральная плотность

$$\rho(\omega, T) = \frac{h}{(2\pi C)^2} \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$
 (II.11.6)

Плотность энергии со всеми частотами

$$u(T) = \int \rho(\omega, T) d\omega = \frac{h}{(2\pi C)^2} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}.$$

Используя (4.104), вычисляем интеграл $\Gamma(3) \zeta(3) (kT/\hbar)^3 = 2,404 (kT/\hbar)^3$ и для двухмерного теплового излучения получаем закон Стефана–Больцмана

$$u(T) = \sigma'' T^3, \quad \sigma'' = 0.38k^3 / (\hbar C)^2 .$$
 (II.11.7)
Подставляем (П.11.6) в условие экстремума $d\rho(\omega, T)/d\omega\Big|_{\omega_m} = 0$, заменяем $\hbar\omega/kT = x$, получаем

$$\left.\frac{d}{dx}\left(\frac{x^2}{e^x-1}\right)\right|_{x_m}=0\,,$$

приходим к уравнению $(2 - x_m)e^{x_m} = 2$. Решение $x_m \cong 1,6$ дает закон Вина

$$\hbar\omega_m(T) = 1,6 \, kT \,.$$
 (II.11.8)

11.5. Энергия нулевых колебаний фотонного газа создает силу Казимира. Найти ее действие на две параллельные близко расположенные проводящие пластины при низкой температуре.

Сила Казимира действует между электрически нейтральными телами, она создается квантовыми флуктуациями в виде виртуальных фотонов, рождающихся самопроизвольно из вакуума. Для виртуальной частицы не выполняется традиционное соотношение между энергией и импульсом, и ее невозможно обнаружить детектором частиц. Виртуальный фотон с энергией $\varepsilon = \hbar \omega$ появляется на короткое время τ согласно соотношению неопределенностей $\varepsilon \tau \sim \hbar$. При низкой температуре T < 0,05 К число тепловых фотонов (4.106) мало ($N < 2,5 \cdot 10^{-3}$ см⁻³ V), и главную роль играют виртуальные фотоны.

Между пластинами виртуальные фотоны образуют электромагнитные стоячие волны с частотами ω_n , удовлетворяющими граничным условиям на пластинах. Стоячую волну с частотой ω рассматриваем как линейный осциллятор с энергией $E_N = \hbar\omega(N+1/2)$. При N <<1учитываем энергию лишь нулевых колебаний $E_0 = \hbar\omega/2$. Суммируем по всем частотам, удовлетворяющим граничным условиям, и получаем энергию поля

$$E = \frac{\hbar}{2} \sum_{n} \omega_n \; .$$

Для вычисления суммы частоту волны ω_n выражаем через волновые числа вдоль ортогональных осей $\omega_n = C \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$, где волновой вектор **k**₁ направлен перпендикулярно пластинам. Значения волновых чисел определяются граничными условиями. Считаем пластины квадратными со стороной *L*, расстояние между пластинами *l*. Периодические условия означают, что между противоположными границами доступного объема укладывается целое число $n_i = 0, 1, 2, ...$ (*i* = 1, 2, 3) полуволн, тогда

$$k_1 = \frac{\pi}{l} n_1, \quad k_2 = \frac{\pi}{L} n_2, \quad k_3 = \frac{\pi}{L} n_3.$$

Между пластинами k_1 принимает дискретные значения, вне пластин пространство неограниченное и k_1 меняется непрерывно. Следовательно, число мод и энергия между пластинами E_1 меньше, чем снаружи пластин E_2 . Сила пропорциональна градиенту энергии. В результате на пластины действует сближающая сила. Чем ближе пластины друг к другу, тем меньше частот удовлетворяют граничным условиям между пластинами, тем меньше виртуальных фотонов и меньше их энергия. Внешняя энергия при этом не меняется, поэтому сила увеличивается при сближении пластин. Значения волновых чисел и частот неограниченные, и энергии оказываются бесконечными, однако их разность конечная.

Для энергии между пластинами учитываем число независимых поляризаций волны $p_i(n_i = 0) = 1$, $p_i(n_i \neq 0) = 2$ и получаем

$$E_1 = \frac{\hbar C}{2} \sum_{i=1}^{3} \sum_{n_i=0}^{\infty} p_i \sqrt{\frac{\pi^2}{l^2} n_1^2 + \frac{\pi^2}{L^2} \left(n_2^2 + n_3^2\right)}.$$

При макроскопическом L считаем спектр k_2 и k_3 квазинепрерывным, и переходим от суммирования по n_2 и n_3 к интегрированию:

$$\sum_{n_2,n_3} \dots \rightarrow \frac{L^2}{l^2} \int_0^\infty du \int_0^\infty dv \dots,$$

где
$$u = \frac{l}{L} n_2$$
 и $v = \frac{l}{L} n_3$, тогда
 $E_1 = \frac{\pi \hbar C}{2l^3} L^2 \sum_{n_1=0}^{\infty} p_1 \int_0^{\infty} du \int_0^{\infty} \sqrt{n_1^2 + u^2 + v^2} \cdot dv.$

Переменные *и* и *v* рассматриваем как ортогональные координаты на плоскости. Переходим к полярным координатам $u^2 + v^2 = r^2 \equiv \rho$. Подынтегральная функция не зависит от угла, тогда

$$\int_{0}^{\infty} du \int_{0}^{\infty} dv \dots = \int_{0}^{\infty} r \, dr \int_{0}^{\pi/2} d\phi \dots = \frac{\pi}{4} \int_{0}^{\infty} d\rho \dots$$

Выделяем моду $n_1 = 0$, получаем энергию между пластинами, приходящуюся на единицу их площади,

$$\varepsilon_{1} = \frac{\pi^{2} \hbar C}{8l^{3}} \left(\int_{0}^{\infty} \sqrt{\rho} \cdot d\rho + 2 \sum_{n_{1}=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \sqrt{n_{1}^{2} + \rho} \cdot d\rho \right) =$$
$$= \frac{\pi^{2} \hbar C}{4l^{3}} \left[\frac{1}{2} f(0) + \sum_{n_{1}=1}^{\infty} f(n_{1}) \right], \qquad (\Pi.11.9)$$

где

$$f(n_1) \equiv \int_0^\infty \sqrt{n_1^2 + \rho} \cdot d\rho = \int_{n_1^2}^\infty \sqrt{x} \cdot dx.$$

Использовано $x = n_1^2 + \rho$, интеграл $f(n_1)$ расходится на верхнем пределе.

Для энергии в свободном пространстве переходим от суммирования по n_1 к интегрированию, тогда вклад отдельной моды $n_1 = 0$ несущественный, и аналогично (П.11.9) находим

$$\varepsilon_{2} = \frac{\pi^{2}\hbar C}{4l^{3}} \int_{0}^{\infty} dn_{1} \int_{0}^{\infty} \sqrt{n_{1}^{2} + \rho} \cdot d\rho = \frac{\pi^{2}\hbar C}{4l^{3}} \int_{0}^{\infty} f(n_{1}) dn_{1}.$$

В результате

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{\pi^2 \hbar C}{4l^3} \left[\int_0^\infty f(n_1) \, dn_1 - \sum_{n_1=1}^\infty f(n_1) - \frac{1}{2} \, f(0) \right]. \quad (\Pi.11.10)$$

Используем формулу Эйлера-Маклорена

$$\int_{0}^{\infty} f(n) dn - \sum_{n_{1}=1}^{\infty} f(n) - \frac{1}{2} f(0) =$$
$$= \frac{1}{12} f'(0) - \frac{1}{720} f^{(3)}(0) + \frac{1}{5040} f^{(5)}(0) - \dots,$$

учитываем

$$\frac{df(n_1)}{dn_1} = \frac{dn_1^2}{dn_1} \frac{df(n_1)}{dn_1^2} = 2n_1(-n_1) = -2n_1^2, \qquad \frac{d^3f(n_1)}{(dn_1)^3} = -4,$$

более высокие производные равны нулю. Из (П.11.10) получаем

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{\pi^2}{720} \frac{\hbar C}{l^3}.$$

Сжимающая сила Казимира, приходящаяся на единицу площади пластин,

$$F(l) = -\frac{d(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{dl} = \frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar C}{l^4}$$
(II.11.11)

обратно пропорциональна четвертой степени расстояния между пластинами. При l = 0,5 мкм из (П.11.11) получаем $F \cong 0,2 \cdot 10^{-5}$ H / см². Формула применима при $kT \ll \hbar \omega_n \sim \hbar C / l$.

Силу притяжения, вызванную вакуумными флуктуациями электромагнитного поля, обнаружил Х. Казимир в 1948 г. при исследовании коллоидных растворов с примесью частиц микронного размера, между которыми наблюдалось притяжение. Экспериментальное подтверждение (П.11.11) получено в 1958 г. На малых расстояниях сила



Казимира становится главной силой взаимодействия тел, она зависит от формы и материала тел.

В наноэлектронике используется гетероструктура МДП (металлдиэлектрик-полупроводник) Al-SiO₂-Si, где между металлом и полупроводником находится слой диэлектрика толщиной ~1 нм. При лабораторной температуре давление на диэлектрик, создаваемое силой Казимира, составляет ~ $8 \cdot 10^5$ Па, что необходимо учитывать при конструировании приборов. При толщине 40 нм давление ~70 Па.

Подобную силу наблюдали французские моряки XVIII века. Когда два корабля при сильном волнении моря и слабом ветре оказываются на расстоянии меньшем 40 метров, то волнение воды между ними уменьшается, и корабли начинают сближаться. Инструкция по мореплаванию предусматривала специальные меры против такого столкновения судов.

Динамический эффект Казимира состоит в том, что если одно из двух параллельно расположенных зеркал движется ускоренно и его скорость близка к скорости света, то виртуальные фотоны превращаются в реальные фотоны за счет энергии движения зеркала. Эффект теоретически описал G. Moore в 1970 г., и экспериментально подтвердил С.М. Wilson в 2011 г.

4.12. Фононный газ

Тепловые колебания элементов кристалла вызывают распространение по решетке упругих волн смещений узлов решетки из положений равновесия. Фононы являются квантами энергии упругих волн.

В кристалле возникает идеальный газ квазичастиц фононов. Основы квантовой статистической теории кристаллической решетки заложили А. Эйнштейн в 1907 г. и П. Дебай в 1912 г. Название фонон (от др.греч. фώνη – «звук») дал Я.И. Френкель в 1932 г. Частотный спектр фононов показан на рис. 4.24.

Акустические и оптические волны в кристалле. Число независимых волн равно числу степеней свободы кристалла. Если в элементарной ячейке находятся r частиц и число ячеек N, то трехмерный кристалл имеет 3rN степеней свободы и число типов



Петер Дебай (1884–1966)

волн $(3rN-6) \cong 3rN$, где исключены 6 степеней свободы, связанные с поступательным и вращательным движениями кристалла как целого. Из общего количества 3rN волн выделяются 3N волн, имеющих достаточно малую частоту, которые называются **акустическими**. При их распространении элементарная ячейка колеблется как единое целое, и зависимость частоты от волнового числа $\omega = \omega(k)$ при малом k близка к линейной. Остальные (3r-3)N волн имеют высокие частоты, обычно находящиеся в инфракрасной области спектра, которые называются **оптическими**. Они вызывают колебания частиц ячейки относительно друг друга, дисперсия $\omega = \omega(k)$ оказывается нелинейной и зависящей от рода кристалла. Оптические волны возбуждаются при сравнительно высокой температуре. Далее ограничиваемся акустическими волнами.

1 Гц	Гц 1 кГц		1 МГц	1 ГI	1 ГГц		•
1 10	$10^2 10^3$	$10^4 10^5$	$10^6 10^7$	10 ⁸ 10	⁹ 10 ¹⁰	$10^{11} \ 10^{12}$	10 ¹³ 10 ¹⁴ Гц
инфра- звук	звук	y.	ультразвук		гиперзвук		вое ние

Puc.	4.24.	Спектр	фононов

Закон дисперсии $\omega = \omega(k)$ связывает частоту волны ω и волновое число k. Для его получения рассмотрим одномерную неограниченную цепочку одинаковых атомов. В невозмущенном состоянии атомы показаны на рис. 4.25 черными кружками, находящимися друг от друга на расстоянии d. Результирующая сила, действующая на атом со стороны соседних атомов, равна нулю. В возмущенном состоянии, показанном серыми кружками, смещение x_n атома n от положения равновесия отличается от смещений соседних атомов. На атом n со стороны атома n+1 действует упругая сила с проекцией $\beta(x_{n+1}-x_n)$ на ось x, где β – коэффициент жесткости; $(x_{n+1}-x_n)$ – увеличение расстояния между атомами. Учет двух соседних атомов, действующих на атом n в противоположные стороны, дает проекцию результирующей силы

$$f_n = \beta (x_{n+1} - x_n) - \beta (x_n - x_{n-1}) = -\beta (2x_n - x_{n+1} - x_{n-1}).$$

Из второго закона Ньютона для атома *n* получаем уравнение

$$m \ddot{x}_n = -\beta \left(2x_n - x_{n+1} - x_{n-1}\right).$$



Рис. 4.25. Смещения узлов кристаллической решетки

Зависимость смещения от времени ищем в виде бегущей продольной волны:

$$x_n(t) = A e^{i(k n d - \omega t)},$$

где *nd* – положение атома *n*; *k* – волновое число; ω – частота колебаний. Подстановка решения в уравнение дает

$$-m\omega^{2} = -\beta (2 - e^{ikd} - e^{-ikd}) = -2\beta (1 - \cos kd) = -4\beta \sin^{2}(kd/2).$$

Частоту выражаем через волновое число и находим закон дисперсии

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin\frac{|k|d}{2}.$$
(4.121)

На графике рис. 4.26 разные знаки *k* соответствуют двум направлениям волны.



Рис. 4.26. Закон дисперсии решетки

Функция синуса ограничена, тогда из (4.121) получаем границы области значений:

частоты колебаний

$$0 \le \omega \le \omega_{\max} = 2\sqrt{\beta/m}$$

волнового числа

$$0 \le k \le k_{\max} = \pi / d ,$$

длины волны

$$\infty > \lambda > \lambda_{\min} = 2\pi / k_{\max} = 2d . \qquad (4.122)$$

Наличие минимальной длины волны очевидно из картин колебаний, показанных на рис. 4.27. По цепочке атомов, расположенных на расстоянии d друг от друга, идет поперечная волна. При $\lambda < \lambda_{\min} = 2d$ волна не реализуется.

При минимальной длине волны смещение атома *n* зависит от времени:

$$x_n(t) = A e^{i(k_{\max}nd - \omega t)} = e^{i(\pi n - \omega t)},$$

в частности: $x_0(t) = e^{-i\omega t}$, $x_1(t) = -e^{-i\omega t}$, $x_2(t) = e^{-i\omega t}$. Следовательно, при $\lambda = \lambda_{\min}$ соседние атомы колеблются в противофазе, как показано на рис. 4.27, *a*, бегущая волна превращается в стоячую волну, энергия не переносится по кристаллу.



Рис. 4.27. Колебания узлов решетки: a – волна реализуется, δ – волна не реализуется

Для длинных акустических волн $\lambda >> d$, $kd << \pi$ из (4.121) получаем линейный закон дисперсии

$$\omega(k) = d \sqrt{\beta/m} |k| \equiv v |k|.$$
(4.123)

Скорость волны $v = d \sqrt{\beta/m}$ возрастает с увеличением жесткости кристалла.

Плотность состояний в модели Дебая. В трехмерном кристалле существуют три типа упругих волн m = 1, 2, 3: один продольный и два поперечных, распространяющихся со скоростями v_m . Для них используем линейное приближение Дебая (4.123)

$$\omega = v_m |k_m| = \frac{v_m}{\hbar} |p_m|, \qquad (4.124)$$

где $|p_m|$ – модуль импульса волны типа *m*. Это соответствует модели кристалла в виде упругого непрерывного тела. Линейное приближение применимо до частот ~10¹³ Гц.

Для закона дисперсии (4.124) в примере 8.12 получена плотность состояний, или число независимых волн в единичном интервале частот (П.8.27)

$$g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \omega^2,$$
 (4.125)

где средняя по типам поляризации скорость волн

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} + \frac{1}{v_3^3} \right).$$

Из (4.125) получаем число состояний, или волн, в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$

$$dN(\omega) = g(\omega) \ d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \ \omega^2 d\omega \,. \tag{4.126}$$

Частота Дебая ω_D равна наибольшей возможной частоте колебаний кристаллической решетки. Ограничение связано с (4.122) $\lambda_{\min} = 2d$ – половина длины волны не может быть меньше расстояния между узлами решетки. Точное значение ω_D получаем из условия, что **число независимых волн равно числу степеней свободы кристалла**. Каждая из *N* элементарных ячеек совершает колебания по трем независимым направлениям, тогда число степеней свободы макроскопического кристалла $3N - 6 \cong 3N$. Выражаем это число через плотность состояний (4.125):

$$3N = \int_{0}^{\omega_{\rm D}} g(\omega) \, d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \omega^2 d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \omega_{\rm D}^3.$$

Находим частоту Дебая

$$\omega_{\rm D} = v \left(6\pi^2 N / V \right)^{1/3}. \tag{4.127}$$

Ячейка кристалла занимает объем $V/N \sim d^3$, где d – постоянная решетки. Из (4.127) получаем

$$\omega_{\rm D} = \frac{v}{d} (6\pi^2)^{1/3} \,. \tag{4.128}$$

Наименьшая длина волны

$$\lambda_{\rm D} = \frac{2\pi v}{\omega_{\rm D}} = \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} d \cong 1,61d$$

согласуется с ограничением (4.122). Из (4.127) выражаем скорость волн через частоту Дебая

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{\omega_{\rm D}^3} 6\pi^2 \frac{N}{V},$$

тогда плотность состояний кристалла (4.125) получает вид



Рис. 4.28. Плотность состояний алюминия

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_{\rm D}^3} \,\omega^2, \qquad (4.129)$$

где N – число узлов кристалла. Функция плотности состояний Al, полученная экспериментально, приведена на рис. 4.28 сплошной линией, приближение Дебая с $\omega_{\rm D} = 2\pi \cdot 0.8 \cdot 10^{13}$ 1/с показано

пунктиром. Различие кривых обусловлено оптическими модами, присутствующими в реальном кристалле. Химический потенциал и функция распределения фононов. По аналогии с фотоном упругой волне с частотой ω сопоставляется набор фононов, импульс и энергия которых определяются длиной и частотой волны

$$p = \hbar k = h / \lambda$$
, $\varepsilon = \hbar \omega$.

Три независимых типа волн в кристалле – одна продольная волна и две поперечных волны, сопоставляем с тремя проекциями спина 1. Следовательно, фононы являются бозонами. Аналогично фотону фонон не обладает каким-либо сохраняющимся зарядом, поэтому число фононов в кристалле не сохраняется и зависит от температуры. Для равновесного фононного газа $\mu = 0$. Согласно распределению Бозе–Эйнштейна, волне с частотой ω соответствует среднее число фононов

$$\overline{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$
(4.130)

Число фононов кристалла в интервале частот ($\omega, \omega + d\omega$) согласно (3.3)

$$dN(\omega) = \overline{n}(\omega) g(\omega) d\omega$$
.

Тепловая часть внутренней энергии кристалла равна энергии фононов:

$$U = \int \hbar \omega \, dN(\omega) = \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \hbar \omega \, \overline{n}(\omega) \, g(\omega) \, d\omega = \frac{9\hbar N}{\omega_{\rm D}^3} \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}.$$

Заменяем $\hbar\omega/kT = x$, находим

$$U(T) = 9kN \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$
 (4.131)

Температура Дебая

$$T_{\rm D} \equiv \hbar \omega_{\rm D} \,/\, k \,,$$

использованная в (4.131), соответствует тепловой энергии $kT_{\rm D}$, равной наибольшей возможной энергии фонона $\hbar\omega_{\rm D}$. Из (4.128) находим

$$T_{\rm D} = \frac{\hbar v}{kd} (6\pi^2)^{1/3}.$$
 (4.132)

Температура Дебая пропорциональна скорости волны v и обратно пропорциональна постоянной решетки d. В механике деформированного состояния тела скорость продольной волны $v = \sqrt{E/\rho}$ зависит от модуля Юнга E и плотности кристалла ρ . Скорость звука ~(1...10) км / с тем больше, чем прочнее вещество. В результате температура Дебая велика для твердых и мала для мягких материалов. Различают прочные и малопрочные кристаллы в зависимости от их температуры Дебая. Границей между ними являются кристаллы с температурой Дебая, близкой к лабораторной температуре. Характеристики кристаллов приведены в табл. 3.

Таблица З

Крис-	С	Be	Si	Fe	Al	Cu	Ag	Au	Na	Pb	Hg
талл	(алмаз)										
<i>Т</i> _D , К	2230	1440	645	470	428	343	225	165	158	105	72
$\hbar\omega_{\rm D}$,	19,2	12,4	5,6	5,0	3,7	3,0	1,9	1,4	1,4	0,9	0,6
10 ⁻² эВ											
	Прочные $(T < T_D)$				Малопрочные $(T > T_D)$						

Температура Дебая

Наибольшая энергия фонона $\hbar\omega_D$ гораздо меньше энергии Ферми электрона в металле (~4 эВ). При температуре Дебая тепловая энергия колебаний kT_D равна энергии фонона $\hbar\omega_D$ с наибольшей частотой. При высокой температуре $T > T_D$ возбуждены все моды колебаний и малопрочные кристаллы подчиняются законам классической физики. При низкой температуре $T < T_D$ часть мод не возбуждается, «вымерзает», и прочные кристаллы проявляют квантовые свойства.

Теплоемкость при высокой температуре. Для малопрочных кристаллов выполняется $T > T_D$. Верхний предел интеграла (4.131) меньше единицы, тогда аргумент x < 1. Экспоненту разлагаем в ряд, ограничиваемся $e^x \cong 1 + x$ и получаем

$$U(T) \cong 9kN \frac{T^4}{T_D^3} \int_{0}^{T_D/T} x^2 dx = 3kTN.$$
(4.133)

Теплоемкость

$$C_V \equiv dU / dT = 3kN$$

удовлетворяет закону Дюлонга-Пти (П.4.3) классической физики.

Теплоемкость при низкой температуре. Для прочных кристаллов выполняется $T \le 0,1T_D$. Верхний предел интеграла (4.131) с учетом подынтегральной экспоненциальной функции считаем бесконечным. Используем (4.104)

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4) \,\xi(4) = \frac{\pi^4}{15},$$

получаем внутреннюю тепловую энергию кристалла

$$U(T,V) = \frac{3\pi^4}{5} \frac{kT^4}{T_D^3} N = \frac{3\pi^4}{5} \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} N = \frac{\pi^2}{10} \frac{(kT)^4}{(\hbar\nu)^3} V, \quad (4.134)$$

где учтено (4.127). Результат аналогичен внутренней энергии фотонного газа (4.113). Для теплоемкости кристаллической решетки прочных кристаллов получаем закон Дебая

$$C_V(T) = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k^4}{(\hbar v)^3} V T^3 = \frac{12\pi^4}{5} k N \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3.$$
(4.135)

При низкой температуре теплоемкость кристалла пропорциональна третьей степени температуры.





Рис. 4.29. Теплоемкость кристалла

$$\frac{d}{dx}\int_{a}^{f(x)}g(y)\,dy = \frac{df(x)}{dx}\,g[f(x)].$$

Получаем

$$C_V(T) = 9kN \left[4 \left(\frac{T}{T_{\rm D}} \right)^3 \int_0^{T_{\rm D}/T} \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1} - \frac{T_{\rm D}}{T} \frac{1}{e^{T_{\rm D}/T} - 1} \right].$$
(4.136)

График функции показан на рис. 4.29.

Примеры 12

12.1. Получить вероятность обнаружения фонона $dW(\omega)$ с частотой в интервале ($\omega, \omega + d\omega$) в единице объема кристалла. Найти концентрацию фононов, наиболее вероятную энергию и длину волны.

Искомая вероятность

$$dW(\omega) = \frac{1}{nV} dN(\omega), \quad dN(\omega) = \overline{n}(\omega) g(\omega) d\omega,$$

где *п* – концентрация фононов. Используем (4.129), (4.130) и находим

$$dW(\omega) = \frac{1}{n} \frac{9}{\omega_{\rm D}^3} \frac{N}{V} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}, \qquad (\Pi.12.1)$$

где N – число элементарных ячеек в кристалле объемом V. Нормировка вероятности $\int dW(\omega) = 1$ дает концентрацию фононов

$$n = \frac{9}{\omega_{\rm D}^3} \frac{N}{V} \int_0^{\omega_{\rm D}} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}.$$

Заменяем $\hbar\omega/kT = x$, используем $\hbar\omega_D = kT_D$ и получаем

$$n = 9 \frac{N}{V} \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3 \int_0^{T_{\rm D}/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$
 (II.12.2)

Низкая температура *T* < *T*_D. Для высокопрочного кристалла верхний предел интеграла считаем бесконечным:

$$\int_{0}^{T_{\text{D}}/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \to \int_{0}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\zeta(3) = 2,404,$$

тогда

$$n = 21, 6 \frac{N}{V} \left(\frac{kT}{\hbar\omega_{\rm D}}\right)^3 = 21, 6 \frac{N}{V} \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^3.$$
 (II.12.3)

При низкой температуре концентрация фононов в трехмерном кристалле пропорциональна числу элементарных ячеек в единице объема и третьей степени температуры. При $T = 0,1T_D$ получаем $n = 0,0216 \ N/V$ — концентрация фононов составляет сотые доли от концентрации элементарных ячеек кристалла.

Вероятность обнаружения фонона в единице объема в единичном интервале частоты около значения ω находим из (Π.12.1) и (Π.12.3):

$$\frac{dW(\omega)}{d\omega} = 0,416 \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^3 \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \equiv f(\omega,T). \quad (\Pi.12.4)$$

При низкой частоте $\hbar \omega \ll kT$ из (П.12.4) получаем

$$f(\omega,T) = 0,416 \frac{\hbar^2}{(kT)^2} \omega$$

При $\hbar \omega_{\rm D} \ge \hbar \omega >> kT$

$$\rho(\omega,T) = 0,416 \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^3 \omega^2 e^{-\hbar\omega/kT}$$

График распределения вероятности обнаружения фонона показан на рис. 4.30. Максимум функции

$$f(x) = \frac{x^2}{e^x - 1}$$
, где $x = \hbar \omega / (kT)$,



соответствует наиболее вероятной частоте ω_m фонона. Из *Рис. 4.30.* Распределение вероятности условия $df / dx \Big|_{x=x_m} = 0$ получаем уравнение $e^{x_m} (2-x_m) = 2$. Числен-

ное решение дает $x_m \cong 1,594 \cong (4\pi/3)^{1/3}$. Наиболее вероятная энергия фонона

$$\varepsilon_m = \hbar \omega_m = x_m kT \cong (4\pi/3)^{1/3} kT \, .$$

Учитывая (4.132), находим наиболее вероятную длину волны

$$\lambda_m = \frac{2\pi v}{\omega_m} = \frac{\hbar v}{kT} (6\pi^2)^{1/3} = d \frac{T_{\rm D}}{T},$$

где *d* – постоянная решетки. При низкой температуре наиболее вероятная длина волны фонона во столько раз превышает постоянную решетки, во сколько раз температура кристалла меньше температуры Дебая.

Высокая температура. Для малопрочного кристалла $T > T_D$ верхний предел интеграла (П.12.2) меньше единицы, тогда x < 1. Экспоненту разлагаем в ряд, ограничиваемся $e^x \cong 1 + x$ и получаем

$$\int_{0}^{T_{\rm D}/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \to \int_{0}^{T_{\rm D}/T} x \, dx = \frac{1}{2} \left(\frac{T_{\rm D}}{T}\right)^2,$$

$$n = \frac{9}{2} \frac{N}{V} \frac{T}{T_{\rm D}}.$$
(II.12.5)

При высокой температуре концентрация фононов в трехмерном кристалле пропорциональна температуре и концентрации элементарных ячеек.

Из (П.12.1) и (П.12.5) находим

$$\frac{dW(\omega)}{d\omega} = \frac{2}{\omega_{\rm D}^2} \omega.$$

Вероятность обнаружения фонона в единице объема в единичном интервале частоты линейно растет с частотой при $kT > \hbar\omega_D \ge \hbar\omega$.

12.2. Найти давление фононного газа при низкой температуре. При *T* << *T*_D внутренняя энергия фононного газа (4.134)

$$U(T,V) = \frac{\pi^2}{10} \frac{(kT)^4}{(\hbar v)^3} V. \qquad (\Pi.12.6)$$

Тогда давление

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = \frac{\pi^{2}}{10} \frac{(kT)^{4}}{(\hbar v)^{3}} = \frac{3\pi^{4}}{5} \frac{N}{V} \frac{(kT)^{4}}{(\hbar \omega_{\rm D})^{3}}, \qquad (\Pi.12.7)$$

где использовано (4.127) $\omega_{\rm D} = v \left(6\pi^2 N / V \right)^{1/3}$. Сравниваем с концентрацией фононов (П.12.3) и получаем давление на поглощающий край кристалла

$$P = \frac{3\pi^4}{108} nkT \cong 2,7 \ nkT \,. \tag{\Pi.12.8}$$

При той же концентрации давление фотонного газа (4.119) в три раза меньше.

12.3. Для *Z*-валентного металла найти температуру, при которой теплоемкость электронного газа равна теплоемкости кристаллической решетки, содержащей *N* узлов.

Теплоемкость вырожденного газа NZ электронов согласно (П.10.33) равна

$$C_V^{\Im \pi} = \frac{\pi^2 k}{2} N Z \, \frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}}.$$

Теплоемкость кристаллической решетки при $T \ll T_D$ находим из закона Дебая (4.135)

$$C_V^{\text{peum}} = \frac{12}{5} \pi^4 k N \left(\frac{T}{T_{\text{D}}}\right)^3.$$

Графики, показанные на рис. 4.31, пересекаются при температуре T_1 , где

$$\frac{\pi^2 k}{2} NZ \frac{kT_1}{\varepsilon_{\rm F}} = \frac{12\pi^4 k}{5} N \left(\frac{T_1}{T_{\rm D}}\right)^3,$$

откуда

$$T_1 = \sqrt{\frac{5Z}{24\pi^2}} \frac{kT_{\rm D}}{\varepsilon_{\rm F}} T_{\rm D} \simeq 0.145 \sqrt{Z \frac{kT_{\rm D}}{\varepsilon_{\rm F}}} T_{\rm D}. \qquad (\Pi.12.9)$$

Учитывая $\sqrt{kT_{\rm D}/\varepsilon_{\rm F}} \approx 10^{-1}$, для Z = 1 находим

$$T_1 \approx 10^{-2} T_D \approx 3 \,\mathrm{K}$$
.



Следовательно, при нормальной температуре электронный газ не дает существенного вклада в теплоемкость металла.

12.4. Найти теплоемкости двухмерного кристалла при высокой и низкой температурах. Таким объектом является графен – монослой атомов углерода с гексагональной кристаллической решеткой.

Рис. 4.31. Теплоемкости электронного газа и кристаллической решетки металла

В пленке существуют продольные и поперечные упругие волны с колебаниями в

плоскости пленки, поэтому $N_S = 2$. Если все точки и направления в пленке площадью *S* равноправны, то безразмерный фазовый объем

$$dX = \frac{1}{h^2} 2\pi p \, dp \, S \, .$$

Используем приближение линейной дисперсии $p = \hbar \omega / v$, где v – средняя по двум типам волн скорость звука. Из (3.6) в виде $g(\omega) = N_S dX(\omega) / d\omega$ находим плотность состояний

$$g(\omega) = \frac{S}{\pi v^2} \omega.$$

Экспериментально получены (Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering / D.L. Nika, et al // Phys. Rev. – 2009. – Vol. B79. – P. 155413) значения $v_{\parallel} = 21,3$ км / с, $v_{\perp} = 13,6$ км / с, тогда из

$$\frac{2}{v^2} = \frac{1}{v_{||}^2} + \frac{1}{v_{\perp}^2}$$

находим v = 16,2 км / с. Число независимых упругих волн равно числу степеней свободы пленки 2N, где N – число узлов двухмерного кристалла. Для наибольшей частоты волн получаем уравнение

$$2N = \int_{0}^{\omega_{\rm D}} g(\omega) \, d\omega = \frac{S}{\pi v^2} \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \omega \, d\omega = \frac{S}{2\pi v^2} \omega_{\rm D}^2,$$

откуда находим частоту и температуру Дебая:

$$\omega_{\rm D} = 2v \left(\frac{\pi N}{S}\right)^{1/2}, \quad T_{\rm D} = 2\frac{\hbar v}{k} \left(\frac{\pi N}{S}\right)^{1/2}.$$
 (II.12.10)

Для графена $T_{\rm D} = 5190 \, {\rm K}$, что превышает результат для алмаза $T_{\rm D} = 2230 \, {\rm K}$. Тепловая часть внутренней энергии

$$U = \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \hbar \omega \,\overline{n}(\omega) \,g(\omega) \,d\omega = \frac{\hbar S}{\pi v^2} \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}$$

Заменяя $\hbar\omega/kT = x$, получаем

$$U = \frac{S}{\pi (\hbar v)^2} (kT)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 4kN \frac{T^3}{T_D^2} \int_0^{T_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$
 (II.12.11)

При высокой температуре верхний предел интеграла гораздо меньше единицы. Разлагаем экспоненту в ряд и находим внутреннюю энергию

$$U = 4kN \frac{T^3}{T_D^2} \int_{0}^{T_D/T} x \, dx = 2kTN$$

и теплоемкость

$$C_V = 2kN$$
, (П.12.12)

соответствующую закону Дюлонга–Пти для двухмерного кристалла (П.4.4).

При низкой температуре верхний предел интеграла (П.12.11) считаем бесконечным, интеграл вычисляем по формуле (4.104), получаем 2,404, тогда

$$U = 0,244 \frac{\pi k^3}{(\hbar v)^2} ST^3 = 9,616 \, kN \frac{T^3}{T_D^2}$$

Для теплоемкости при низкой температуре получаем закон Дебая для двухмерного кристалла

$$C = 0,732 \frac{\pi k^3}{\left(\hbar v\right)^2} S T^2 = 2,926 \pi^2 k N \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^2.$$
(II.12.13)

Обобщая (4.133), (4.135) и (П.12.13) на случай *т*-мерного кристалла, получаем при высокой температуре $C_V = mkN$, при низкой температуре $C_V \sim T^m$.

12.5. Для трехмерной структуры из N частиц в единице объема с фрактальной размерностью f найти температуру Дебая и теплоемкость при высоких и низких температурах.

Число степеней свободы единицы объема структуры равно 3*N*. Учитывая плотность фононных состояний (П.8.29)

$$g(\omega) = \frac{V_f}{2^{f-1} \pi^{f/2} \Gamma(f/2)} \frac{f}{v^f} \omega^{f-1},$$

получаем

$$3N = \frac{1}{V_f} \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{1}{2^{f-1} \pi^{f/2} \Gamma(f/2)} \frac{f}{v^f} \int_0^{\omega_D} \omega^{f-1} d\omega =$$
$$= \frac{1}{2^{f-1} \pi^{f/2} \Gamma(f/2)} \left(\frac{\omega_D}{v}\right)^f.$$

Откуда температура Дебая

$$T_{\rm D} = \frac{\hbar\omega_{\rm D}}{k} = 2\sqrt{\pi} \frac{\hbar\nu}{k} \left[\frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)N\right]^{1/f}.$$
 (II.12.14)

Плотность фононных состояний в единице объема выражаем через частоту Дебая:

$$g(\omega) = \frac{3fN}{(\omega_{\rm D})^f} \omega^{f-1}.$$
 (II.12.15)

Фононная энергия единицы объема структуры

$$U = \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \hbar \omega \,\overline{n}(\omega) \,g(\omega) \,d\omega = \frac{3\hbar fN}{(\omega_{\rm D})^f} \int_{0}^{\omega_{\rm D}} \frac{\omega^f \,d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

При высокой температуре *T* >> *T*_D интеграл равен

$$\frac{kT}{\hbar}\int_{0}^{\omega_{\rm D}}\omega^{f-1}d\omega = \frac{kT}{\hbar f}(\omega_{\rm D})^{f},$$

и выполняется закон Дюлонга и Пти (П.4.3) C = dU / dT = 3kN. При низкой температуре $T \ll T_D$ с учетом (4.104)

$$\int_{0}^{\infty} \frac{\omega^{f} d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \Gamma(f+1) \,\zeta(f+1) \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{f+1}$$

находим теплоемкость единицы объема фрактальной структуры

$$C = 3f(f+1)\Gamma(f+1)\zeta(f+1)kN\left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^{J}.$$
 (II.12.16)

При f = 3 получаем закон Дебая (4.135).

12.6. Найти среднее квадратичное смещение атома в симметричной по трем осям кристаллической решетке при низкой и высокой температурах.

Для колебаний гармонического осциллятора с частотой ω средний квадрат смещения согласно задаче 3.14 равен

$$\overline{r^2}(\omega,T) = \frac{3\hbar}{m\omega} \frac{e^{\hbar\omega/kT} + 1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Тепловое колебание атома разлагаем на гармонические составляющие. Колебания с разными частотами независимые. Средний квадрат результирующего смещения складывается из средних квадратов смещений составляющих частот с учетом их плотности состояний. Для квазинепрерывного спектра сумму заменяем интегралом

$$\overline{r^2}(T) = \int_0^{\omega_{\rm D}} \overline{r^2}(\omega, T) g(\omega) \, d\omega \, .$$

Подставляем плотность состояний (4.129), приходящихся на атом,

$$g(\omega) d\omega = \frac{9}{\omega_{\rm D}^3} \omega^2 d\omega,$$

находим

$$\overline{r^2}(T) = \frac{27\hbar}{\omega_{\rm D}^3 m} \int_0^{\omega_{\rm D}} \frac{e^{\hbar\omega/kT} + 1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \,\omega \, d\omega \,.$$

В интеграле переходим к аргументу $a = \hbar \omega / kT$, используем (4.132) $\hbar \omega_{\rm D} = kT_{\rm D}$ и получаем

$$\overline{r^{2}}(T) = \frac{27\hbar^{2}}{km} \frac{T^{2}}{T_{D}^{3}} \int_{0}^{T_{D}/T} \left(\frac{e^{a}-1+2}{e^{a}-1}\right) a \, da =$$

$$= \frac{27\hbar^{2}}{km} \frac{T^{2}}{T_{D}^{3}} \left(\int_{0}^{T_{D}/T} a \, da + 2\int_{0}^{T_{D}/T} \frac{a \, da}{e^{a}-1}\right) =$$

$$= \frac{27\hbar^{2}}{2mkT_{D}} \left[1 + \left(\frac{2T}{T_{D}}\right)^{2} \int_{0}^{T_{D}/T} \frac{a \, da}{e^{a}-1}\right]. \quad (\Pi.12.17)$$

При низкой температуре $T << T_{\rm D}$ интеграл равен $\pi^2/6$. Средний квадрат смещения атома

$$\overline{r^{2}}(T) = \frac{27\hbar^{2}}{2mkT_{\rm D}} \left[1 + \frac{2\pi^{2}}{3} \left(\frac{T}{T_{\rm D}} \right)^{2} \right].$$
(II.12.18)

В результате размер тела слабо зависит от температуры.

При высокой температуре $T > T_D$, a < 1 используем

$$\frac{a}{e^{a}-1} \cong 1 - \frac{1}{2}a + \frac{1}{12}a^{2}, \quad \int_{0}^{A} \frac{a}{e^{a}-1} da \cong A - \frac{1}{4}A^{2} + \frac{1}{36}A^{3}.$$

Из (П.12.17) получаем

$$\overline{r^2}(T) \cong \frac{54\hbar^2}{mkT_D^2} T \left[1 + \frac{1}{36} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right].$$
 (II.12.19)

Средний квадрат смещения атома и размер тела увеличиваются с ростом температуры.

4.13. Конденсация Бозе–Эйнштейна

В газе атомов бозонов при достаточно низкой температуре часть атомов полностью теряет свой импульс и кинетическую энергию. Процесс называется **бозе-эйнштейновской конденсацией** (БЭК) (от лат. *condenso* – «сгущаю»). Явление теоретически открыл А. Эйнштейн в 1925 г. Детальное описание дали в 1938 г. братья Лондон: Фриц Лондон – основатель теории сверхпроводимости и квантовой химии и Хайнц Лондон. БЭК является следствием того, что химический потенциал бозонного газа не может быть положительным. При нормальной температуре химический потенциал отрицательный. При понижении температуре достигает наибольшего возможного значения $\mu = 0$. Дальнейшее понижение температуры вызывает уменьшение числа частиц в газовой фазе и часть атомов выпадает в конденсат.



Фриц Лондон (1900–1954)



Хайнц Лондон (1907–1970)

Получить БЭК экспериментально не удавалось 70 лет, поскольку при низкой температуре межатомное взаимодействие притягивает атомы друг к другу, образуются кластеры и далее жидкое или твердое состояние до начала БЭК. Кластер возникает при столкновении трех и более частиц, что вероятнее при высокой концентрации. При низкой концентрации преобладают парные столкновения частиц, обеспечивающие установление теплового равновесия. Для предотвращения образования кластеров нужно снижать концентрацию газа. Метастабильный БЭК в разреженных газах рубидия, натрия, лития получили В. Кеттерле, К. Виман и Э. Корнелл в 1995 г. Атомы водорода конденсированы в 1997 г., атомы эрбия – в 2012 г. БЭК обладает уникальными свойствами: температура ~10 н К, скорость света ~17 м / с, скорость звука <1 см/с. Для сравнения скорость света в вакууме ~300000 км / с, в алмазе ~125000 км / с. БЭК обладает сверхтекучестью. Волновые функции атомов конденсата согласованы по фазе. На этой основе разработаны атомные лазеры, испускающие атомы с когерентными волновыми функциями. Преобразование БЭК лазерными лучами открывает новое направление в электронике – атомтронику.

Для фермионов также возможна конденсация, если они образуют пары в виде квазичастиц с целым спином. Примером является куперовская пара электронов металла, а также экситон – электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, связанные кулоновским взаимодействием, в частности в кристалле CuCl. Экситон ввел Я.И. Френкель в 1931 г. Малая эффективная масса электрона и дырки и большая диэлектрическая проницаемость кристалла приводят к малой, сравнению с атомом водорода, энергии связи экситона по \sim (0,01-0,1) эВ, к большому боровскому радиусу $a_{\rm B} \sim$ (1-10) нм и к большому расстоянию между электроном и дыркой, по сравнению с межатомным расстоянием. Такой экситон называется экситон Ванье-Мотта, он имеет электрический диполь и играет существенную роль в оптических явлениях. При малой концентрации $n_{\rm exc} << a_{\rm B}^{-3}$ экситоны являются самостоятельными квазичастицами. Атомы фермионы, имеющие магнитный момент, при рассеянии в магнитном поле также образуют пару с целым спином благодаря резонансу Фешбаха.

Атомы бозоны. Спин атома складывается из спинов электронов оболочки и нуклонов ядра. Число электронов равно числу протонов, их спины равны 1/2. Общий спин электронов и протонов в электрически нейтральном атоме целочисленный. Спин атома определяется числом нейтронов. Бозонами являются атомы с четным числом нейтронов, например: $_1H^1$, $_2He^4$, $_3Li^7$, $_{11}Na^{23}$, $_{37}Rb^{85}$, $_{37}Rb^{87}$, $_{55}Cs^{133}$, $_{68}Er^{166}$, $_{68}Er^{168}$. Число атомов сохраняется, поскольку сохраняется барионное число нуклонов. При сверхнизких температурах атомы находятся в основном состоянии, поэтому первые два имеют нулевой спин. Число проекций спина $N_s = 2S + 1$.

Число частиц газа. Расстояние между уровнями энергии частицы газа в макроскопическом объеме V считаем гораздо меньшим тепловой энергии, тогда спектр квазинепрерывный. Трехмерный свобод-

ный идеальный газ с законом дисперсии $\varepsilon = p^2 / 2m$ имеет плотность состояний (3.18)

$$g(\varepsilon) = a \sqrt{\varepsilon}, \quad a = \frac{2\pi}{h^3} N_S V(2m)^{3/2}.$$

Используем распределение Бозе–Эйнштейна (4.18) и из (3.3) получаем число частиц с энергией в интервале ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$)

$$dN(\varepsilon) = g(\varepsilon) \,\overline{n}(\varepsilon) \, d\varepsilon = a \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} d\varepsilon \tag{4.137}$$

и полное число частиц

$$N = \int dN = a \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} d\varepsilon.$$
(4.138)

Химический потенциал определяется из (4.138). При изменении температуры число частиц сохраняется, тогда от температуры не зависит

$$(\varepsilon - \mu) / kT = (\varepsilon + |\mu|) / kT$$
,

где учтено $\mu \le 0$. Следовательно, при уменьшении температуры уменьшается $|\mu|$, и химический потенциал увеличивается от отрицательных значений до нуля, как показано на рис. 4.32. При T_C химический потенциал обращается в нуль $\mu(N, T_C) = 0$, где T_C – температура конденсации, при $T > T_C$ выполняется

$$\partial \mu(T,N) / \partial T < 0.$$
 (4.139)

При уменьшении температуры ни- $\mu(T,N)$ же T_C рост μ невозможен, и (4.138) выполняется за счет уменьшения числа частиц в газовой фазе от Nдо $N_1(T) \le N$.

Температура порога конденсации *T_C* – это верхняя грани-



Рис. 4.32. Химический потенциал свободного бозонного газа

O

ца интервала $(0, T_C)$, где химический потенциал равен нулю. Из (4.138) с учетом $\mu(N, T_C) = 0$ следует

$$N = a \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\varepsilon/kT_{C}} - 1} d\varepsilon$$

Используя (4.104), вычисляем интеграл

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)(kT_C)^{3/2} \cong 2,314 \left(kT_C\right)^{3/2},$$

получаем

$$N = \zeta \left(\frac{3}{2}\right) \frac{N_S V}{h^3} (2\pi m k T_C)^{3/2} \cong 2,314 \ a (k T_C)^{3/2} \cong$$
$$\cong 2,612 \frac{N_S V}{h^3} (2\pi m k T_C)^{3/2}, \qquad (4.140)$$

$$T_C = \frac{h^2}{2\pi km} \left(\frac{n}{\zeta(3/2) N_S}\right)^{2/3} \cong 3.31 \frac{\hbar^2}{km} \left(\frac{N}{N_S V}\right)^{2/3}.$$
 (4.141)

Температура порога конденсации возрастает с увеличением концентрации атомов n = N/V и с уменьшением массы атома. Массу атома выражаем через молярную массу $m = \mu_a / N_A$, концентрацию атомов – через молярный объем $n = N_A / V_m$. Из (4.141) в СГС получаем

$$T_C = \frac{112}{\mu_a (N_S V_m)^{2/3}} [K].$$
(4.142)

Для ₂He⁴ находим: $\mu_a = 4 \text{ моль}^{-1}$, $N_S = 1$, $V_m = 27,6 \text{ см}^3$, $T_C = 3,13 \text{ K}$.

Длину волны де Бройля атома на пороге конденсации со средней энергией $\varepsilon_C = 3kT_C/2$ и импульсом $p_C = \sqrt{2m\varepsilon_C} = \sqrt{3mkT_C}$ получаем, используя (4.141)

$$\lambda_C = \frac{h}{p_C} = \sqrt{\frac{h^2}{3mkT_C}} \cong 2\left(\frac{N_S}{n}\right)^{1/3}$$
$$\lambda_C n^{1/3} \cong 2(N_S)^{1/3}.$$

Учитываем $n \cong 1/d^3$, где d – среднее расстояние между атомами, находим

$$\lambda_C \sim 2(N_S)^{1/3} d \, .$$

При понижении температуры длина волны де Бройля атома увеличивается и при достижении порога конденсации превосходит расстояние между атомами. Волновые функции частиц перекрываются, интерферируют и бозе-конденсат проявляет квантовые свойства.

Появление силового поля, действующего на частицы, изменяет температуру конденсации. Если поле увеличивает концентрацию атомов, то согласно (4.141) температура конденсации возрастает. Влияние внешнего силового поля на процесс конденсации рассмотрен в разделе «Примеры 13».

Число конденсированных частиц. При понижении температуры ниже T_C равенство (4.138) с $\mu = 0$

$$N_1(T) = a \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon,$$

выполняется за счет уменьшения числа частиц в газовой фазе от первоначального N до текущего $N_1(T)$. Аналогично (4.141) получаем

$$T = 0,527 \frac{h^2}{2\pi km} \left(\frac{N_1}{N_S V}\right)^{2/3}, \quad 0 < T \le T_C.$$
(4.143)

Выражение (4.143) делим на (4.141)

$$T_C = 0,527 \frac{h^2}{2\pi km} \left(\frac{N}{N_S V}\right)^{2/3}$$

находим число и концентрацию частиц, оставшихся при $T \leq T_C$ в газовой фазе:

$$N_1(T) = N \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} = 2,612 \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} N_S T^{3/2} V, \qquad (4.144)$$

$$n_1(T) = 2,612 \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} N_S T^{3/2} . \qquad (4.145)$$

Число конденсированных частиц

$$N_C(T) = N - N_1(T) = N \left[1 - (T/T_C)^{3/2} \right].$$
(4.146)



Рис. 4.33. Число частиц конден-

сата $N_C(T)$ и газа $N_1(T)$

Число частиц конденсированной фазы $N_C(T)$ и газовой фазы $N_1(T)$ в зависимости от температуры показано на рис. 4.33.

Плотность состояний $g(\varepsilon)$ зависит от соотношения между энергией и импульсом частиц, от размерности пространства, доступного частицам, и от внешнего силового поля. Если

$$g(\varepsilon) = \gamma \varepsilon^{\eta},$$

то аналогично (4.140) получаем связь между числом частиц N и температурой конденсации $N = \gamma \Gamma(\eta + 1) \zeta(\eta + 1) (kT_C)^{\eta+1}$. Откуда температура порога конденсации

$$T_C = \frac{1}{k \left[\gamma \,\Gamma(\eta+1) \,\zeta(\eta+1)\right]^{1/(\eta+1)}} \,N^{1/(\eta+1)} \tag{4.147}$$

и число конденсированных частиц при $T \leq T_C$

$$N_C(T) = N \left[1 - (T/T_C)^{\eta + 1} \right].$$
(4.148)

Внутренняя энергия и теплоемкость. Используя число частиц (4.137) с энергией в интервале (ε , ε + $d\varepsilon$), получаем внутреннюю энергию идеального свободного газа

$$U = \int \varepsilon \, dN(\varepsilon) = a \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} d\varepsilon \,, \tag{4.149}$$

где $\mu = \mu(N,T)$. Ниже порога конденсации $\mu = 0$, тогда

$$U = a \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) a(kT)^{5/2} = 1,78 \ a(kT)^{5/2}$$

или

$$U = A V T^{5/2}, (4.150)$$

где

$$A = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{a}{V} k^{5/2} = 31, 6 \frac{k^{5/2}}{h^3} N_S m^{3/2}.$$

Внутренняя энергия определяется вкладом лишь газовой фазы, внутренняя энергия конденсированной фазы равна нулю. Из (4.150) и (4.144) находим энергию, приходящуюся на частицу газовой фазы ниже порога конденсации,

$$\varepsilon = U / N_1 = 0,769 \, kT$$
. (4.151)

Теплоемкость ниже порога конденсации

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2} A V T^{3/2} = \frac{5}{2} \frac{U}{T}.$$
 (4.152)

При температуре конденсации из (4.152) с учетом (4.140) получаем теплоемкость

$$(C_V)_C = 1,925 \, kN \,.$$
 (4.153)

Свободная энергия ниже порога конденсации находится из уравнения Гиббса–Гельмгольца (2.97) и из (4.150):

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT = -\frac{2}{3} A V T^{5/2} = -\frac{2}{3} U. \qquad (4.154)$$

Энтропия и давление выражаются через свободную энергию согласно (2.44) и (2.45), тогда в области конденсации

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{5}{3} A V T^{3/2} = \frac{2}{3} C_V, \qquad (4.155)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2}{3}AT^{5/2} = \frac{2}{3}\frac{U}{V}, \quad PV = \frac{2}{3}U.$$
(4.156)

Выражение (4.156) является уравнением состояния нерелятивистского идеального квантового газа и совпадает с уравнением состояния классического идеального газа. Сравнение (4.155) и (4.144) показывает, что энтропия пропорциональна числу частиц газовой фазы. Следовательно, энтропия конденсированной фазы равна нулю. Результат согласуется со статистическим смыслом энтропии (2.71) $S = k \ln \Delta X$, поскольку все частицы БЭК находятся в основном состоянии и $\Delta X = 1$. Давление определяется температурой и не зависит от объема. Конденсированные частицы имеют нулевой импульс и не создают давления. Оно определяется концентрацией частиц газовой фазы, равной (4.145), тогда

$$P \cong 0,51 \, n_1 kT \,. \tag{4.157}$$

Уравнение Гросса–Питаевского. Атомы БЭК взаимно коррелированы, образуют единое целое и в стационарном состоянии описываются макроскопической волновой функцией $\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n} \cdot e^{i\theta}$, где $n(\mathbf{r})$ – концентрация атомов; $\theta(\mathbf{r})$ – фаза, определяющая скорость атомов $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} \nabla \theta(\mathbf{r})$; *m* – масса атома. Состояние нормировано на число частиц БЭК

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 \, dV = N \, .$$

Число атомов и их фаза связаны соотношением неопределенностей – чем точнее измеряется фаза, тем менее известно число бозонов, и наоборот. Учет поля ловушки $U(\mathbf{r})$ и точечного взаимодействия меж-

ду атомами $H_{\rm B3} = \sum_{i < j} g \, \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, где для *s*-рассеяния $g = 4\pi \hbar^2 \frac{a_s}{m}$, при-

водит к уравнению Гросса-Питаевского

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r}) + g |\psi(\mathbf{r})|^2\right)\psi(\mathbf{r}) = \mu'\psi(\mathbf{r}).$$
(4.158)

Нелинейное слагаемое $g |\psi(\mathbf{r})|^2 = g n(\mathbf{r})$ отличает (4.158) от стационарного уравнения Шрёдингера. Состояние конденсата зависит от времени $\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mu't/\hbar}$. Уравнение (4.157) получили независимо друг от друга Л.П. Питаевский и Е.П. Гросс в 1961 г.

Длина рассеяния a_s для твердого шарика равна его радиусу. Для атомов ${}_{37}\text{Rb}^{87}$ $a_s = 5,77$ нм, для ${}_{11}\text{Na}^{23}$ $a_s = 2,75$ нм, для ${}_{3}\text{Li}^7$ $a_s = -1,45$ нм. Положительный знак a_s означает отталкивание между атомами, отрицательный знак соответствует притяжению и это может привести к слипанию атомов, при $a_s = 0$ атомы не взаимодействуют. Электрохимический потенциал зависит от средней энергии конденсата в ловушке. Для кольцевой гармонической ловушки

$$\mu' = \hbar \omega \sqrt{\frac{2N a_s}{\pi r}} \sim h \cdot 2 \, \kappa \Gamma \mathfrak{u} \sim k \cdot 100 \, \mathrm{HK} \sim 10^{-11} \, \mathrm{sB}$$

где $a_s > 0$; $\omega = \sqrt{\omega_r \omega_z}$ и *r* – частота и радиус ловушки (Superflow in a Toroidal Bose-Einstein Condensate: An Atom Circuit with a Tunable Weak Link / A. Ramanathan, at al // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106. – P. 130401).



Лев Петрович Питаевский



Евгений П. Гросс 1926–1991

4.14. Осушествление и применение конденсации

При малой плотности газа вероятность трехчастичных столкновений существенно меньше двухчастичных столкновений, и переход в жидкое состояние маловероятен. Газообразное метастабильное состояние при низкой температуре имеет время жизни от ~1 с до ~1 мин. Конденсаты из атомов рубидия, цезия, натрия, лития, водорода, эрбия возникают при температуре газовой фазы ~ 10^{-2} K, под давлением $<10^{-11}$ мм рт.ст., давление посторонних газов $<10^{-13}$ мм рт.ст. Число частиц конденсата ~ $(10^2 - 10^{10})$, концентрация ~ $(10^{11} - 10^{15})$ см⁻³,

температура ~(10⁻⁸ – 10⁻⁵) К вызвана соотношением неопределенностей Гейзенберга для БЭК в ловушке.

Магнитная ловушка. Удержание газа в ячейке из молибденового стекла в области размером менее 1 мм осуществляется системой катушек, создающих неоднородное статическое магнитное поле с абсолютным минимумом в центре, как показано на рис. 4.34, *а*. Магнитный момент атома \mathbf{p}_m и магнитное поле **В** взаимодействуют с энергией $-\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B}$. В состоянии термодинамического равновесия электрохимические потенциалы во всех точках ловушки выравниваются.



Рис. 4.34. Магнитная ловушка (а), БЭК атомов He⁴ (б)

Для точки 2 в центре ловушки, где поле пренебрежимо мало, и точки 1 в стороне от центра, где поле **В** сильное, химические потенциалы связаны соотношением

 $\mu_2 = \mu_1 - (\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B}) \,.$

В атоме He⁴, находящемся в основном состоянии, спины электронов направлены в противоположенные стороны, их магнитные моменты скомпенсированы и у атома нет собственного магнитного момента. При включении внешнего магнитного поля в атоме возникает круговой ток электронов, вызванный явлением электромагнитной индукции. По правилу Ленца индуцированный магнитный момент направлен против внешнего поля, поэтому $(-\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B}) > 0$, в результате $\mu_2 > \mu_1$. Химический потенциал μ_i растет с увеличением концентрации частиц n_i , тогда $n_2 > n_1$. Следовательно, атомы с магнитными моментами, направленными против поля, выталкиваются в область слабого магнитного поля – «**диамагнитные атомы ищут слабое поле**». Ловушка с гради-

ентом поля $dB/dr \sim 5 \cdot 10^{-2}$ Тл / см удерживает атомы с температурой $T < 10^{-2} \,\mathrm{K}$, если их магнитный момент порядка магнетона Бора $|\mathbf{p}_m| \sim \mu_B$. В осесимметричной гармонической ловушке $|\mathbf{B}(\mathbf{r})| = B_0 + \alpha_1 r^2 / 2 + \alpha_2 z^2 / 2$ на атом массой *m* действует упругая сила, направленная к центру. Ловушка характеризуется частотами $(v_1, v_2) \sim (10...10^3)$ Гц в осевом и радиальном направлениях. Атом конденсата оказывается трехмерным осциллятором, находящимся в основном состоянии, с электрохимическим потенциалом $\mu' = \epsilon_0 =$ $=\frac{h}{2}(\omega_1+2\omega_2)$. При большом числе атомов конденсата выполняется $\mu' << kT_C$. Область удержания конденсата близка к амплитуде колебаний осциллятора $r_i = \sqrt{\hbar/(m\omega_i)}$, где i = 1, 2, и имеет вид сигары диаметром ~(10...50) мкм и длиной ~300 мкм. Потенциальная энергия атома на расстоянии x_i от центра ловушки $u_i(x_i) = \frac{1}{2}m\omega_i^2 x_i^2 = \frac{\hbar\omega_i x_i^2}{2r^2}$. Для несконденсированной части газа с температурой $T >> \hbar \omega_i / k$ концентрация описывается распределением Больцмана (2.145)

$$n_i(x_i) \sim \exp\left(-\frac{u_i(x_i)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i x_i^2}{2kT r_i^2}\right).$$

Гауссовское распределение облака несконденсированного газа имеет характерный размер $R_i = r_i \sqrt{\frac{kT}{\hbar\omega_i}}$. Поскольку $R_i >> r_i$, конденсированные частицы пространственно отделены от основной массы несконденсированных частиц. На рис. 4.34, δ (Cold and trapped metastable noble gases / W. Vassen et al // Rev. Mod. Phys. – 2012. – Vol. 84. – P. 175) показана фотография облака конденсированных атомов He⁴ в виде узкой центральной полоски, окруженной атомами несконденсированного газа. Из ловушки атомы выводятся импульсом микроволнового излучения, наклоняющего магнитные моменты атомов. Возникает суперпозиция состояний с моментами, направленными против поля и по полю, последнее состояние выталкивается ловушкой.

Для удержания БЭК разработаны микросхемы, создающие необходимую конфигурацию магнитного поля на расстоянии порядка 0,1 мм от своей поверхности и потребляющие мощность около 1 Вт. На таких расстояниях чип создает бо́льшую неоднородность магнитного поля, чем катушка. Чип миниатюрен, имеет комнатную температуру, его тепловое излучение слабо поглощается газом. При изменении токов чипа центр ловушки вместе с БЭК перемещается вдоль поверхности чипа.

Первые магнитные ловушки для удержания плазмы предложил в 1952 г. Г.И. Будкер – основатель и первый директор Института ядерной физики СО РАН, и независимо от него Р.Ф. Пост в 1956 г.



Герш Ицкович Будкер (1918–1977)



Ричард Фримен Пост (1918)

Оптическая ловушка. Лазерный пучок с градиентом интенсивности поперек пучка действует на атом у края пучка с силой отталкивания или притяжения к пучку. Сила мала и существенна, если тепловая энергия атома соответствует температуре гораздо меньшей кельвина. Этому условию удовлетворяет БЭК. Если частота излучения ω_0 , то фотоны лишь рассеиваются на атоме. При рэлеевском рассеянии длина волны превышает размер атома, электрическое поле излучения **E** поляризует атом. Создается индуцированный дипольный момент **p** = α **E**, который вза-имодействует с вызвавшим его полем с энергией

$$\Delta \varepsilon = -\overline{\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{E}(t)} = -\frac{1}{2} \alpha(\omega) \overline{E^2(t)},$$

где проведено усреднение по времени; $\alpha(\omega) \sim 1/(\omega_0 - \omega)$ – поляризуемость атома; $\overline{E^2(t)}$ пропорционально интенсивности пучка. Для точек j = 1, 2 с полями $E_2 > E_1$, показанными на рис. 4.35, *a*, электрохимический потенциал

$$\mu_j' = \mu_j - \overline{\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{E}_j} \,.$$



Рис. 4.35. Оптическая ловушка атома с ($\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$) > 0 (*a*), БЭК атомов Er^{168} (б)

В состоянии термодинамического равновесия $\mu'_1 = \mu'_2$. Если частота излучения ниже собственной частоты осцилляций дипольного момента, то колебания Е и р совпадают по фазе, как следует из теории вынужденных колебаний осциллятора, рассмотренной в примере 13.8. В результате $\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{E}(t) > 0$, как показано на рис. 4.35, *a*, тогда $\mu_2 > \mu_1$ и атом втягивается в область сильного поля. Для 11Na²³ такая «красная расстройка» создается излучением λ_{кр} ~ 1000 нм. БЭК атомов эрбия в оптической ловушке (Bose-Einstein Condensation of Erbium / K. Aikawa, et al // Phys. Rev. Lett. - 2012. - Vol. 108. - Р. 210401) показан на рис. 4.35, б. Если частота излучения выше собственной частоты осцилляций дипольного момента, то колебания р и Е происходят в противофазе, $\mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{E}(t) < 0$, $\mu_2 < \mu_1$ и атом выталкивается в область слабого поля. «Синяя расстройка» создается излучением $\lambda_c < 500$ нм. Дипольсила пропорциональна градиенту интенсивности ная пучка $\mathbf{f} = \frac{1}{2} \alpha(\omega) \nabla(E^2)$. В случае стоячей волны сила направлена к узлам или к пучностям в зависимости от частоты волны ю. Пучок притягивающего

атом излучения с гауссовским профилем шириной $w \sim 5$ мкм и амплитудой энергии ε_0 создает для атома массой *m* гармоническую потенциальную яму, где атом совершает колебания с частотой

$$\omega_{\perp} = \frac{1}{w} \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}} \sim (50 - 10^4) \, \Gamma \mathrm{u} \, .$$

Инфракрасный лазерный луч $\lambda = 700...1300$ нм с соответствующей конфигурацией интенсивности является оптическим пинцетом, захватывающим и перемещающим микрообъекты при температуре $kT < \Delta \varepsilon$. Пересекающиеся лазерные пучки, идущие с нескольких направлений, образуют оптическую ловушку. Используется также метод нарисованного потенциала, когда сфокусированный лазерный пучок при помощи акусто-оптического отражателя, управляемого компьютером, быстро сканирует область удержания, поворачиваясь так, чтобы просвечивать заданную экспериментатором область, куда и притягиваются атомы. Метод нарисованного потенциала дает возможность изменять в текущем времени пространственную форму кондени управлять его движением. Лазерный пучок в форме сата горизонтального слоя, втягивающий атомы, формирует БЭК в виде слоя. Сочетание с вертикальным лазерным пучком, выталкивающим атомы и прошедшим кольцевую маску, создает потенциальную яму для БЭК в форме тора. Образуется кольцевой канал, где скорость атомов БЭК v_n квантуется согласно соотношению Онсагера–Фейнмана $m \oint \mathbf{v}_n \cdot d\mathbf{r} = hn$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, ...,$ и такое устройство является высокочувствительным сенсором вращения.

Метод лазерного удержания нейтральных атомов предложил В.С. Летохов в 1968 г. Первую оптическую ловушку создал А. Ашкин в 1970 г., он изобрел оптический пинцет в 1978 г. Для удержания холодных атомов вместо лазерного луча используется оптический волновод нанометрового радиуса (В.И. Балыкин, 2004 г.), где атомы концентрируются вокруг волновода. Устройство позволяет связать отдельные атомы с единичными фотонами. В качестве астрономического зеркала А. Labeyrie в 1979 г. предложил использовать пленку микронной толщины, удерживаемую в минимуме стоячей волны, образованной встречными пучками лазеров.


Владилен Степанович Летохов (1939–2009)



Артур Ашкин (1922)

Охлаждение газа осуществляется лазерным методом, основанным на эффекте Доплера. Если на хаотически движущиеся атомы направить лазерное излучение с частотой $v < v_0$, где $v_0 - частота ре$ зонансного поглощения атома с двумя активными уровнями, то покоящиеся и движущиеся от лазера атомы не поглощают излучение. Атом, движущийся к лазеру со скоростью V, воспринимает частоту v' = v (1 + V / C) и при $v' = v_0$ поглощает фотон. В результате он получает импульс $m\Delta V = \hbar/\lambda$ против своей скорости и тормозится. Возбужденный атом спонтанно излучает энергию в среднем изотропно. Уменьшение скорости атома требует понижения частоты лазера. Для полного охлаждения частоту изменяют по определенному закону. Для атома магния при $\lambda = 2850$ Å получаем $\Delta V \sim 6$ см / с. При T = 300 К средняя квадратичная скорость $V \sim 570 \,\text{м} \,/ \,\text{с}$ и требуется $\sim 10^4$ циклов для уменьшения скорости до значений, близких к нулю. Время одного цикла порядка 4 нс, и полное охлаждение занимает около 45 мкс. Излучение в близкой инфракрасной области спектра, созданное полупроводниковыми лазерами и направленное на газ с шести взаимно перпендикулярных сторон, приводит к его охлаждению. Средний импульс атома не может быть меньше импульса охлаждающего фотона $p_{\min} \approx hv / C$. Минимальная энергия атома $\varepsilon_{\min} = \frac{p_{\min}^2}{2m} = \frac{3}{2}kT_{\min}$. Тогда минимальная достижимая лазерным методом температура газа

$$T_{\min} \approx \frac{(hv)^2}{3mC^2k} \sim 1 \,\mathrm{M}\mathrm{K}\mathrm{K}\,.$$

Достигнуты температуры ~70 мК. При использовании переходов между тремя уровнями достигается ~1 нК.

Идею доплеровского лазерного охлаждения атомов предложили T.W. Hansch и A.L. Schawlow, и независимо D. Wineland и H. Dehmelt в 1975 г. За разработку этих методов С. Чу, У. Филлипс и К.К. Таннуджи получили Нобелевскую премию 1997 г.

Испарительное охлаждение. При кратковременной нейтрализации поля ловушки при помощи микроволнового излучения атомы с большей энергией быстрее выходят из области удержания и температура газа понижается. Для ловушки на основе катушек происходит охлаждение газовой фазы до ~ 10^{-7} К за время от 10 с до 10 мин. Для чипа необходимая для БЭК температура достигается за время <1 с . Концентрация атомов БЭК составляет ~ 10^{14} см⁻³. Пространственное ограничение частицы в ловушке приводит к неопределенности ее импульса, поэтому частицы БЭК в ловушке имеют ненулевой импульс и ненулевую тепловую энергию.

Атомный лазер. Частицы БЭК занимают нижний энергетический уровень, описываются единой волновой функцией. Атомный лазер создает пучок когерентных атомов с длиной волны до 1 мм. Получено усиление когерентной атомной волны, проходящей через конденсат, облучаемый лазером. Атомы конденсата присоединяются к пучку атомов, изменяя свой импульс путем рассеяния фотона. Благодаря интерференционному «притяжению» они сохраняют фазовую когерентность пучка и увеличивают его интенсивность. Для управления пучком используется, например, дифракция на световой решетке в виде стоячей лазерной световой волны или отражение от пучка лазера.

Интерференция атомных пучков позволяет измерять фазовые сдвиги, вызванные малыми потенциалами. Например, пучок атомов натрия получает фазовый сдвиг 1 рад в поле с потенциалом $6 \cdot 10^{-12}$ эВ на пути 10 см. Наблюдалась интерференция между частями конденсата, разрезанного лазерным лучом. При выключении поля ловушки части БЭК падают в вакууме, расширяются, накладываются друг на друга и интерферируют. В максимуме интерференции концентрация частиц увеличивается, в минимуме – уменьшается.

Нанолитография создает структуры с размером от единичного атома до ~100 нм. Нанолитография на основе атомной оптики использует в качестве микролинз бегущие и стоячие лазерные поля. Атомный пучок втягивается в узлы стоячей волны. Возникает решетка линий, на которых резко возрастает число осажденных атомов. Две взаимно перпендикулярные стоячие волны создают решетку точек сгущений атомов. Наименьший полученный размер узла наноструктуры ~15 нм. Используются также маски размером ~10 мкм вместе с камеройобскурой, уменьшающей изображение маски в ~10⁴ раз до ~10 нм. Из атомов рубидия получен когерентный пучок с поперечным сечением ~1 нм. Это позволяет размещать атомы на подложке с высокой точностью.

Атомтроника использует БЭК и лазерные лучи для управления и контроля потоком атомов, где их роль аналогична роли электронов в электронике. Отталкивание между атомами делает их поведение аналогичным поведению фермионов, вызванному принципом Паули. Цепочка потенциальных ям оптической решетки с разной заселенностью атомами БЭК, которые туннелируют между ямами, работает аналогично диоду и транзистору – выключателю и усилителю. Сверхтекучесть атомов БЭК приводит к отсутствию сопротивления цепи. Такие устройства могут использоваться для квантовой обработки информации. БЭК в кольцевом канале является высокочувствительным сенсором вращения. В высоком вакууме в кольцевой ловушке диаметром 40 мкм, созданной методом нарисованного потенциала, вращаются как единое целое с общей волновой функцией сотни тысяч атомов БЭК при температуре в нанокельвины. В двух местах кольца сделаны потенциальные барьеры путем снижения интенсивности лазерного луча в этих точках. Один из барьеров перемещается, в результате распределение атомов по кольцу изменяется, что позволяет измерить перемещение (An atomic SQUID / C.A. Sackett // Nature. - 2014. - Vol. 505. - P. 166).

Примеры 13

13.1. Для слабо вырожденного свободного трехмерного бозонного газа при $T_C < T \le |\mu|/k$ найти химический потенциал и теплоемкость.

Из (П.10.21) получаем

$$\mu \cong \mu_{\mathrm{K}\pi} - \frac{kT}{2^{3/2}} e^{\mu_{\mathrm{K}\pi}/kT} ,$$

где для классического газа согласно (4.31) и (4.32)

$$\mu_{\rm KJI} = -kT \ln\left[\frac{N_S (2\pi m kT)^{3/2}}{h^3 n}\right],$$
$$e^{\mu_{\rm KJI}/kT} = \frac{h^3 n}{N_S (2\pi m kT)^{3/2}}.$$

Используя (4.143) в виде

$$\frac{h^3 n}{N_S (2\pi m kT)^{3/2}} = \left(\frac{T_0}{0,527 T}\right)^{3/2},$$

выражаем химический потенциал при $T > T_C$ через температуру порога конденсации T_C :

$$\mu(T) = -kT \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{0,527 T}{T_C} \right) + \left(\frac{T_C}{1,054 T} \right)^{3/2} \right].$$
(II.13.1)

Для получения теплоемкости используем внутреннюю энергию (П.10.22)

$$U \cong \frac{3}{2} kTN \left(1 - \frac{h^3 n}{2N_S (4\pi m kT)^{3/2}} \right).$$

При T > T_C получаем

$$C_V = \frac{dU}{dT} \cong \frac{3}{2}kN + \frac{3h^3k \, nN}{8N_S \left(4\pi mkT\right)^{3/2}}.$$
 (II.13.2)

При *T* < *T_C* используем (4.152)

$$C_V = 79 \, \frac{k^{5/2}}{h^3} N_S \, m^{3/2} \, V \, T^{3/2} \, .$$

Объединение результатов дает зависимость теплоемкости от температуры, показанную на рис. 4.36. При температуре порога БЭК ПРИМЕРЫ 13

существует пик теплоемкости, производная испытывает скачок. Это вызвано тем, что увеличение температуры при $T < T_C$ приводит к росту затрат энергии в связи с увеличением числа частиц в газовой фазе. При $T > T_C$ теплоемкость уменьшается с увеличением температуры за счет взаимного «притяжения» бозонов.



13.2. Найти температурную зависимость химического потенциала свободного трехмерного бозонного газа вблизи порога конденсации.

При
$$T \ge T_C$$
 число частиц газа (4.138) $N = a \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} d\varepsilon$, где

 $a = \frac{2\pi}{h^3} N_S V (2m)^{3/2}$. Добавляем в газ столько частиц, что он начинает

конденсироваться при температуре *T*, тогда $N_1 = a \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon$. Вбли-

зи порога конденсации $|\mu|$ мало, и основной вклад в интегралы вносит $\varepsilon \ll kT$. Разлагаем экспоненты в ряд

$$\frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1} - \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \cong \frac{1}{\varepsilon/kT} - \frac{1}{(\varepsilon - \mu)/kT} = \frac{kT |\mu|}{(\varepsilon + |\mu|)\varepsilon}$$

и получаем

$$N_1 - N \cong akT \mid \mu \mid \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon + \mid \mu \mid) \varepsilon^{1/2}}.$$

Интеграл равен $\frac{\pi}{\sqrt{|\mu|}}$, тогда

$$N_1 - N \cong \pi a k T \sqrt{|\mu|},$$
$$\mu(T) \cong -\frac{1}{(\pi a k T)^2} \left(N_1 - N\right)^2$$

Вблизи порога конденсации используем (4.140)

$$N \cong 2,314 a (kT_C)^{3/2}, \quad N_1 \cong 2,314 a (kT)^{3/2},$$

и при $(T - T_C) \ll T_C$ получаем параболическую зависимость

$$\mu(T) \cong -0.543k \,\frac{(T^{3/2} - T_C^{3/2})^2}{T^2} \cong -1.22k \,\frac{(T - T_C)^2}{T_C}, \quad (\Pi.13.3)$$

показанную на рис. 4.32. При выводе последнего равенства использовано

$$T - T_C \equiv \Delta$$
, $T^{3/2} = (T_C + \Delta)^{3/2} = T_C^{3/2} (1 + \Delta / T_C)^{3/2} \cong T_C^{3/2} + \frac{3}{2} \Delta T_C^{1/2}$.

13.3. Найти температуру порога конденсации T_C и число конденсированных частиц при $T \le T_C$ для бозонного газа с числом частиц N, удерживаемых гармонической ловушкой с потенциальной энергией $u(\mathbf{r}) = (k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 z^2)/2$, считая электрохимический потенциал пренебрежимо малым ($\mu' = 3\hbar\omega/2 \ll kT_C$).

Для рассматриваемой системы используем плотность состояний (П.8.4)

$$g(\varepsilon) = \gamma \varepsilon^2$$
,

где

$$\gamma = \frac{N_S}{2(\hbar\omega)^3}, \quad \omega = \frac{(k_1 k_2 k_3)^{1/6}}{m^{1/2}}.$$

Из (4.147) получаем

$$kT_C = \hbar\omega \left(\frac{N}{1,202 N_S}\right)^{1/3}.$$
 (II.13.4)

Сравнение (П.13.4) с (4.141) показывает, что для частиц в ловушке температура конденсации растет медленнее с увеличением числа частиц по сравнению со свободным газом. Слабость ловушки $\hbar\omega \ll 2kT_C/3$ с учетом (П.13.4) выполняется при числе частиц

 $N >> 4N_S$. Число конденсированных частиц при $T \leq T_C$ находим из (4.148)

$$N_C(T) = N \left[1 - \left(T / T_C\right)^3 \right].$$

13.4. Нерелятивистский свободный двухмерный газ состоит из *N* бозонов массой *m*, находящихся на площади *S* и занимающих нижнюю зону размерного квантования. Найти химический потенциал при температуре *T*.

Плотность состояний двухмерного нерелятивистского газа находим из (3.17) $g = \frac{2\pi N_S}{h^2} Sm$. Из (3.3) и (4.18) получаем число частиц газа

$$N = g \int_{0}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}.$$
 (II.13.5)

От температуры *N* не зависит, поэтому при уменьшении *T* уменьшается модуль химического потенциала. Интеграл вычисляем заменой $e^{(\varepsilon-\mu)/kT} = z$, $d\varepsilon = kT dz / z$, находим

$$N / g = |\mu| - kT \ln(e^{|\mu|/kT} - 1)$$
.

В отличие от трехмерного случая значение $\mu = 0$ не достижимо при конечной температуре из-за расходимости интеграла (П.13.5) на нижнем пределе.

При |µ| << kT разлагаем экспоненту в ряд и используем

$$\ln(e^x - 1) \cong \ln\left[x\left(1 + \frac{x}{2}\right)\right] = \ln x + \ln\left(1 + \frac{x}{2}\right) \cong \frac{x}{2} + \ln x, \quad x = |\mu|/kT.$$

Получаем

$$\frac{N}{g} = \frac{|\mu|}{2} - kT \ln\left(\frac{|\mu|}{kT}\right) \cong kT \ln\left(\frac{kT}{|\mu|}\right),$$
$$\mu \cong -kT \exp\left(-\frac{N}{gkT}\right). \tag{\Pi.13.6}$$

Химический потенциал свободного двухмерного газа при любом числе частиц стремится к нулю только при $T \rightarrow 0$ и бозе-конденсация при конечной температуре отсутствует. Это показал P.C. Hohenberg в 1967 г. для двухмерного и одномерного газа.

13.5. Двухмерный бозонный газ с числом частиц *N* удерживается ловушкой с потенциальной энергией $u(\mathbf{r}) = (k_1 x^2 + k_2 y^2)/2$. Найти температуру порога конденсации T_C и число конденсированных частиц при $T \leq T_C$, считая электрохимический потенциал пренебрежимо малым ($\mu' = \hbar \omega \ll kT_C$).

Для газа в ловушке используем плотность состояний (П.8.3)

$$g(\varepsilon) = \gamma \varepsilon, \quad \gamma = \frac{N_S}{(\hbar \omega)^2}, \quad \omega = \frac{(k_1 k_2)^{1/4}}{m^{1/2}}.$$

Из (4.147) получаем

$$kT_C = \frac{\hbar\omega}{\pi} \left(\frac{6N}{N_S}\right)^{1/2}.$$
 (II.13.7)

В отличие от свободного двухмерного газа, рассмотренного в примере 13.4, в 2D-системе с пространственным ограничением БЭК происходит при конечной температуре. Слабость ловушки $\hbar\omega \ll kT_C$ с учетом (П.13.7) выполняется при $N \gg \pi^2 N_S / 6$. Число конденсированных частиц при $T \leq T_C$ находим из (4.148)

$$N_C(T) = N \left[1 - \left(T / T_C\right)^2 \right].$$

13.6. Для одномерного бозонного газа с числом частиц *N* в ловушке с потенциальной энергией $u(x) = q |x|^a$ найти температуру T_C порога конденсации и число конденсированных частиц при $T \leq T_C$, полагая $\mu' \cong 0$.

Плотность состояний системы получаем из (П.8.7)

$$g(\varepsilon) = \gamma \varepsilon^{1/a - 1/2}, \quad \gamma = \frac{2 \Gamma(1/a)}{\Gamma(1/a + 1/2)} \frac{\sqrt{2\pi m N_S}}{h a q^{1/a}}$$

Температура конденсации T_C входит в формулу для числа частиц газовой фазы

$$N = \int_{0}^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_C} - 1} = \gamma \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/a - 1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_C} - 1}.$$

Используя (4.104), вычисляем интеграл $(kT_C)^{1/a+1/2}\Gamma(1/a+1/2) \times \chi(1/a+1/2)$ и получаем

$$N = 2 \Gamma\left(\frac{1}{a}\right) \zeta\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{2}\right) \frac{\sqrt{2\pi m} N_S}{h \, a \, q^{1/a}} (kT_C)^{1/a + 1/2} \,. \tag{\Pi.13.8}$$

Для дзета-функции учитываем $\zeta(1) = \infty$ и $\zeta(x) < 0$ при x < 1. Тогда конечность и положительность значений N и T_C ограничивает параметры удерживающего потенциала: q > 0, 0 < a < 2. Конденсация невозможна для свободного газа, что соответствует q = 0, а также для газа в параболической ловушке с a = 2. Число конденсированных частиц при $T \le T_C$ находим из (4.147)

$$N_C(T) = N \left[1 - (T / T_C)^{1/a + 1/2} \right]. \tag{\Pi.13.9}$$

13.7. Выразить число частиц *N*, внутреннюю энергию *U* и Ω -потенциал бозонного газа с активностью $A \equiv e^{\mu/kT}$ при температуре *T* через спектр энергии частицы { ε_m }.

Среднее число бозонов (4.18) на уровне $m = 0, 1, ... \infty$ выражаем через активность газа $A = e^{\mu/kT}$:

$$\overline{n}(\varepsilon_m) = \frac{1}{A^{-1}e^{\varepsilon_m/kT} - 1} = \frac{A e^{-\varepsilon_m/kT}}{1 - A e^{-\varepsilon_m/kT}} = \frac{1}{1 - A e^{-\varepsilon_m/kT}} - 1 =$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} A^n e^{-n\varepsilon_m/kT} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty} A^n e^{-n\varepsilon_m/kT} .$$

Получаем

$$N(A,T) = \sum_{m=0}^{\infty} \overline{n}(\varepsilon_m) = \sum_{n=1}^{\infty} A^n \sum_{m=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_m/kT} = A\left(\frac{\partial \ln Z_{\rm E}}{\partial A}\right)_T,$$

$$U(A,T) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m \,\overline{n}(\varepsilon_m) =$$
$$= \sum_{n=1}^{\infty} A^n \, \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m \, e^{-n\varepsilon_m/kT} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\rm E}}{\partial T}\right)_A, \qquad (\Pi.13.10)$$

где статистический интеграл большого канонического распределения бозонов

$$\ln Z_{\rm b}(A,T) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_m/kT} = -\sum_{m=0}^{\infty} \ln(1 - A e^{-\varepsilon_m/kT}) \cdot (\Pi.13.11)$$

Из (2.183) и (П.13.11) находим (П.10.46)

$$\Omega_{\rm B} = -kT \ln Z_{\rm E}(A,T) \equiv -kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_m/kT} =$$
$$= kT \sum_{m=0}^{\infty} \ln(1 - A e^{-\varepsilon_m/kT}). \qquad (\Pi.13.12)$$

Результат согласуется с (П.10.46).

13.8. На осциллятор с затуханием действует периодическая сила $f_0 e^{-i\omega t}$. Найти разность фаз между смещением осциллятора и приложенной силой при слабом затухании.

На тело массой *m* действует периодическая сила, упругая сила $-\kappa x$ и сила вязкого трения $-r \dot{x}$, где κ – коэффициент жесткости; r – коэффициент трения. Второй закон Ньютона дает

$$\ddot{x} + \frac{2}{\tau} \dot{x} + \omega_0^2 x = q_0 e^{-i\omega t}, \qquad (\Pi.13.13)$$

где

$$\frac{r}{m} \equiv \frac{2}{\tau}; \quad \omega_0^2 \equiv \frac{\kappa}{m}; \quad q_0 \equiv \frac{f_0}{m}.$$

При r = 0 и $q_0 = 0$ уравнению (П.13.13) удовлетворяет решение в виде свободных незатухающих колебаний

$$x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0),$$

где ω_0 – частота свободных колебаний. При $q_0 = 0$ уравнению (П.13.13) удовлетворяет решение в виде затухающих колебаний

$$x(t) = x_1 e^{-t/\tau} \cos(\omega_1 t + \varphi_1),$$

где $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \tau^{-2}}$ – частота затухающих колебаний; τ – время затухания. Уравнению (П.13.13) удовлетворяет решение в виде вынужденных колебаний

$$x(t) = A e^{i\omega t} = \frac{q_0}{|Z|} e^{-i(\omega t + \varphi)}, \qquad (\Pi.13.14)$$

где амплитуда

$$A = \frac{q_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\omega i / \tau} \equiv \frac{q_0}{Z};$$

импеданс

$$Z = |Z| e^{i\varphi}; \quad |Z| = \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4(\omega/\tau)^2};$$

фаза

$$tg\,\varphi = \frac{2\omega}{\tau\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}.\tag{\Pi.13.15}$$

Понятие «комплексное сопротивление», или **импеданс** *Z*, ввел Оливер Хевисайд в 1886 г.

Для слабого затухания $\tau \to \infty$ при $\omega < \omega_0 \approx \omega_1$ из (П.13.15) получаем tg $\phi_a \to +0$, тогда угол отставания смещения от вынуждающей силы $\phi_a \to 0$. При $\omega > \omega_0$ находим tg $\phi_b \to -0$, тогда $\phi_b \to \pi$. Следовательно, если частота вынуждающей силы ниже частоты свободных колебаний осциллятора со слабым затуханием, то смещение осциллятора и сила совпадают по фазе. Если частота силы выше частоты свободных колебаний, то смещение осциллятора происходит в противофазе с вынуждающей силой.

Задачи З

3.1. Доказать, что для одномерной частицы с энергией $\varepsilon = a |p|^n$ на отрезке длиной *L* плотность состояний $g(\varepsilon, n) = \frac{N_S}{h} \frac{2L}{na^{1/n}} \varepsilon^{(1-n)/n}$.

3.2. Доказать, что для двухмерной частицы с энергией $\varepsilon = a |p|^n$ на площади *S* плотность состояний $g(\varepsilon, n) = \frac{N_S}{h^2} \frac{2\pi S}{na^{2/n}} \varepsilon^{(2-n)/n}$.

3.3. Доказать, что для трехмерной частицы с энергией $\varepsilon = a |p|^n$ в объеме *V* плотность состояний $g(\varepsilon, n) = \frac{N_S}{h^3} \frac{4\pi V}{na^{3/n}} \varepsilon^{(3-n)/n}$.

3.4. Доказать, что для двухмерной частицы с энергией $\varepsilon = p^2 / 2m + u(\mathbf{r})$, где $u(\mathbf{r}) = q_1 |x|^a + q_2 |y|^b$, плотность состояний $g(\varepsilon, a, b) = \frac{8\pi N_S m}{h^2 q_1^{1/a} q_2^{1/b}} \frac{\Gamma(1/a) \Gamma(1/b)}{ab \Gamma(1+\eta)} \varepsilon^{\eta}$, где $\eta = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$.

3.5. В одномерной цепочке из *N* атомов, находящихся на расстоянии *d* друг от друга, энергия, частота и импульс фонона связаны соотношением $\varepsilon = \hbar \omega = vp$, где *v* – скорость продольной акустической волны. Доказать, что частотная плотность состояний $g = Nd / (\pi v)$ и частота Дебая $\omega_D = \pi v / d$.

3.6. В двухмерной решетке площадью *S*, содержащей *N* атомов, энергия, частота и импульс фонона связаны соотношением $\varepsilon = \hbar \omega = v_i p_i$, где i = 1, 2 – продольная, поперечная поляризации. Доказать, что плотность состояний $g(\omega) = S\omega/(\pi v^2)$, где $v^{-2} \equiv (v_1^{-2} + v_2^{-2})/2$, и частота Дебая $\omega_D = 2v\sqrt{\pi N/S}$.

3.7. Газ состоит из линейных гармонических осцилляторов с частотой ω , при температуре *T*. Используя каноническое распределение, ЗАДАЧИ З

доказать, что среднее число квантов энергии $\overline{n} \equiv \sum_{n} n w_n = \frac{1}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}$. Учесть $\varepsilon_n = \hbar \omega (n+1/2), g_n = 1, n = 0, 1, 2, ...$

3.8. Газ состоит из линейных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Используя каноническое распределение, для среднего квадратичного импульса доказать $\overline{p^2} \equiv \sum_{n} \overline{(p^2)_n} w_n =$

$$=\frac{1}{2}\hbar\omega m \frac{e^{a}+1}{e^{a}-1}, \text{ где } a = \frac{\hbar\omega}{kT}. \text{ Учесть } \overline{\left(p^{2}\right)_{n}} = \hbar\omega m \left(n+1/2\right), \ \varepsilon_{n} = \hbar\omega \left(n+1/2\right), \ g_{n} = 1, \ n = 0, 1, 2, \dots$$

3.9. Газ состоит из линейных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Используя каноническое распределение, для среднего квадратичного смещения осциллятора доказать $\overline{x^2} \equiv \sum_n \overline{(x^2)_n} w_n = \frac{1}{2} x_0^2 \frac{e^a + 1}{e^a - 1}$, где $x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}$, $a = \frac{\hbar\omega}{kT}$. Учесть $\overline{(x^2)_n} = x_0^2(n+1/2)$, $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2)$, $g_n = 1$, n = 0, 1, 2, ...

3.10. Газ состоит из линейных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Используя каноническое распределение, для средней энергии осциллятора доказать $\overline{\varepsilon} \equiv \sum_{n} \varepsilon_n w_n =$

$$=\hbar\omega\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{a}-1}\right),$$
 где $a=\frac{\hbar\omega}{kT}$. Учесть $\varepsilon_{n}=\hbar\omega(n+1/2),$ $g_{n}=1,$
 $n=0,1,2,...$

3.11. Газ состоит из двухмерных симметричных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Для статистической суммы и вероятности состояния *n* доказать $Z_1 = \frac{e^a}{(e^a - 1)^2}$, $w_n = (n+1)(1-e^{-a})^2 e^{-an}$, где $a = \hbar \omega / kT$. Учесть $\varepsilon_n = \hbar \omega (n+1)$, $g_n = n+1$, n = 0, 1, 2, ...

3.12. Газ состоит из двухмерных симметричных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Используя каноническое распределение, для среднего квадратичного смещения осциллято-

ра доказать $\overline{r^2} \equiv \sum_n \overline{(r^2)}_n w_n = x_0^2 \frac{e^a + 1}{e^a - 1}$, где $x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}$, $a = \frac{\hbar\omega}{kT}$. Учесть $\overline{(r^2)}_n = x_0^2 (n+1)$ и результат задачи 3.11.

3.13. Газ состоит из трехмерных симметричных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Для статистической суммы и вероятности состояния *n* доказать $Z_1 = \frac{e^{3a/2}}{(e^a - 1)^3}$, $w_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)(1-e^{-a})^3 e^{-an}$, где $a = \frac{\hbar\omega}{kT}$. Учесть $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+3/2)$, $g_n = (n+1)(n+2)/2$, n = 0, 1, 2, ...

3.14. Газ состоит из трехмерных симметричных гармонических осцилляторов с частотой ω при температуре *T*. Используя каноническое распределение доказать, что среднее квадратичное смещение осциллятора $\overline{r^2} \equiv \sum (\overline{r^2})_n w_n = 3x_0^2 \frac{e^a + 1}{2}$, где $x_0^2 = \frac{\hbar}{2}$, $a = \frac{\hbar\omega}{2}$. Учесть

циллятора
$$r^2 \equiv \sum_n (r^2)_n w_n = 3x_0^2 \frac{c^2 + 1}{e^a - 1}$$
, где $x_0^2 = \frac{n}{m\omega}$, $a = \frac{n\omega}{kT}$. Учести $\overline{(r^2)}_n = x_0^2 (n + 3/2)$ и результат задачи 3.13.

3.15. Найти внутреннюю энергию системы *N* плоских ротаторов при низкой температуре.

3.16. Найти внутреннюю энергию системы *N* плоских ротаторов при высокой температуре.

3.17. Найти энтропию системы *N* частиц, которые могут находиться в состояниях с энергиями ε_0 и ε_1 с кратностями вырождения g_0 и g_1 , причем $g_0 >> g_1$.

3.18. Доказать, что расстояние между соседними уровнями электронов в металле $\Delta \varepsilon = \frac{h^3}{2\pi V (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}$. Найти $\Delta \varepsilon$ для V = 1 см³, $\varepsilon = 5$ эВ.

3.19. Найти среднее обратной скорости v^{-1} трехмерных электронов при $T \to 0$.

3.20. Найти среднюю квадратичную скорость v^2 трехмерных электронов при $T \to 0$.

3.21. Вырожден ли газ электронов в электрическом разряде при T = 2000 K, $n = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$? Найти давление электронов.

3.22. Для фермионов с химическим потенциалом µ определить энергии уровней со степенями заполнения 0,1 и 0,9.

3.23. Для среднего числа фермионов в одном состоянии доказать $\overline{n}(\mu + a) + \overline{n}(\mu - a) = 1$, где $a < \mu$.

3.24. Найти степени заполнения электронами металла энергетических уровней, расположенных на 0,01 эВ ниже и выше химического потенциала, при T = 300 К.

3.25. Доказать, что при $T \to 0$ концентрация электронов с энергией $\epsilon \ge \epsilon_F / 2$ равна $n(1-2^{-3/2}) \cong 0,65n$, где n – концентрация.

3.26. Для полупроводника *p*-типа доказать $\frac{N-n_a}{n_a+1} = \frac{1}{2}e^{(E_a-\mu)/kT}$,

где E_a и n_a – энергия акцепторного уровня и число электронов на нем; N – число акцепторных центров.

3.27. Для *f*-мерного газа из *N* электронов в гармонической ловушке $U = \left(k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + ... + k_f x_f^2\right)/2$ доказать, что энергия Ферми $\varepsilon_F = \hbar \omega \left[\Gamma(f+1)N/2\right]^{1/f}$, где $\omega = \left(k_1 k_2 ... k_f\right)^{1/(2f)}/\sqrt{m}$. Рассмотреть частные случаи f = 1, 2, 3.

3.28. Для *f*-мерного газа из *N* электронов в гармонической ловушке $U = \left(k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + ... + k_f x_f^2\right)/2$ доказать, что при $T \to 0$ энергия газа $E = \frac{2}{(f+1)\Gamma(f)(\hbar\omega)^f} \varepsilon_{\rm F}^{f+1} = \frac{f}{f+1} N \varepsilon_{\rm F}$, где ω и $\varepsilon_{\rm F}$ даны в задаче 3.27. **3.29.** Найти теплоемкость одномерного кристалла при $T >> T_{\rm D}$.

3.30. Найти теплоемкость одномерного кристалла при $T \ll T_D$.

3.31. Найти внутреннюю энергию квантовой системы, имеющей невырожденный спектр $E_n = n \varepsilon$, где n = 0, 1, 2, ..., N, при $kT >> \varepsilon$.

3.32. Доказать, что при $T >> T_D$ число фононов в трехмерном кристалле с числом узлов N равно $N_{\Phi} = (9/2)NT/T_D$.

3.33. Доказать, что при $T >> T_D$ средняя энергия фонона в трехмерном кристалле $\overline{\epsilon} = (2/3)kT_D$.

3.34. Доказать, что при $T << T_{\rm D}$ средняя энергия фонона в трехмерном кристалле $\overline{\varepsilon} = 2,7 \ kT$.

3.35. Доказать, что в двухмерном кристалле с числом узлов *N* число фононов $N_{\Phi} = 4N \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^2 \int_{0}^{T_{\rm D}/T} \frac{x \, dx}{e^x - 1}$ и $N_{\Phi} = 4N T / T_{\rm D}$ при $T >> T_{\rm D}$.

3.36. Доказать, что в двухмерном кристалле с числом узлов *N* число фононов $N_{\Phi} = 4N \left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^2 \int_{0}^{T_{\rm D}/T} \frac{x \, dx}{e^x - 1}$ и $N_{\Phi} = \frac{2}{3} \pi^2 N \left(T / T_{\rm D}\right)^2$ при $T \ll T_{\rm D}$.

3.37. Плотность He_2^4 в состоянии БЭК $\rho = 0,12$ г см⁻³. Найти концентрацию атомов и температуру конденсации.

3.38. Доказать, что вероятность обнаружения *n* бозонов с определенной энергией при среднем числе \overline{n} равна $W(n) = \frac{1}{1+\overline{n}} \left(\frac{\overline{n}}{1+\overline{n}}\right)^n$. Проверить нормировку $\sum_{n=0}^{\infty} W(n) = 1$ и доказать $\overline{n^2} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n^2 W(n) =$ $= \overline{n} (1+2\overline{n}), \quad D = \overline{n} (1+\overline{n}).$ ЗАДАЧИ З

3.39. Доказать, что вероятность обнаружения *n* фермионов с определенной энергией при среднем числе \overline{n} равна $W(n) = (1-\overline{n}) \left(\frac{\overline{n}}{1-\overline{n}}\right)^n$. Проверить выполнение $\sum_{n=0}^{1} W(n) = 1$, $W(1) = \overline{n}$, $\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{1} n^2 W(n) = \overline{n}$, $D = \overline{n} (1-\overline{n})$.

3.40. Для бозонного газа в ловушке с потенциальной энергией $u(\mathbf{r}) = (k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 z^2)/2$ доказать, что при температуре ниже порога конденсации $T < T_C$ и $\mu' \cong 0$ число конденсированных частиц $N_C(T) = N \left[1 - (T/T_C)^3 \right].$

3.41. Для бозонного газа в ловушке с потенциальной энергией $u(\mathbf{r}) = (k_1 x^2 + k_2 y^2)/2$ доказать, что при температуре ниже порога конденсации $T < T_C$ и $\mu' \cong 0$ число конденсированных частиц $N_C(T) = N \left[1 - (T/T_C)^2 \right].$

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Физические постоянные

Постоянная Больцмана

$$k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{K}} = 8,617 \cdot 10^{-5} \frac{\text{3B}}{\text{K}} = \frac{1}{11614} \frac{\text{3B}}{\text{K}}.$$

При $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^{\circ} \text{ C}$ тепловая энергия $kT_0 = 2,354 \cdot 10^{-2} \text{ эB} \approx \frac{1}{40} \text{ эB}$.

Число Авогадро

$$N_{\rm A} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{{
m MOЛL}}.$$

Газовая постоянная

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{K} \cdot \text{моль}}.$$

Постоянная Планка

$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c} = 4,1357 \cdot 10^{-15} \, \text{эB} \cdot \text{c} \,,$$
$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c} = 6,5822 \cdot 10^{-16} \, \text{эB} \cdot \text{c} \,.$$

Скорость света

$$C = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с},$$

$$hC = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ·см}, \quad \hbar C = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ эВ·см},$$

$$\frac{hC}{k} = 14,4 \cdot 10^3 \text{ мкм·K}, \quad \frac{\hbar C}{k} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ мкм·K}.$$

Масса свободного электрона

$$m = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ Kr} = 0,511 \cdot 10^6 \frac{3B}{C^2}, \quad \frac{mC}{h} = 0,412 \cdot 10^{10} \frac{1}{cm}$$

Заряд электрона

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$$
 Кл.

Магнетон Бора

$$\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m} = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\Lambda}{\rm T_{\pi}} = 5,788 \cdot 10^{-9} \frac{3}{\rm Fc} = 5,788 \cdot 10^{-5} \frac{3}{\rm T_{\pi}}.$$

Боровский радиус

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,5292 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{m}.$$

Сопротивление одномодового баллистического проводника

$$R_1 = \frac{\pi\hbar}{e^2} = \frac{h}{2e^2} = 12\,906\,\,\mathrm{Om}\,.$$

Единицы энергии

$$1 \Rightarrow B = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}, \quad 1 \Rightarrow B \Rightarrow 1,160 \cdot 10^4 \text{ K},$$

 $1 \Rightarrow B \Rightarrow 2,418 \cdot 10^{14} \text{ Гц}, \quad 1 \Rightarrow B \Rightarrow 8,066 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}.$

Единицы массы

2. Интегралы классической статистики

$$\int_{0}^{\infty} x^{z} e^{-x/a} dx = a^{z+1} \Gamma(z+1),$$
$$\int_{0}^{\infty} e^{-x^{2}/a} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi a},$$
$$\int_{0}^{\infty} x e^{-x^{2}/a} dx = \frac{a}{2},$$
$$\int_{0}^{\infty} x^{2} e^{-x^{2}/a} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi a^{3}},$$
$$\int_{0}^{\infty} x^{3} e^{-x^{2}/a} dx = \frac{a^{2}}{2},$$

$$\begin{split} & \int_{0}^{\infty} x^{4} \ e^{-x^{2}/a} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi a^{5}} \ , \\ & \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \ e^{-x^{2}/a} \ dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n}} \sqrt{\pi} \ a^{2n+1} \ , \\ & \int_{0}^{\infty} x^{b} \ e^{-x^{n}/a} \ dx = \frac{1}{n} \ a^{(b+1)/n} \ \Gamma\left(\frac{b+1}{n}\right), \\ & \int_{0}^{1} t^{a-1} (1-t)^{b-1} dt = \frac{\Gamma(a) \ \Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}, \\ & \int_{0}^{1} \frac{t^{a-1}}{\sqrt{1-t^{2}}} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(a/2)}{\Gamma[(a+1)/2]}, \\ & \Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma(z+1) = z \ \Gamma(z) \ , \quad \Gamma\left(n+\frac{3}{2}\right) = \frac{2n+1}{2^{2n+1}} \frac{(2n)!}{n!} \sqrt{\pi} \ , \\ & \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \ , \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \ , \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \ , \\ & N! \cong \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^{N}, \quad \text{rge } N >> 1, \\ & \int x \ e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{a^{2}}\right), \quad \int x^{2} e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^{2}}{a} - \frac{2x}{a^{2}} + \frac{2}{a^{3}}\right), \\ & \int x \ e^{ax^{2}} dx = \frac{1}{2a} e^{ax^{2}}, \qquad \int x^{3} \ e^{ax^{2}} dx = \frac{ax^{2} - 1}{2a^{2}} \ e^{ax^{2}}. \end{split}$$

3. Интегралы квантовой статистики

$$\int_{0}^{\infty} \frac{t^{n} dt}{e^{at} - 1} = \frac{1}{a^{n+1}} \Gamma(n+1) \zeta(n+1), \quad \text{где } n > 0,$$
$$\zeta(n) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{n}} - \text{дзета-функция Римана. В частности,}$$

$$\begin{split} \zeta(0) &= -1/2 \,, \quad \zeta(1) = \infty \,, \quad \zeta(2) = \pi^2/6 \,, \quad \zeta(3) \cong 1,202 \,, \\ \zeta(4) &= \pi^2/90 \,, \quad \zeta(5) \cong 1,037 \,; \\ \zeta(1/2) \cong -1,460 \,; \quad \zeta(3/2) \cong 2,612 \,, \quad \zeta(5/2) \cong 1,341 \,, \quad \zeta(7/2) \cong 1,127 \,. \\ &\int_{0}^{\infty} \frac{dt}{e^{at+b} - 1} = \frac{b}{a} - \frac{1}{a} \ln(e^b - 1) \,, \text{ rge } a, b \neq 0 \,. \\ &\int_{0}^{\infty} \frac{f(t) \, dt}{e^{(t-\mu)/kT} - 1} = -\int_{0}^{\mu} f(t) \, dt + \frac{1}{3} (\pi k T)^2 f'(\mu) + \frac{1}{45} (\pi k T)^4 \, f'''(\mu) + ..., \\ &\text{ rge } kT << \mu \,. \\ &\int_{0}^{\infty} \frac{t^n dt}{e^{at} + 1} = \frac{(1 - 2^{-n})}{a^{n+1}} \, \Gamma(n+1) \, \zeta(n+1) \,, \\ &\int_{0}^{\infty} \frac{dt}{e^{at} + 1} = \frac{\ln 2}{a} \,. \\ &\int_{0}^{\infty} \frac{f(t) \, dt}{e^{(t-\mu)/kT} + 1} = \int_{0}^{\mu} f(t) \, dt + \frac{1}{6} (\pi k T)^2 \, f'(\mu) + \frac{7}{360} (\pi k T)^4 \, f'''(\mu) + ..., \end{split}$$

где $kT \ll \mu$.

4. Суммы рядов

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-an} = \frac{1}{e^a - 1}, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} e^{-an} = \frac{1}{1 - e^{-a}},$$
$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-an} = \frac{e^{-a}}{(1 - e^{-a})^2}, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-an} = e^{-a} \frac{1 + e^{-a}}{(1 - e^{-a})^3},$$
$$\sum_{n=0}^{\infty} n^3 e^{-an} = e^{-a} \frac{1 + 4e^{-a} + e^{-2a}}{(1 - e^{-a})^4}, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1 - a},$$
$$\sum_{n=0}^{\infty} n a^n = \frac{a}{(1 - a)^2}, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} n^2 a^n = \frac{a(1 + a)}{(1 - a)^3}, \text{ где } a < 1.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики / А. И. Ансельм. – Санкт-Петербург, 2007. – 448 с.

2. *Белоусов Ю. М.* Задачи по теоретической физике / Ю. М. Белоусов, С. Н. Бурмистров, А. И. Тернов. – Долгопрудный : Интеллект, 2013. – 584 с.

3. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор. – Москва, 1988. – 608 с.

4. *Брандт Н. Б.* Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. – Москва, 2005. – 632 с.

5. Гинзбург И. Ф. Введение в физику твердого тела. Основы квантовой механики и статистической физики с отдельными задачами физики твердого тела / И. Ф. Гинзбург. – Санкт-Петербург, 2007. – 544 с.

6. Драгунов В.П. Наноструктуры : физика, технология, применение : учеб. пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный. – 2-е изд. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2010. – 356 с.

7. Дубровский В. Г. Введение в квантовую и статистическую физику / В. Г. Дубровский. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2005. – 487 с.

8. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. В 4 т. Т. 2. Теория равновесных систем: статистическая физика / И. А. Квасников. – Москва, 2002. – 430 с.

9. Коткин Г. Л. Лекции по статистической физике / Г. Л. Коткин. – Москва ; Ижевск, 2006. – 120 с.

10. *Кравченко А. Ф.* Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности / А. Ф. Кравченко, В. Н. Овсюк. – Новосибирск : Изд-во НГУ, 2000. – 448 с.

11. Краснопевцев Е. А. Математические методы физики. Ортонормированные базисы функций / Е. А. Краснопевцев. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2008. – 338 с.

12. *Краснопевцев Е.А.* Квантовая механика в приложениях к физике твердого тела / Е. А. Краснопевцев. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2010. – 355 с.

13. *Ландау Л. Д.* Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва, 2005. – 616 с.

14. *Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 2 / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – Москва, 2004. – 496 с.

15. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика / М. А. Леонтович. – Санкт-Петербург, 2008. – 432 с.

16. *Прудников А. П.* Интегралы и ряды. Т. 1. Элементарные функции / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. – Москва, 2003. – 632 с.

17. *Румер Ю. Б.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – Новосибирск, 2000. – 608 с.

18. Шляйх В. П. Квантовая оптика в фазовом пространстве / В. П. Шляйх. – Москва, 2005. – 760 с.

19. Datta S. Electronic Transport in Mesoscopic Systems / S. Datta. – Cambridge, 1997. – P. 377.

20. *Pathria R. K.* Statistical Mechanics / R. K. Pathria, P. D. Beale. – 3rd ed. – [Oxford] : Elsevier, 2011. – P. 718.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатический процесс 234, 319 Активность системы 167 Атомный лазер 362

Белый карлик 258 Бином Ньютона 20

Вероятность 11 Внутренняя контактная разность потенциалов 290 – энергия 58, 89, 177, 220 Волны акустические 212, 329 – оптические 329

Газ вырожденный 252, 268 – невырожденный 252 Гамильтониан 61, 106 Гетероструктура 206, 266 Графен 211

Давление 69, 90 – осмотическое 162 – парциальное 101 Дебая закон 337, 343 – линейное приближение 333 – расстояние экранирования 181 – температура 335 – частота 333 Дисперсионное соотношение 51, 267 Дисперсия 15, 22, 23, 26, 29, 99, 331 Диэлектрик полярный 157 Длина когерентности 314 Закон Аррениуса 142 – Видемана–Франца 282 – Дальтона 101 - Дюлонга и Пти 111, 337, 343 - Кюри 160 смещения Вина 317, 322 - Стефана-Больцмана 318, 321 Зоммерфельда разложение 271, 300 Зона Бриллюэна 256 Импеданс 371 Казимира сила 325 - динамический эффект 329 Квант магнитного потока 216, 277 - сопротивления 276 - теплового кондактанса 116, 282 – энергии 78 Квантовая точка 209 Квантовый точечный контакт 275, 279 Кондактанс тепловой 116, 274 - электрический 274 Конденсация Бозе–Эйнштейна 347 Кратность вырождения 198 Кулоновская блокада 210

Ландауэра принцип 105 – формула 275 Лазерное охлаждение 361 Лошмидта число 155 Магнитная ловушка 356 Магнитное охлаждение 234 Математический маятник 37 Метод нарисованного потенциала 360 Микросостояние 46

Нанолитография 362

Начало термодинамики

- общее 71, 86
- первое 58
- второе 73
- третье 73, 226

Омега-потенциал 173, 241 Онсагера-Фейнмана соотношение 360 Оптическая ловушка 358 Оптический пинцет 360 Осмотическое давление 161 Осциллятор 78, 101, 110

Парамагнетизм 233, 307 Плотность вероятности 17, 62 – состояний 55, 198 – – фононов 212 – – фотонов 211 – потока импульса 130 – – частиц 129 – – энергии 131 Поля Вейса 235 Поляризация диэлектрика 160 Проводимость Шарвина 279 Проводник баллистический 274

Работа выхода 141, 293 Равенство Клаузиуса 73 Распределение биномиальное 19, 31 – Бозе–Эйнштейна 245 – Больцмана 151

- Гаусса 24

– большое каноническое 173, 240
– Максвелла 120
– по импульсу 122
– по скорости 123

каноническое 82, 218, 221

- – по энергии 94, 127
- Максвелла–Больцмана 246
- микроканоническое 67
- Пуассона 22, 31, 176

Ферми–Дирака 242, 259
 Расщепленный затвор 280
 Рекуррентные соотношения 24, 30
 Реликтовое излучение 314
 Рэлея предел 187

Свободная энергия 59, 88 Связанная энергия 60 Сканирующая туннельная спектроскопия 284 Скорость дрейфа электронов 40 Случайные блуждания 35 Спектральная плотность 315 Среднее случайной величины 13 Статистическая сумма 222, 241 – бозонов 245 двухуровневой системы 229 – фермионов 242 Статистический интеграл 84 атомарного газа 93 большого канонического распределения 175 - вращения 98 колебания 95 одномерного газа 100 Температура критическая 251

Кюри 235
эффективная 224, 227, 229
Теорема Бора–Ван-Лёвен 103
Лиувилля 63
о распределении энергии

по степеням свободы 106 - сложения вероятностей 12 - умножения вероятностей 12 - центральная предельная 27 Термодинамический потенциал 57 – Гиббса 172 Термоэлектронная эмиссия 33, 292 Уравнение Гамильтона 60 – Гиббса–Гельмгольца 90 – Гросса–Питаевского 354 – Лиувилля 65 – Пуассона 180 Уровни Ландау 216 Условие нормировки вероятности 12, 18 - термодинамического равновесия 57, 165 Фазовый ансамбль 61 – объем 49 - пространство 47 траектория 61 Ферми импульс 255 - поверхность 256 - скорость 255, 261 сфера 257 - температура 256 - уровень 244, 298 – энергия 266 Фермионный конденсат 270 Флуктуация 15 – напряжения 115 – показания весов 119 - числа частиц 178 – бозонов и фермионов 248 – энергии 99 Формула Больцмана 91, 153 – Вина 317 Найквиста 115

 – Планка 316, 322 - Ричардсона 142 – Ричардсона–Дэшмана 293 – Рэлея–Джинса 317, 323 - Стирлинга 25 Шоттки 34 – Эйнштейна 36, 40 Фрактальная размерность 213 Функция Лагранжа 97 – Ланжевена 159 производящая 15, 21, 23, 29 – характеристическая 18, 25, 26 Химический потенциал 163, 166 – бозонов 245 - невырожденного газа 252 сильно вырожденного газа 303 – слабо вырожденного газа 299 - фермионов 244 Центрифуга 119, 155, 192 Циклотронная частота 215 Число Лошмидта 155 - поперечных мод 275 - степеней свободы 47 Чувствительность весов 118 Шум дробовой 33 - тепловой 43 -1/f 43 Электронное сродство 293 Электронный кристалл 269 Электрохимический потенциал 164 Энергия тепловая 71 Энтропия 59, 71, 91, 176, 221, 308

Эргодическая гипотеза 62

Эффект Брауна-Твисса 249

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Краснопевцев Евгений Александрович

СПЕЦГЛАВЫ ФИЗИКИ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Редактор Е.Н. Николаева Выпускающий редактор И.П. Брованова Художественный редактор А.В. Ладыжская Корректор И.Е. Семенова Компьютерная верстка Н.В. Гаврилова

Подписано в печать 26.10.2017 Формат 70 х 100 1/16. Бумага офсетная Уч.-изд. л. 31,28. Печ. л. 24,25 Тираж 3000 экз. (2-й з-д 201–270 экз.) Изд. № 292. Заказ № 1339

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного технического университета 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20 Тел. (383) 346-31-87 E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии Новосибирского государственного технического университета 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20