

В.В.Обуховський

***ОСНОВИ
СТАТИСТИЧНОЇ
ФІЗИКИ***

Київ-2026

В.В.Обуховський. Основи статистичної фізики.
Київ-2026

В.В.Обуховський.

Основи статистичної фізики.

Київ-2026

В.В.Обуховський. Основи статистичної фізики.
Київ-2026

УДК 536.7
ББК 22.317
О26

*Рекомендовано до друку Вченою радою Науково-навчального інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 12 від 29 травня 2025 р.)*

В.В.Обуховський. Основи статистичної фізики.
Київ-2026

ББК 22.317.

Зміст

	Передмова	5
	Вступ.	6
Гл.1	Імовірнісний опис фізичних величин	8
§1-1	Імовірність і середні величини	8
§1-2	Флуктуації і дисперсія	14
§1-3	Моменти вищих порядків	19
§1-4	Ергодичні та неергодичні процеси	2
§1-5	Біноміальний розподіл	33
§1-6	Основний постулат статистичної фізики.	42
§1-7	Модель чотирьох осциляторів	50
§1-8	Система багатьох осциляторів	55
	Історична довідка	62
Гл.2	Головні статистичні розподіли	67
§2-1	Канонічний розподіл Гібса	67
§2-2	Великий канонічний розподіл Гібса	77
§2-3	Стани квантових систем	83
§2-4	Розподіл Фермі-Дірака	89
§2-5	Розподіл Бозе-Ейнштейна	95
§2-6	Канонічний розподіл в класичному наближенні	98
	Історична довідка	108
Гл.3	Основні характеристики термодинамічних систем	117
§3-1	Перший закон термодинаміки	117
§3-2	Робота і теплота	126
§3-3	Ентропія термодинамічних систем	133
§3-4	Ентропія і інформація	141
§3-5	Термодинамічні потенціали	149

§3-6	Методи перетворення термодинамічних величин	158
	Історична довідка	163
Гл.4	Термодинаміка фізичних систем	171
§4-1	Розподіл Планка	171
§4-2	Флуктуації в квантових системах	179
§4-3	Термодинамічні флуктуації	189
§4-4	Застосування термодинамічної теорії флуктуацій	199
§ 4-5	Термодинаміка систем зі змінною кількістю частинок	203
	Історична довідка	210
Гл.5	Ідеальні системи	211
§5-1	Ідеальний класичний газ (ІКГ)	211
§5-2	Квантовий об'єм	216
§5-3	Властивості ІКГ	226
§5-4	Ідеальний Фермі-газ. Електрони в металі	234
§5-5	Ідеальний Бозе-газ. Теплове випромінювання	246
	Історична довідка	255
Гл.6.	Реальні гази	262
§ 6-1.	Моделі реальних газів	262
§ 6-2.	Процес Джоуля-Томпсона	268
§6-3.	Вплив тиску на ефект температурної інверсії	274
ДОДАТКИ		
Додаток А	Грецький алфавіт	278
Додаток Б	Формула Стірлінга	278
Додаток В	Пуасонівські інтеграли	279
Додаток Г	Кумулянти	280
	Література	282

П Е Р Е Д М О В А

Застосування статистичних методів для описання фізичних явищ набуло зараз такого широкого вжитку, що охопити в одному лекційному курсі всі (хоча б найголовніші) методичні аспекти практично неможливо. Зрозуміло, що при вивченні теоретичної фізики в межах університетської підготовки бакалаврів треба приділяти увагу фундаментальним основам фізичної статистики. Але подальші напрямки розвитку фізико-статистичних методів можуть бути найрізноманітнішими, а їх вибір залежить, у першу чергу, від потреб конкретної спеціалізації.

Пропонуємо до Вашої уваги учбовий посібник базується на курсі лекцій із Статистичної фізики, який читається автором в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка протягом багатьох років.

Структуру посібника побудовано таким чином, щоб підкреслити взаємозв'язок між різними явищами та методиками. Так, наприклад, всі основні статистично-термодинамічні розподіли виводяться із однієї аксіоми, відомої як “основний принцип статистичної фізики” (§1-5). При розгляді ідеального класичного газу зроблено акцент щодо рудиментарного впливу квантових властивостей частинок на їх “ класичні ” характеристики (ідеологія “ квантового об'єму ”) і т.д.

Звичайно, кожному лектору простіше розповідати, ніж викладати на папері і готувати матеріал для видання. Автор дуже вдячний моїм помічникам – Валентині Нечаєвій, Надії Ситниковій, Василю Лемешко за велику допомогу по оформленню рукопису, а моїй дружині – за терпіння.

Особлива подяка Андрію Коваленко і Олександрю Радченко за дуже корисні обговорення і допомогу в царині теорії ймовірностей. Справа в тому, що в математиці розвинуто декілька напрямків теорії ймовірностей, які розрізняються аксіоматикою. Внаслідок цього існують розбіжності в термінології і методології подання матеріалу, хоча на суть фізичних проблем це ніяк не впливає.

Нумерація формул ведеться в межах кожного параграфу окремо, а нумерація малюнків є неперервною в межах кожної глави.

Київ, 2025 р.

Вступ

Навколишній світ складається з об'єктів різних масштабів – від елементарних частинок до галактик. Звичайно їх поділяють на дві великі категорії: “мікро”- та “макро”- об'єкти. За класифікаційну характеристику прийнято брати типовий розмір атомів ($\sim 1 \text{ \AA}$).

Мікроскопічними зводяться об'єкти, розміри яких порівняні з атомним масштабом.

Макроскопічними зводяться об'єкти, що складаються з великої кількості атомів і мають великі розміри (порівняно із атомними).

Макросвіт надзвичайно різноманітний і складний. Він містить гази, рідини, тверді тіла, а також біологічні об'єкти. Властивості мікроскопічних об'єктів (атомів, молекул) вивчені досить добре. Тому, в принципі, наших знань достатньо, щоб по відомому мікроскопічному складу будь-якого об'єкту передбачити його макроскопічні властивості. Проте, буде великою помилкою, якщо ми обмежимося цим оптимістичним твердженням. Справа в тому, що типові макроскопічні об'єкти, з якими ми маємо справу в повсякденному житті, вміщують порядку $10^{20} - 10^{25}$ атомів. Труднощі, що виникають під час спроб знайти, наприклад, хвильову функцію такої системи настільки серйозні, що практично їх треба визнати нездоланими.

Легко, однак, зрозуміти, що для складних, великих систем повинна існувати межа, коли, згідно із відомим філософським законом “кількість переходить в якість” [1]. При цьому, звичайно, виникають принципово нові властивості і відносини, які безглузді щодо опису поодинокого атома (наприклад, “тиск” газу з одного атома, оскільки, із зрозумілих причин, часова зміна такого “тиску” в часі сягає $\sim 100\%$). Прикладом нових властивостей може бути також “форма” об'єкта.

¹ Г.Гегель. Наука логіки. Ліра-К. 2023.

Гл.1. Імовірнісний опис фізичних величин

§1-01. Імовірність і середні величини.

“Теорія імовірностей є ні що інше, як здоровий глузд, перевтілений в розрахунок.”

П.Лаплас

Серед розділів математики, що суттєво використовуються в статистичній фізиці, нагадаємо про такі: математичну статистику і теорію імовірностей. Статистика описує масові явища, тобто великі сукупності даних, як випадкових, так і детермінованих (статистика захворювання, податкова статистика, інше).

Теорія імовірностей – описує закономірності результатів масових випадкових (непередбачених наперед) явищ. Опис системи, при якому враховується імовірність появи того чи іншого явища/стану, називається *статистичним описом*.

Масові випадкові явища можуть бути двох типів: або послідовне повторення певного досліду за однакових зовнішніх умов (приклад, багаторазове підкидання однієї монети), або одночасне здійснення однакових дослідів (наприклад, одночасне підкидання багатьох монет). В обох випадках маємо наступну закономірність: нехай n - це загальне число дослідів, а $n(q)$ - число дослідів, в яких було одержано результат q , тоді частота $n(q)/n$ зі збільшенням кількості дослідів змінюється все менше і менше із зростанням n . Це дозволяє говорити про *ймовірність результату* q , яку позначають $P(q)$ або P_q та наближеними значеннями якої є вказана вище частота.

Оскільки частота $n(q)/n$ зі збільшенням n коливається все менше і менше, то як однозначне визначення імовірності береться граничний випадок

$$P_q = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(q)}{N}. \quad (1)$$

Зрозуміло, що реально число вимірів N обирається великим, але скінченним. Здебільшого його величина визначається апаратурною похибкою². Відповідно при дуже великих N величина P_q практично перестає залежати від N .

Зауважимо, що для означення (1) в літературі використовуються різні назви. Зокрема: «термодинамічна імовірність», «статистична імовірність», або «частотна імовірність».

Нагадаємо основні властивості ймовірностей. Оскільки в будь який момент часу система обов'язково знаходиться в якомусь із станів q (із імовірністю P_q), то

$$\sum_q P_q = 1. \quad (2)$$

Це так звана **умова нормування** (сума береться по усім можливим станам).

Існують два найважливіші типи подій: взаємовиключні та взаємозалежні. Для **взаємовиключних** подій імовірність реалізації випадку $A \cup B$ (тобто “ A або B ”)³ дорівнює сумі

$$P_{A \cup B} = P_A + P_B. \quad (3)$$

Якщо ж навпаки події A і B **взаємозалежні**, то імовірність одночасної реалізації цих подій дорівнює добутку:

$$P_{AB} = P_{A \cap B} = P_A \cdot P_B. \quad (4)$$

Припустимо, що змінна “ U ”, що характеризує деяку систему, набуває різних значень

² Практично ніколи не доводиться розраховувати величини N більші ніж так зване “найбільше число” – гугол. Цю жартівливу назву застосував американській математик Кастлер для числа $10^{100} = 1$ гугол. Нагадаємо, що кількісь елементарних частинок у Всесвіті за оцінками дорівнює 10^{90} , а час існування Всесвіту не перевищує $T=10^{17}$ сек.

³ Позначення математичної логіки: $A = A_1 \cup A_2$ - **об'єднання** подій A_1 та A_2 ; $A = A_1 \cap A_2$ - **перетин** подій A_1, A_2 .

$$U_1, U_2, U_3, \dots, U_N, \quad (5a)$$

яким відповідають імовірності

$$P_1, P_2, P_3, \dots, P_N. \quad (5b)$$

Вказаний набір ймовірностей в межах статистичного опису є **найбільш повною характеристикою системи**. Зручно, проте, мати деякі параметри, які описують найбільш суттєві властивості розподілу “ U ”. Одним з таких параметрів є **середнє значення** величини U :

$$\langle U \rangle = \sum_m P_m U_m. \quad (6)$$

Важливість уведення середніх величин пов’язана з тим, що більшість наших приладів для вимірювання без нашого втручання автоматично проводить усереднення по тим чи іншим мікропараметрам до того, як дати єдиний результат вимірювання. Як приклад, можна навести вимірювання тиску, що ілюструється Рис.1-1. Нехай вимірювання проводяться за допомогою дуже точних, але дуже маленьких пристроїв (манометрів). Чим менший розмір діафрагми окремого манометра, тим більша флуктуація тиску в часі. Це пояснюється тим, що в кожний малий проміжок часу на мембрану манометра діє різна кількість молекул із різною енергією. Ансамбль цих манометрів дозволяє отримати багато вимірів одночасно (Рис.1-1б). Один великий манометр можна утворити із багатьох маленьких, жорстко поєднавши їхні діафрагми. При цьому за рахунок механічної жорсткості абсолютно автоматично виникає **ефект усереднення** тиску по ансамблю малих манометрів (див. Рис.1-1в), або по площі великої діафрагми.

Крім усереднення по ансамблю фізично можна реалізувати **усереднення по часу**. Нагадаємо, що всі фізичні реалізації усереднень так чи інакше пов’язані із **інерційністю** окремих частин вимірюючої апаратури. Так у розглянутому вище випадку маленьких манометрів інерційність кожної діафрагми забезпечує часове усереднення поштовхів окремих молекул газу.

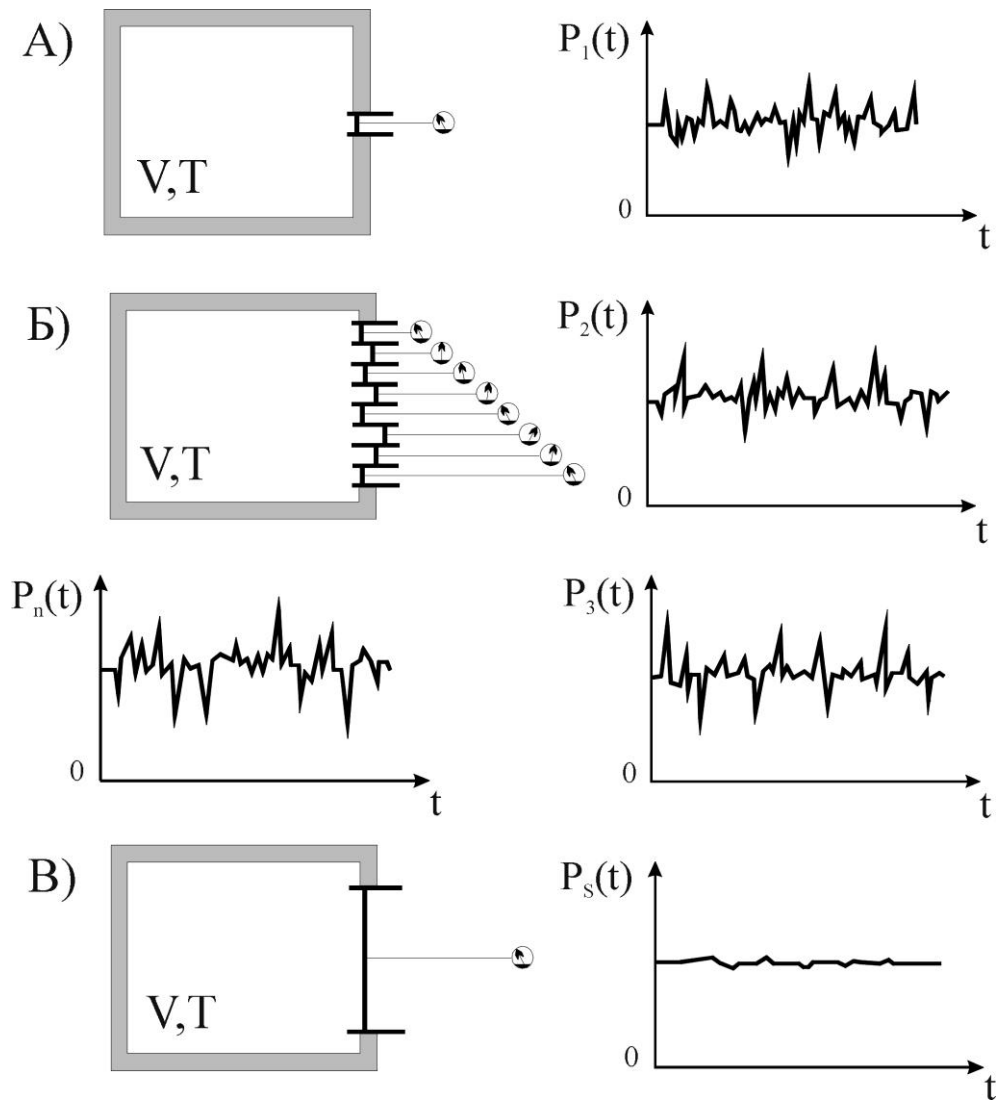


Рис. 1-1. Реалізація усереднення при вимірюванні тиску.

А) окремий мікроманометр

Б) ансамбль мікроманометрів

В) макроманометр (фізична реалізація усереднення по ансамблю)

Якщо $f(U)$ є будь-яка функція від “ U ”, то її середнє значення визначається виразом

$$\langle f \rangle = \sum_m P_m f(U_m). \quad (7)$$

Припустимо, що ми маємо справу з двома змінними U і V , які можуть набувати значень

$$U_1, U_2, U_3, \dots, U_i, \dots, \quad V_1, V_2, V_3, \dots, V_j, \dots, .$$

Ці змінні називаються **статистично незалежними**, якщо імовірність будь-якого значення U_i не залежить від значень змінної V_j (наприклад, тиск і магнітний момент). В цьому випадку спільна імовірність знайти систему в стані з параметрами (U_i, V_j) дорівнює

$$P(U_i, V_j) = P(U_i) \cdot P(V_j), \quad (8)$$

де $P(U_i)$ – імовірність того, що змінна U набуває значення U_i і, аналогічно, $P(V_j)$ – імовірність того, що змінна V набуває значення V_j .

Середнє значення добутку статистично незалежних функцій f і g

$$\langle f(U) g(V) \rangle = \sum_U \sum_V P(U, V) f(U) g(V) = \left[\sum_U P(U) f(U) \right] \left[\sum_V P(V) g(V) \right]$$

задовільняє умові: **середнє значення добутку дорівнює добутку середніх**

$$\langle fg \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle. \quad (9)$$

На практиці доводиться часто зустрічатися із системами, стан яких змінюється неперервним чином. В цьому випадку визначення імовірності (2) втрачає свій сенс, оскільки в стані з точно фіксованим параметром U система буде знаходитись нескінченно малий час.

Розглянемо імовірність знаходження системи в малому інтервалі $[U, U + \Delta U]$ значень неперервної величини U . Зрозуміло, що за інших рівних умов імовірність ΔP перебування в цьому інтервалі буде пропорційна величині інтервалу ΔU . Тому зручно подати ΔP у вигляді

$$\Delta P(U) \equiv \Delta P(U, \Delta U) = \rho(U) \Delta U, \quad (10)$$

де $\rho(U)$ – зветься **густиною імовірності** (остання строго визначена при $\Delta U \rightarrow 0$).

Середнє значення будь-якої функції $F(U)$ неперервних величин знаходиться за правилом:

$$\langle F \rangle = \int F(U) \rho(U) dU, \quad (11)$$

де інтегрування проводиться за всіма можливими значеннями параметра U . Для часткового випадку $F(U)=1$ одержуємо з (11)

$$\int \rho(u) dU = 1. \quad (12)$$

Це – *умова нормування* для неперервного розподілу.

Нарешті, крім звичайних ймовірностей, вводяться так звані *умовні ймовірності* $P(A|B)$, що визначають ймовірність реалізації події A за умови B . Якщо умова B реалізується випадково із ймовірністю $P(B)$, то ймовірність *одночасної* реалізації подій A і B :

$$P(A, B) = P(A|B) \cdot P(B). \quad (13)$$

Зверніть увагу на символи: в означенні умовної ймовірності між аргументом A та умовою B прийнято ставити вертикальну риску. Якщо подій B декілька і вони утворюють повну групу подій, то

$$P(A) = \sum_m P(A|B_m) \cdot P(B_m), \quad (15)$$

де $P(A)$ – ймовірність реалізації події A . Якщо події A і B – взаємозалежні, то

$$P(A|B) = P(A) \quad P(B|A) = P(B), \quad (16)$$

тобто в цьому випадку умовні ймовірності просто співпадають з безумовними ймовірностями.

§1-02. Флуктуації і дисперсія.

Нагадаємо, що випадкові (нерегулярні) відхилення від середнього значення називаються *флуктуаціями*. Міру (характерну величину) флуктуацій називають *дисперсією*.

Припустимо, що в процесі вимірів побудовано таблицю відповідності,

u_1	u_2	...	u_i	...
P_1	P_2	...	P_i	...

тобто знайдено, що фізичний параметр u набуває значення u_i з ймовірностями P_i .

В рамках теорії ймовірностей розподіл $P(u)$ – найбільш детальна характеристика системи. Але на практиці такий розподіл вимірюється рідко в силу великої трудоемності. Частіше за все вимірюється середнє⁴ значення \bar{u} .

Зрозуміло, що середнє значення \bar{u} , взагалі кажучи, недостатньо детально характеризує особливості окремих розподілів. Тому є потреба в інших характеристиках, які можуть відрізнити різні розподіли.

Зручно ввести параметр, який буде характеризувати величину розкиду можливих значень u навколо середнього значення \bar{u} . Одним із таких параметрів є величина *середньоквадратичної дисперсії*:

$$\Delta u_c = \sqrt{\overline{(\Delta u)^2}} = \sqrt{\overline{(u - \bar{u})^2}}. \quad (1)$$

Очевидно, що

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{u^2} - 2\overline{u\bar{u}} + (\bar{u})^2 = \overline{u^2} - (\bar{u})^2 \geq 0. \quad (2)$$

⁴ Ми будемо використовувати декілька типів позначень для середніх (див. Далі). Для спрощення тут використовуємо риску згори як символ усереднення.

Звідси випливає, що $\overline{u^2} \geq (\bar{u})^2$. Зрозуміло, що середньоквадратична дисперсія дорівнює нулю тільки в тому випадку, коли змінна u приймає лише одне значення: $u = \bar{u}$.

Для випадку $\bar{u} \neq 0$ може бути введено поняття *відносної дисперсії*

$$\frac{\Delta u_c}{\bar{u}} = \frac{\sqrt{(\Delta u)^2}}{\bar{u}}. \quad (3)$$

Для доведення однієї фундаментальної властивості відносних флуктуацій розглянемо ідеальну систему, що складається з N однакових незалежних частин, кожна з яких характеризується фізичною величиною μ_i . Подальші міркування будуть носити загальний характер, але для наочності можна уявити, що розглядається газ часток із спіном $1/2$ в магнітному полі \vec{H} і визнається магнітний момент цієї системи.

Нехай система в цілому характеризується величиною

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i. \quad (4)$$

Враховуючи однаковість і незалежність всіх частинок, знаходимо, що

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i = N\bar{\mu}, \quad (\bar{\mu}_i = \bar{\mu}). \quad (5)$$

Для обчислення дисперсії M розглянемо спочатку величину

$$\Delta M = M - \bar{M} = \sum_{i=1}^N (\mu_i - \bar{\mu}) = \sum_{i=1}^N \Delta \mu_i, \quad (\Delta \mu_i = \mu_i - \bar{\mu}). \quad (6)$$

Середньоквадратичне відхилення дорівнює

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\Delta \mu_i \Delta \mu_j} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta \mu_i)^2} + \sum_{i \neq j} \overline{\Delta \mu_i \Delta \mu_j}. \quad (7)$$

Якщо частинки "i" та "j" ($i \neq j$) статистично незалежні, то

$$\overline{\Delta\mu_i \Delta\mu_j} = \overline{\Delta\mu_i} \cdot \overline{\Delta\mu_j} = 0,$$

тому що $\overline{\Delta\mu_i} = 0$. Далі в силу однаковості всіх частинок системи

$$\overline{(\Delta\mu_i)^2} = (\delta\mu_0)^2, \quad (9)$$

де $\delta\mu_0$ – середньоквадратична дисперсія однієї частинки. В результаті одержуємо із (7-9):

$$\overline{(\Delta M)^2} = N \overline{(\Delta\mu_1)^2} = N(\delta\mu_0)^2. \quad (10)$$

Тепер можна знайти відносну флуктуацію (при $\bar{\mu} \neq 0$) величини M для всієї системи в цілому

$$\Delta\Phi_c(M) \equiv \frac{\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}}}{\bar{M}} = \frac{\sqrt{N} \cdot \delta\mu_0}{N \cdot \bar{\mu}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\delta\mu_0}{\bar{\mu}} \right). \quad (11)$$

Результат можна сформулювати у вигляді такої *теорему*:

Якщо система складається з N незалежних частин, то відносна флуктуація будь якої адитивної функції M буде в \sqrt{N} разів менше, ніж відносна флуктуація $\Delta f_c(M)$ для однієї частини:

$$\Delta\Phi_c(M) \sim \frac{\Delta f_c(\mu)}{\sqrt{N}}. \quad (12)$$

Застосуємо цей висновок до довільної макроскопічної системи і врахуємо, що в звичайних випадках N – дуже велике число. Наприклад, для одного моля газу $N \approx 10^{24}$. Тоді $\Delta\Phi_c(M) \approx 10^{-12}$. Це означає, що для макроскопічних систем заміна дійсних величин їхніми середніми значеннями справедлива з дуже великим ступенем точності.

Крім середньоквадратичної дисперсії (1) можна визначити так звану «*лінійну дисперсію*» ΔX_L , яка визначається через модулі відхилень. Наприклад, для набору N дискретних значень лінійна дисперсія визначається так:

$$\Delta X_L = \frac{1}{N} \sum_n^N |X_n - \bar{X}|. \quad (13)$$

Перехід до неперервних змінних робиться за загальними правилами.

Розглянемо такий приклад. Нехай випадкова величина "X" ($-\infty < X < +\infty$) розподілена за гаусовим законом:

$$\rho(X) = C_0 \exp\left[-\frac{(X - X_0)^2}{2a_0^2}\right], \quad C_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot a_0}. \quad (14)$$

($-\infty < X < +\infty$). Порівняємо для такого випадку обидві дисперсії: а) середньоквадратичну (1) та б) лінійну (13).

Спочатку треба знайти середнє значення величини \bar{X}

$$\bar{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) \cdot X \cdot dX = C_0 \int_{-\infty}^{+\infty} X \cdot \exp\left(-\frac{(X - X_0)^2}{2a_0^2}\right) dX = X_0. \quad (15)$$

Використовуючи (15) можна знайти, що $\overline{(\Delta X)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) \cdot (X - X_0)^2 \cdot dX = a_0^2$ і

користуючись означенням (1) визначити середньоквадратичну дисперсію:

$$\Delta X_C = \sqrt{\overline{(\Delta X)^2}} = a_0. \quad (16)$$

Для знаходження лінійної дисперсії у випадку неперервних розподілів

$$\Delta X_L = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) \cdot |X - \bar{X}| \cdot dX = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(X) \cdot |X - X_0| \cdot dX \quad (17)$$

зручно розбити вісь X на дві частини (від $-\infty$ до 0 і від 0 до $+\infty$). Тоді можна отримати еквівалентний вираз, де інтегрування відбувається лише в області позитивних значень змінних:

$$\Delta X_L = \int_0^{\infty} [\rho(X_0 + Z) + \rho(X_0 - Z)] \cdot Z \cdot dZ. \quad (18)$$

Підставляючи $\rho(X)$ (14) у (18) і беручи до уваги значення інтегралу

$$\int_0^{\infty} Z \cdot \exp(-\alpha Z^2) dZ = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha Z^2) \cdot d(Z^2) = \frac{1}{2\alpha} \quad (19)$$

можна знайти лінійну дисперсію:

$$\Delta X_L = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot a_0. \quad (20)$$

На цьому прикладі ми перевірили, що обидва визначення дисперсії є величинами одного порядку, але можуть відрізнятися в залежності від функції розподілу. Так у випадку гаусового розподілу (14) лінійна дисперсія $\Delta X_L = (\sqrt{2/\pi}) \cdot a_0 \approx 0.8 \cdot a_0$ менша за середньоквадратичну $\Delta X_C = a_0$ приблизно на 20%.

§1-03. Моменти вищих порядків.

Опис системи за допомогою тільки \bar{u} , $\overline{\Delta u^2}$ не дає повної інформації про властивості $P(u)$. Наприклад, розподіли, що показані на Рис.1-2 можна підібрати таким чином, щоб їхні середні значення і дисперсії співпадали.

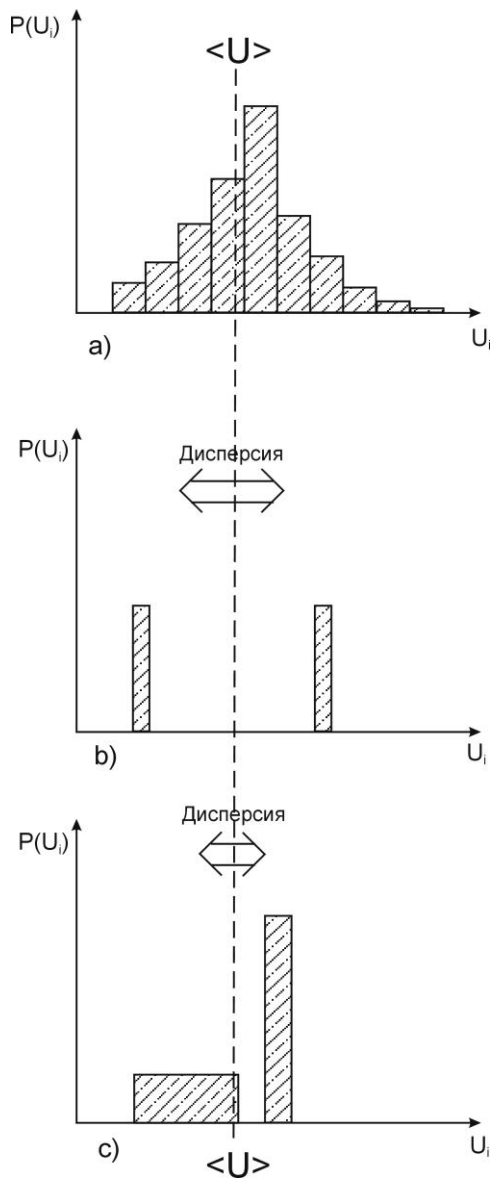


Рис.1-2. Середнє значення та дисперсія для різних функцій розподілу.

Але ж вони суттєво різні і при рішенні деяких задач таке випадкове співпадіння характеристик «середнє значення + дисперсія» для різних функцій може приводити до неправильних висновків. Тому виникає потреба характеризувати імовірнісні розподіли більш детально.

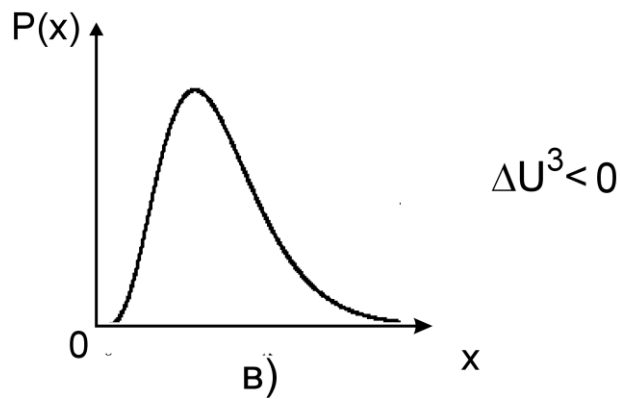
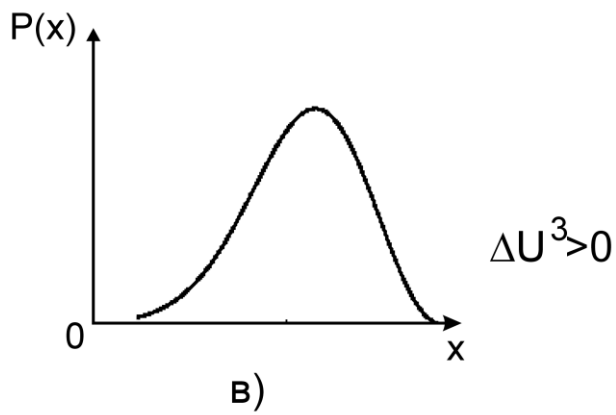
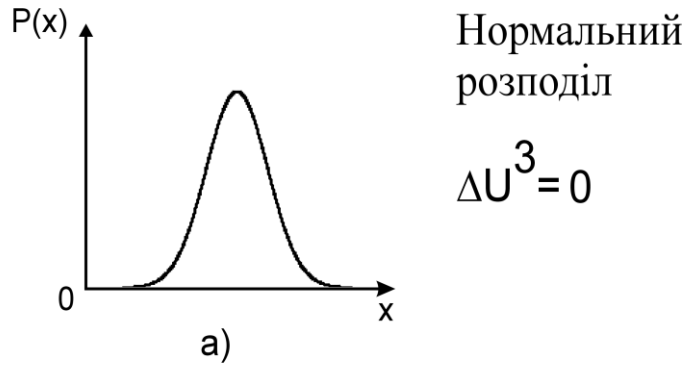


Рис.1-3. Асиметрія функції розподілу імовірності.

Для цього використовують або моменти вищих порядків $M_n = \langle u^n \rangle$, або центральні моменти вищих порядків: $\Delta M_n = \langle (u - \bar{u})^n \rangle$ (тут n – порядок моменту/центрального моменту). Наприклад, асиметрія розподілу може бути пов'язана із центральним моментом третього порядку:

$$A_s = \frac{\overline{\Delta u^3}}{[\overline{\Delta u^2}]^{3/2}}. \quad (1-a)$$

Введена таким чином безрозмірна величина називається **коефіцієнтом асиметрії** (за Фішером). Зауважимо, що в деяких випадках більш доцільно використовувати такі характеристики, які можна зображувати на графіках разом із середнім значенням та дисперсією (тобто ставиться вимога: різні характеристики повинні мати однакову розмірність). Для цього можна ввести «лінеаризовані» коефіцієнти. Наприклад, $m_3 = \sqrt[3]{\overline{\Delta u^3}}$ (має розмірність таку ж, як і u) і відповідний нормований (безрозмірний) показник, що характеризує асиметрію:

$$a_s = \frac{\sqrt[3]{\overline{\Delta u^3}}}{\sqrt[2]{\overline{\Delta u^2}}} \quad (1-б)$$

Визначимо одну особливість (1). Якщо розподіл $\rho(u)$ є симетричним відносно \bar{u} (Рис.1-3а), то можна ввести функцію $\rho_1(x) = \rho(x + \bar{u})$, де $\rho_1(x) = \rho_1(-x)$. Внаслідок такої симетрії

$$\overline{\Delta u^3} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(u)(u - \bar{u})^3 du = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_1(x)x^3 dx = 0, \quad (x = u - \bar{u}). \quad (2)$$

тобто для симетричного розподілу коефіцієнт асиметрії дорівнює нулю: $A_s = a_s = 0$. Для асиметричних розподілів величини A_s, a_s можуть бути більше, або менше нуля в залежності від форми розподілу $\rho(u)$.

Використовуючи центральні моменти можна вводити і більш складні характеристики, наприклад **коефіцієнт ексцесу**:

$$E = \frac{\overline{\Delta u^4}}{(\overline{\Delta u^2})^2} - 3. \quad (3)$$

Нормування в (3) введено таким чином, що для розподілу гаусової форми $E = 0$. При такому виборі знак коефіцієнта E (3) дає відповідь на питання: функція розподілу має більш гостру верхівку, ніж гаусіан, або навпаки.

Загалом, розподіл $\rho(u)$ – найбільш повна характеристика системи, але, як було сказано раніш, на практиці вона здебільшого не вимірюється. Проте можна довести, що *для класу нескінченно диференційованих функцій розподіл $\rho(u)$ еквівалентний сукупності нескінченної кількості моментів вищих порядків.*

Дійсно, всі фізичні задачі можна звести до знаходження середніх значень \bar{f} від конкретних функцій $f(u)$:

$$\bar{f} = \int f(u) \rho(u) du. \quad (4)$$

З другого боку, розкладаючи $f(u)$ в ряд Тейлора біля точки $u = 0$

$$f(u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{n!} u^n \quad (5)$$

неважко знайти зв'язок між середнім значенням і моментами довільного порядку:

$$\bar{f} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{n!} M_n, \quad M_n = \int u^n \rho(u) du. \quad (6)$$

Аналогічно, можна розглянути розклад функції $f(u)$ біля середнього значення \bar{u} :

$$f(u) = f(\bar{u}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_n}{n!} (u - \bar{u})^n. \quad (7)$$

При цьому отримуємо:

$$\overline{f(u)} = f(\bar{u}) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{f_n}{n!} \Delta M_n, \quad (8)$$

де використовуються «центральні моменти» n – того порядку

$$\Delta M_n = \overline{\Delta u^n} = \int \rho(u)(u - \bar{u})^n du. \quad (9)$$

За означенням $\Delta M_1 = \bar{u} - \bar{u} = 0$, тому член з $n=1$ в (8) відсутній.

Таким чином ми перевірили, що для знаходження середнього значення довільної (достатньо гладкої) функції \bar{f} нам потрібні :

- або розподіл $\rho(u)$,
- або сукупність моментів M_n ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$),
- або середнє значення \bar{u} плюс нескінченна сукупність центральних моментів ΔM_n ($n \geq 2$).

Звернемо увагу, що в загальному випадку

$$\overline{f(u)} \neq f(\bar{u}). \quad (10)$$

Треба зробити зауваження, що інтеграли

$$\overline{u^n} = \int u^n \rho(u) du, \quad \overline{\Delta u^n} = \int (u - \bar{u})^n \rho(u) du \quad (11)$$

при великих “ n ” можуть розбігатися. Тому моменти (центральні моменти) вищих порядків можна вводити тільки для певних класів функцій. Наприклад, для нескінченно диференцьованих функцій $\rho(u)$, які при $|u| \rightarrow \infty$ спадають не повільніше, ніж експонента $\exp(-a|u|)$. Забігаючи наперед відзначимо, що всі основні статистичні розподіли, що розглядаються нижче, задовольняють останній умові.

В деяких випадках для характеристики ймовірнісних розподілів можуть також застосовуватись так звані *кумулянти або семінваріанти* (див. Додаток Г).

§1-04. Ергодичні та неергодичні процеси.

Коли яке-небудь явище змінюється у часі, то застосовується термін «*процес*». Розглядаючи фізичний процес, описують його математично як функцію $y = f(t)$. Часова поведінка останньої може бути *детермінованою* або *випадковою* (тобто непередбаченою наперед).

Звичайно непередбаченість виникає внаслідок квантових властивостей об'єкта, або неповного знання про об'єкт, або внаслідок дуже складного характеру взаємодії між великою кількістю частинок (наприклад, тепловий рух атомів).

Загалом, вживається така термінологія:

Детермінований процес – реалізується, коли є однозначна функціональна відповідність $U = f(t)$.

Випадковий процес – реалізується, коли нема однозначної відповідності між часом t і результатами вимірів U (час змінюється неперервно).

Випадкова послідовність – реалізується, коли час t змінюється дискретно, тобто t_1, t_2, \dots, t_n і задано випадкові значення $U(t_1), U(t_2), \dots, U(t_n)$.

Для характеристики випадкового процесу на відрізьку $[U, U + dU]$ вводиться густина імовірності $\rho(U; t)$ така, що

$$\int \rho(U; t) dU = 1. \quad (1)$$

Звернемо увагу на те, що густина імовірності $\rho(U; t)$ може бути функцією часу t . Це дозволяє визначити динаміку вимірів середньої величини U :

$$\langle U(t) \rangle = \int U \rho(U; t) dU. \quad (2)$$

Якщо в момент часу t_1 вимір дає результат U_1 , то в інший момент часу t_2 результат виміру звичайно буває відмінним від попереднього. Густина імовірності того, що останній результат буде дорівнювати U_2 , позначимо як $\rho(U_1 U_2; t_1 t_2)$. Зрозуміло, що

$$\int \rho(U_1 U_2; t_1 t_2) dU_2 = \rho(U_1; t_1). \quad (3)$$

Взаємозалежність між різними процесами або вимірами в різні моменти часу, називається **кореляцією**. Характеристики парної кореляції визначаються введеною вище імовірністю $\rho(U_1 U_2; t_1 t_2)$. За її допомогою можна знайти **парний корелятор**:

$$\langle U(t_1)U(t_2) \rangle = \int dU_1 \int dU_2 \cdot U_1 U_2 \rho(U_1 U_2; t_1 t_2). \quad (4)$$

Для визначення більш складних кореляцій можна ввести таку функцію: $\rho(U_1 U_2 \dots U_n; t_1 t_2 \dots t_n)$. Її називають ***n*-вимірною густиною імовірності**¹. Між різними порядками $\rho(U_1 U_2 \dots U_n; t_1 t_2 \dots t_n)$ існує взаємозалежність:

$$\int \dots \int \rho(U_1 \dots U_m U_{m+1} \dots U_n; t_1 \dots t_m t_{m+1} \dots t_n) dU_{m+1} \dots dU_n = \rho(U_1 \dots U_m; t_1 \dots t_m). \quad (5)$$

(головна особливість: при інтегруванні по U_{m+1}, \dots, U_n час $t_{m+1} \dots t_n$ пропадає автоматично).

В теорії ймовірностей існує два визначення поняття стаціонарності випадкового процесу. Якщо *n*-вимірна імовірність має властивість

$$\rho(U_1 U_2 \dots U_n; t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau) = \rho(U_1 U_2 \dots U_n; t_1 t_2 \dots t_n) \quad (6)$$

при $n = 1, 2, \dots, \infty$, де τ – довільна величина, то відповідний випадковий процес називають **істино стаціонарним**, або **стаціонарним “у вузькому розумінні”**.

Для стаціонарних процесів можна розглянути випадок $n = 1$. При цьому

$$\rho(U; t) = \rho(U; t + \tau) = \rho(U), \quad (7)$$

тобто звичайна густина імовірності не залежить від часу. Розглянемо далі густину імовірності другого порядку, що задовільняє умові

$$\rho(U_1 U_2; t_1 + \tau, t_2 + \tau) = \rho(U_1 U_2; t_1 t_2). \quad (8)$$

Покладаючи $\tau = -t_1$, неважко переконатись, що імовірність другого порядку (8) в цьому випадку залежить тільки від різниці часів $\Delta t = t_2 - t_1$, тобто

$$\rho(U_1 U_2; t_1 t_2) = \rho(U_1 U_2; 0, \Delta t) \Rightarrow \rho(U_1 U_2, \Delta t) \quad (9)$$

(сталу величину “0” в переліку аргументів можна не писати). Як наслідок (9) корелятор

$$\langle U(t_1)U(t_2) \rangle = f_{12}(t_2 - t_1). \quad (10)$$

¹ Фактично це різновид умовної імовірності.

Коли імовірність першого порядку не залежить від часу і середнє значення

$$\langle U(t) \rangle = \text{const} \neq f(t), \quad (11)$$

корелятор другого порядку залежить лише від різниці часів $\Delta t = t_2 - t_1$, а про інші порядки нічого не відомо, то такий процес також називають **стаціонарним**, але обов'язково додають **“в широкому розумінні”**.

Далі головним чином будуть розглядатися стаціонарні випадкові процеси “у широкому розумінні”, тому кожного разу повторювати це не будемо. Підкреслимо, що умова $\langle U(t) \rangle = \text{const}$ ще не означає стаціонарність. Як приклад, розглянемо такі процеси. Рис. 1-5а ілюструє стаціонарний процес, а Рис. 1-5б нестаціонарний (періодично пульсуючий). Різницю між цими процесами можна визначити, досліджуючи, наприклад, корелятори $\langle U(t)U(t+\tau) \rangle$. Зокрема, можна перевірити, що при $\tau = 0$ для процесу, що зображено на Рис.1-5б, середньоквадратична величина $\langle U^2(t) \rangle$ змінюється у часі.

Надалі ми будемо використовувати декілька типів усереднення, в тому числі **усереднення за часом**

$$\bar{X} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} X(t) dt \quad (12)$$

і **усереднення за ансамблем**

$$\langle X(t) \rangle = \sum_m P_m(t) X_m. \quad (13)$$

Звернемо увагу, що тут P_m може залежати від часу. Термін “ансамбль” ще буде обговорюватися далі, а поки умовимось, що під терміном “усереднення за ансамблем” будемо розуміти усереднення за багатьма вимірюваннями, які зроблено над тотожними об'єктами в один і той же момент часу t .

Точніше кажучи, усереднення по часу можливе тільки для стаціонарних процесів, хоча його застосовують (наближено) і при дослідженнях повільних процесів. Важливість врахування усереднення за часом пов'язана з тим, що більшість наших приладів має властивості інерційності і не реагує на дуже швидкі зміни параметрів.

Як приклад, розглянемо інтенсивність світла, що визначена у звичайний спосіб

$$I = (\vec{S} \cdot \vec{n}), \quad \vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}]. \quad (14-a)$$

Зрозуміло, що для змінних полів величина I повинна швидко осцилювати у часі.

Дійсно, коли $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\vec{k} \vec{r} - \omega t)$, $\vec{H} = \vec{H}_0 \sin(\vec{k} \vec{r} - \omega t)$, то

$$I \propto \sin^2(\vec{k} \vec{r} - \omega t) = \frac{1}{2} [1 - \cos(2\vec{k} \vec{r} - 2\omega t)]. \quad (14-b)$$

Прилади для вимірювання інтенсивності на такі швидкі зміни⁵ просто не реагують (явище інерційності!) і дають сталі значення (усереднення за час релаксації вимірювальної системи T). Тому правильніше визначати «інтенсивність» наступним чином

$$\bar{I} = \frac{4\pi}{c} \langle [\vec{E} \times \vec{H}] \rangle. \quad (15)$$

З точки зору теоретичних розрахунків більш доцільно вживати усереднення за ансамблем, бо воно забезпечує можливість опису динаміки процесів. Взагалі можна знайти приклади експериментів, де вимірюються параметри, усереднені за часом (релаксації), а в теоріях (що описують ці експерименти) фігурують величини, усереднені за ансамблем. Так як же порівнювати теорію з експериментом?

Протиріччя, що виникає, розв'язується у такий спосіб. Серед усіх існуючих систем виділяються так звані «*ергодичні системи*», що задовольняють умові: «*в рівноважному стані середнє по часу дорівнює середньому по ансамблю*». Надалі будемо позначати середнє за часом рисою згори \bar{u} , а середнє по ансамблю кутовими дужками $\langle u \rangle$. Тоді для стаціонарних процесів можна записати:

$$\bar{U} = \langle U \rangle, \quad (16-a)$$

або

$$\frac{1}{T} \int_0^T U(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(U) U dU. \quad (16-b)$$

Умова (16) називається *ергодичною гіпотезою*⁶. На основі цієї гіпотези робляться розрахунки, результати яких потім порівнюють з експериментом.

⁵ Нагадаємо, що типова частота світла оптичного діапазону $\omega \approx 10^{15} \text{ Hz}$.

⁶ Ергодична гіпотеза стосується систем в рівноважному стані.

Приклад неергодичних систем – самописець (типу електрокардіографу) із випадковим кидком стрілки в момент вмикання (Рис.1-7). Зрозуміло, що для такого приладу середнє по часу для кожного запису (кожного окремого вмикання приладу) не дорівнює в загальному випадку середньому значенню від багатьох незалежних вимірів (після кожного виміру прилад вимикається).

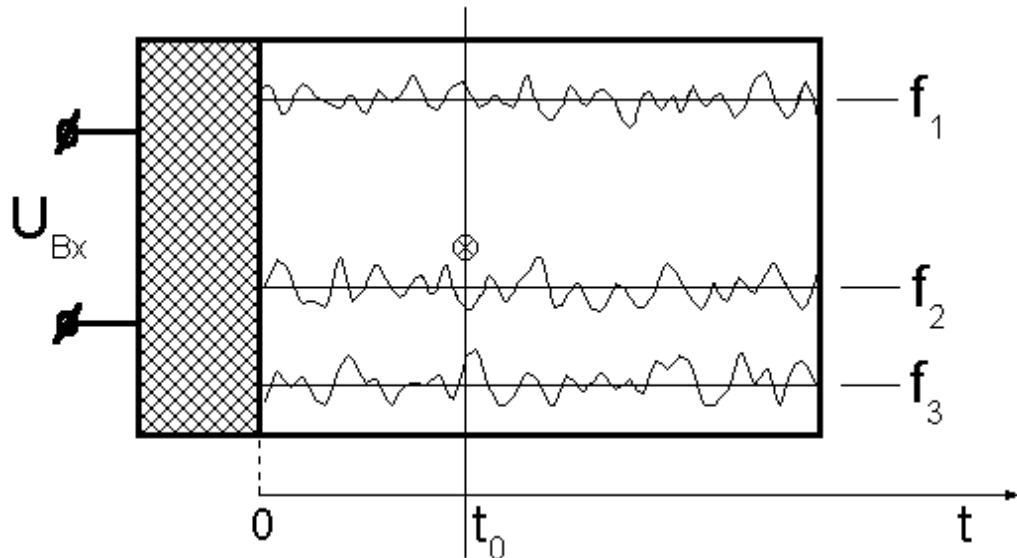


Рис.1-7. "Електрокардіограф." Позначка \otimes відповідає середньому $\langle f(t_0) \rangle$ по ансамблю вимірів в момент часу t_0 . Величини $f_{1,2,3}$ відповідають середньому по часу для вимірів 1,2,3.

Наведемо ще один приклад фізичної реалізації різних типів усереднень. Нехай маємо підсилювач із RC ланкою (див. Рис.1-8). На нього подається сигнал $U(t)$, що має шумову складову. Із курсу радіотехніки відомо, що така схема згладжує сигнали із характерним часом усереднення

$$T_0 = RC. \quad (17)$$

Результат вимірювання в момент t можна записати в такому вигляді:

$$U_1(t) = \overline{\overline{U(t)}} = \int_{-\infty}^t F(T_0, t-t')U(t')dt' \quad . \quad (18)$$

Останній тип усереднення будемо відрізнати двома рисками зверху. Ядро інтегрування $F(\tau)$, що фігурує в (18), визначається "пам'яттю" системи.

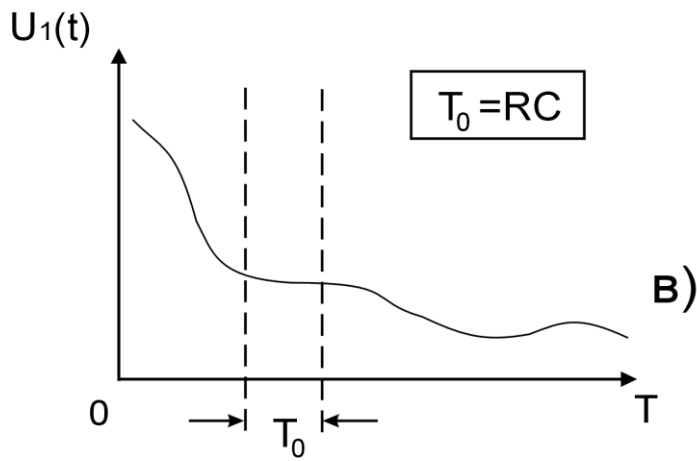
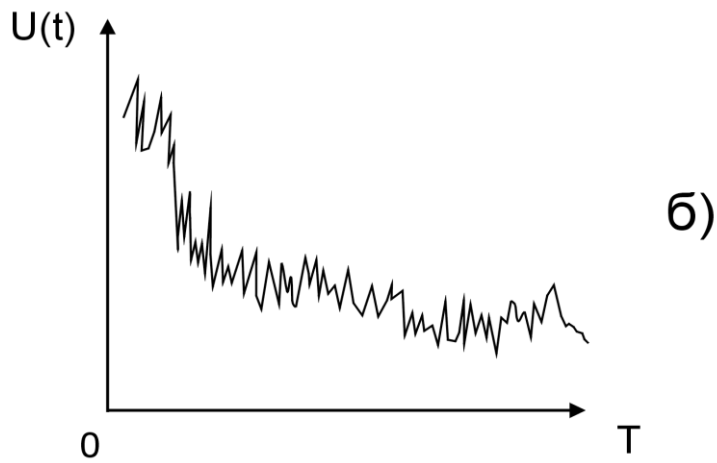
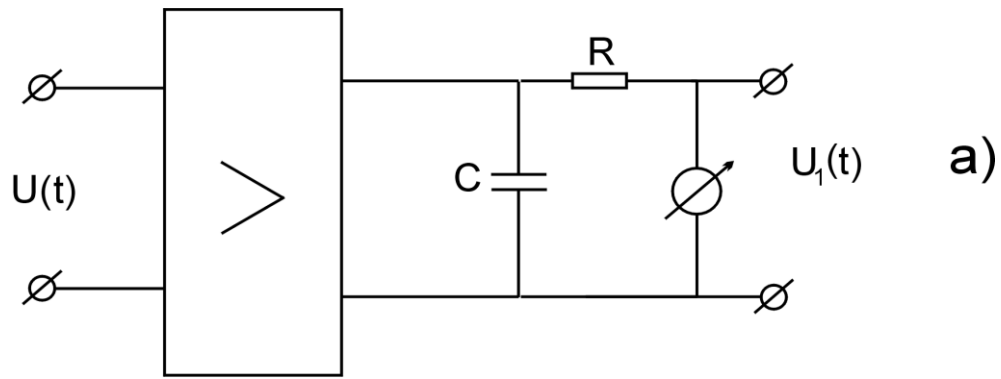


Рис. 1-8. Згладжування сигналу (усереднення) за допомогою RC – ланки.

Параметр T_0 – характеристичний час усереднення. Усереднення типу (18) будемо називати “релаксаційним”.

Неважко перевірити, що повинна мати місце умова нормування

$$\int_0^{\infty} F_R(T_0, \tau) d\tau = 1. \quad (19)$$

Дійсно, нехай йде сталий сигнал $U = U_0 = const$. Зрозуміло, що усереднення константи нічого не змінить, тому можна написати

$$U_0 = \int_{-\infty}^t F_R(T_0, t-t') U_0 dt'. \quad (20)$$

Скорочуючи останню рівність з обох боків на U_0 і замінивши змінні, отримуємо (19).

Усереднення по часу (12) можна розглядати як частковий випадок (18) із ядром

$$F_T(\tau) = \frac{1}{T_0} \theta(T_0 - \tau), \quad (0 \leq \tau < +\infty). \quad (21)$$

Така функція розподілу відповідає випадку “ідеальної пам’яті” протягом всього інтервалу часу T_0 .

Як інший приклад можна розглянути ядро

$$F_R(T_0; t-t') = \frac{\theta(t-t')}{T_0} \exp\left[-\frac{(t-t')}{T_0}\right], \quad (-\infty < t' \leq t) \quad (22)$$

(тут $\theta(\tau)$ - функція Хевісайда). Такий закон «забування» характерний для багатьох фізичних та радіотехнічних систем, але універсальним не являється.

Розглянемо приклад. Нехай інтенсивність світла з частотою ω вимірюється приладом із релаксаційною пам’яттю (18). Тоді

$$\bar{I} = I_0 \left[\overline{\sin^2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} \right] = \frac{I_0}{2} \left[1 - \overline{\cos 2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} \right], \quad (23-a)$$

де

$$I_0 = \frac{c}{4\pi} \left(\left[\vec{E}_0 \times \vec{H}_0 \right] \vec{n} \right). \quad (23-b)$$

Користуючись (18, 22, 23), знаходимо:

$$\begin{aligned} \overline{\cos 2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} &= \frac{1}{T_0} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{t-t'}{T_0}\right] \cos(\varphi_0 - 2\omega t') dt' = \\ &= \frac{1}{\omega T_0} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x''}{\omega T_0}\right) \cos(\varphi_1 + 2x'') dx''. \end{aligned} \quad (24)$$

(вище позначено: $\varphi_0 = 2\vec{k} \vec{r}$, $\varphi_1 = \vec{k} \vec{r} - \omega t$). Зробимо оцінку:

$$\overline{\cos 2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} \sim \frac{1}{\omega T_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta T}{T_0}, \quad (25)$$

де ΔT – період світлової хвилі. Якщо тривалість пам'яті вимірювача досить значна

$T_0 \gg \Delta T$, то можна вважати, що $\overline{\cos 2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} \cong 0$. При цьому

$$\overline{I} \cong I_0, \quad (26)$$

тобто достатньо інерційні вимірювачі повинні давати результати незалежні від часу релаксації T_0 (звичайно, в певних межах).

Наприкінці ще раз перелічимо розглянуті вище типи усереднення:

а) *усереднення за часом*

$$\overline{U} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} U(t) dt, \quad (27-а)$$

б) *усереднення за ансамблем*

$$\langle U(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(U;t) U dU, \quad (27-б)$$

в) *релаксаційне усереднення:*

$$\overline{U(t)} = \int_{-\infty}^t F(t-t') U(t') dt' = \int_0^{\infty} F(\tau) U(t-\tau) d\tau. \quad (27-в)$$

Кожне з цих усереднень має свою область застосування. Усереднення за часом доцільно застосовувати при розгляді рівноважних (стаціонарних) процесів. При теоретичному розрахунку динамічних процесів застосовується усереднення по ансамблю. Релаксаційне усереднення найбільш близьке до опису реальних процесів вимірів багатьох фізичних величин. Але при розгляді основних статистичних закономірностей воно застосовується рідше, ніж два попередні. Це пов'язано із

неможливістю введення універсального “ ядра пам’яті” $F(t-t')$, яке можна було б застосовувати для опису довільних вимірювальних пристроїв.

§1-05. Біноміальний розподіл.

Як приклад типової задачі розглянемо ідеальний газ із N частинок, що мають спіні $S = 1/2$. З кожним спіном пов'язаний магнітний момент μ_0 . Нагадаємо, що:

ідеальним газом називається система, взаємодія між частинками якої настільки мала, що практично не дає внеску в загальну енергію системи, але достатня для підтримки термодинамічної рівноваги в системі.

Припустимо, що наша система спінів розташована в зовнішньому магнітному полі з індукцією \vec{B} і знаходиться в стані рівноваги. Кожний магнітний момент може мати тільки дві орієнтації: по полю або проти поля. Розглянемо будь-який виділений спіні і введемо позначення:

p – імовірність того, що спіні однієї частинки напрямлений вгору,

q – імовірність того, що спіні однієї частинки напрямлений донизу.

Оскільки цими двома станами вичерпані усі можливості, то з умови нормування одержуємо

$$p + q = 1 . \quad (1)$$

Якщо поля немає ($\vec{B} = 0$), то, очевидно, $p = q = 1/2$. За наявності поля $p \neq q$. Кількість спінів, що напрямлені вгору, позначимо n , а донизу – n' . При цьому

$$n + n' = N . \quad (2)$$

Використаємо стандартний прийом, прийнятий в статистиці, і розглянемо **ансамбль**, що складається з великої кількості однакових систем (із N частинок кожна), які знаходяться в еквівалентних умовах. Для кожної системи число “ n ” магнітних моментів, що напрямлені вгору, не однаково і може набувати значення $0, 1, 2, \dots, N$.

Нас цікавить наступне питання:

Якщо відома імовірність “ p ” для одного спіну, то яка імовірність $P_N(n)$ того, що із N магнітних моментів рівно n напрямлено вгору?

Для вирішення цієї задачі врахуємо, що всі магнітні моменти статистично незалежні. При цьому імовірність утворення однієї конфігурації⁷ спінів, в якій “ n ” моментів напрямлено вгору, а $n' = N - n$ – донизу, дорівнює:

$$w_n = \underbrace{pp \dots p}_n \cdot \underbrace{qq \dots q}_{n'} = p^n q^{n'}. \quad (3)$$

Далі врахуємо, що стан, при якому “ n ” спінів напрямлені вгору, може бути реалізовано різними способами. Кількість цих способів позначимо $C_N(n)$. Імовірність $P_N(n)$ того, що “ n ” з N моментів напрямлені вгору, одержується підсумовуванням (3) за всіма можливими перестановками спінів з фіксованим “ n ”. В результаті отримуємо

$$P_N(n) = C_N(n) p^n q^{N-n}. \quad (4)$$

Коефіцієнт $C_N(n)$ має зміст кількості комбінацій із N однакових об’єктів по “ n ” штук. З іншого боку, він визначає **ступінь виродження** стану з фіксованим спіном. Для знаходження $C_N(n)$ уявимо собі, що у нас є N позицій (скриньок), n об’єктів одного сорту (позначимо їх A_i) і $n' = N - n$ – об’єктів іншого сорту (позначимо їх B_j). Почнемо заповнювати скриньки об’єктами A_i . Перший об’єкт можна розмістити N способами. Другий ($N-1$) способами, n -тий – $(N-n+1)$ способами і так далі. Результат можна записати в такому вигляді:

⁷ Конфігурація - то спосіб розміщення частинок за позиціями.

Номер скриньки	A_1	A_2	A_3	...	A_n	A_N
Кількість способів заповнення	N	$N-1$	$N-2$...	$N-(n-1)$	1

Загальна кількість способів розміщення

$$J_N(n) = N(N-1)\dots(N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (5)$$

Проте об'єкти A_i в дійсності тотожні. Тому перестановка об'єктів A_p і A_k не призводить до нового результату (так само, як і перестановка B_p і B_k). Наприклад, конфігурація $A_1A_2 \equiv A_2A_1$. Розглянемо будь-яку конкретну конфігурацію (тобто спосіб розміщення об'єктів за позиціями) об'єктів A і поставимо запитання: скількома способами можна одержати таку конфігурацію при різних A_i ?

Зрозуміло, що A_1 можна розташувати " n " способами, A_2 можна розташувати " $n-1$ " способами, останній об'єкт – A_n можна розташувати 1 способом. Таким чином, загальна кількість розташувань дорівнює $n!$

Звідси робимо висновок: якщо об'єкти еквівалентні, то повна кількість різних конфігурацій дорівнює

$$C_N(n) = \frac{J_N(n)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (6)$$

Отже, шукана імовірність того, що із N частинок певна кількість (n штук) буде мати задані властивості (наприклад, мати спіни "вгору") буде дорівнювати

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (7)$$

Отримана таким чином функція $P_N(n)$ називається **біноміальним розподілом**. Така назва пов'язана із математичною **теоремою розкладу біному**, яка має вигляд

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right) . \quad (8)$$

В частковому випадку $p+q=1$ цей розклад переходить в умову нормування

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = 1 . \quad (9)$$

Залежність $P_N(n)$ від n (при $N \gg 1, n_0 \gg 1$) ілюструється Рис.1-9. Як бачимо, максимум функції $P_N(n)$ досить виразний. Його положення залежить від значення “ p ”. Для знаходження максимуму цієї функції розглянемо два сусідніх значення n і $n+1$. Вважаючи, що $N, n \gg 1$, утворимо похідну

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P(n)}{\Delta n} &= \frac{P(n+1) - P(n)}{\Delta n} = \\ &= \frac{N!(N-n)}{n!(n+1)(N-n-1)!(N-n)} \left(\frac{p}{q} \right) p^n q^{N-n} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} . \end{aligned} \quad (10-a)$$

Винесемо спільні множники і врахуємо, що в максимумі при $n = n_0$ похідна повинна перетворюватись на нуль:

$$\frac{\Delta P}{\Delta n} = P(n_0) \left[\left(\frac{N-n_0}{n_0+1} \right) \frac{p}{1-p} - 1 \right] = 0 . \quad (10-6)$$

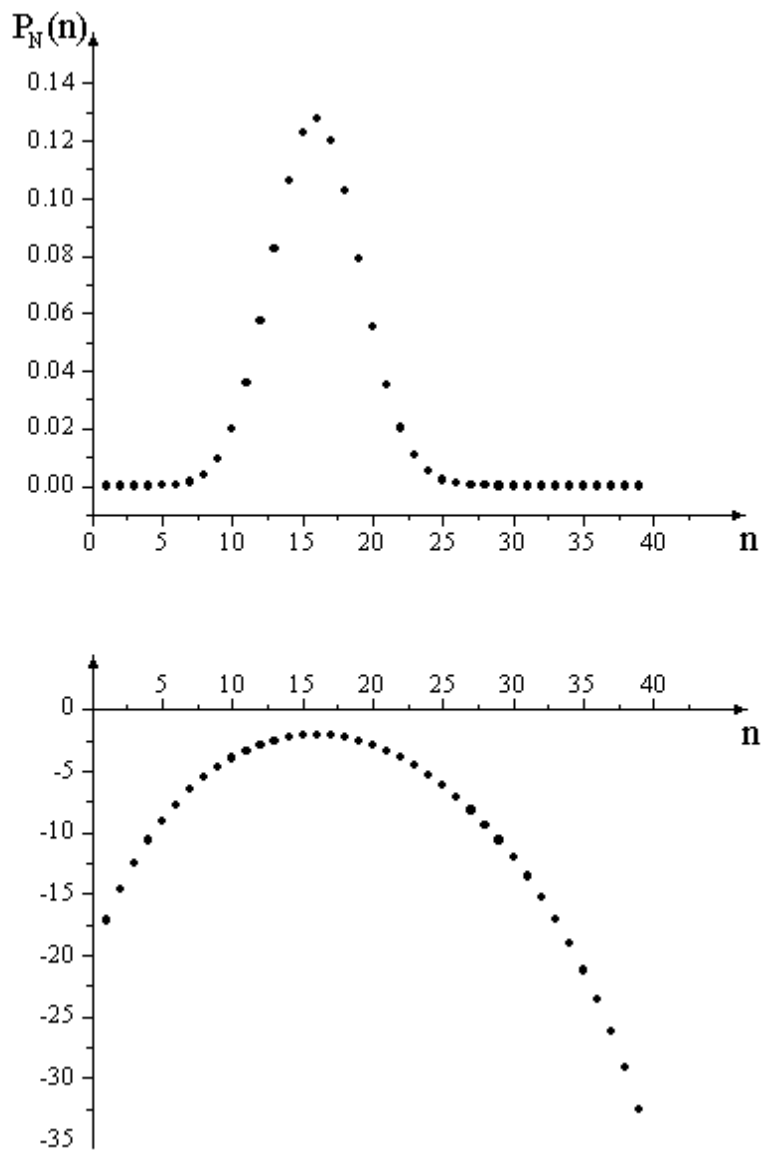


Рис.1-9. Біноміальний розподіл (значення параметрів: $N = 40$, $p = 0.4$).

Звідси знаходимо

$$n_0 = (N + 1)p - 1 \cong Np, \quad (n_0 \gg 1, N \gg 1). \quad (11)$$

На практиці чисельно визначати ступень виродження $C_N(n)$ дуже складно, тому що в реальних випадках може бути $N \geq 10^{20}$, а стандартні програми чисельних розрахунків факторіалів дають велику помилку вже при $N > 1000$. Скориставшись **формулою Стірлінга**,

$$n! \cong \sqrt{2\pi n} \cdot n^n \exp\left[-n + \frac{1}{12n}\right] \quad (12)$$

можна перетворити $P_N(n)$ і одержати

$$P_N(n) \cong P(n_0) \exp\left[-\frac{(n-n_0)^2}{2Npq}\right], \quad (13-a)$$

де

$$P(n_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}, \quad n_0 \cong Np, \quad q = 1 - p, \quad (n_0, N \gg 1). \quad (13-b)$$

Напівширина розподілу (13-a)

$$\sigma_0 = \sqrt{\langle (n-n_0)^2 \rangle} \cong \sqrt{Npq}. \quad (14)$$

Якщо крок n дуже малий, можна обходитись з n як із неперервною змінною.

Зробивши перепозначення $n \rightarrow x$ отримуємо з (13, 14) для густини імовірності

$$\rho(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_0} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_0^2}\right]. \quad (15)$$

Остання функція називається **розподілом Гауса**. При цьому використовується умова нормування

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1. \quad (16)$$

Наведемо деякі чисельні оцінки для флуктуацій величини n у великій системі. В цьому випадку треба використовувати розподіл Гауса. Для типових умов можна покласти $N \sim 10^{20}$, $p \sim 0,5$. При цьому із (11),(14) знаходимо

$$\frac{\Delta n_0}{n_0} \cong \frac{\sqrt{Npq}}{n_0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{(1-p)}{p}} \sim 10^{-10}. \quad (17)$$

Як бачимо, відносні флуктуації дуже малі. Це важливий результат, бо звідси випливає, що середні величини характеризують термодинамічні параметри макроскопічних систем з дуже високою точністю.

Розглянемо тепер випадок малих імовірностей і малих чисел " n ":

$$n \ll N, \quad p = \frac{b}{N} \ll 1, \quad N \gg 1. \quad (18)$$

Фігуруючий в (7) множник

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot (N-n+1) \quad (19-a)$$

тепер може бути спрощений до вигляду :

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n. \quad (19-b)$$

Скористуємось формулою ліміту

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{y} \right)^y = e^a, \quad (20-a)$$

але будемо її наближено використовувати при малих скінчених значеннях y (тобто нехтуючи операцією \lim). Користуючись (20-a), неважко перевірити, що за умов (17) можна наближено покласти:

$$(1-p)^{N-n} \cong (1-p)^N = \left(1 - \frac{b}{N} \right)^N \cong \exp(-b). \quad (20-b)$$

Звернемо увагу, що завдяки тому, що $N \gg 1$, величина $p = (bN^{-1}) \ll 1$ при не надто великих b , які здебільшого зустрічаються при розрахунках. Підставляючи (18-б), (20) в (7), знаходимо

$$P_N(n) = \frac{(Np)^n}{n!} \exp(-Np). \quad (21)$$

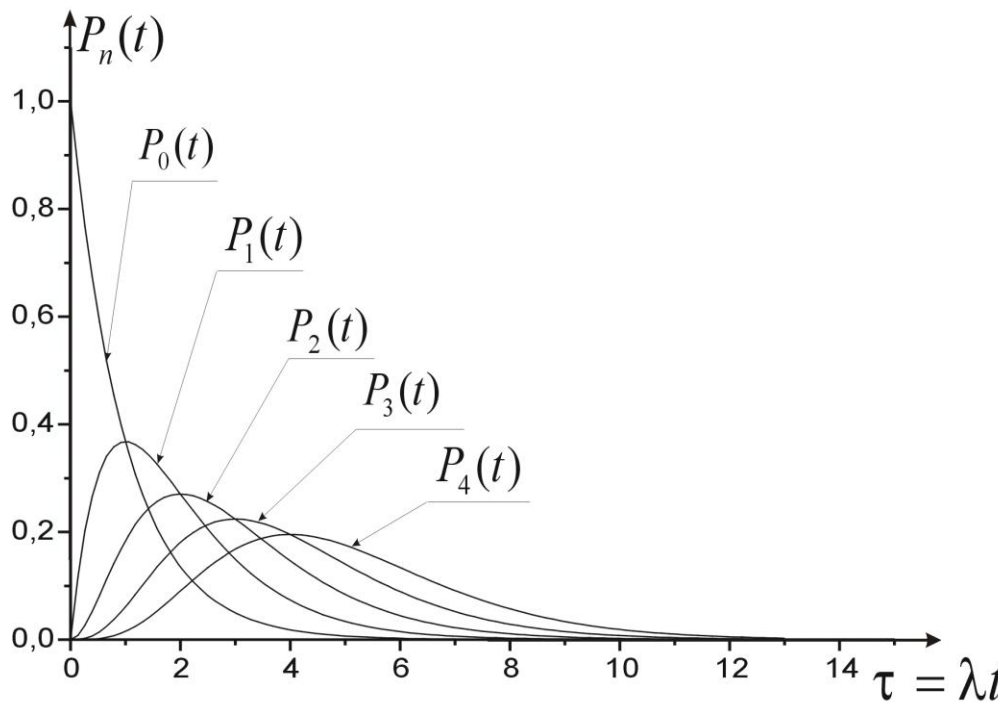
Якщо вимірювання проводяться послідовно у часі через однакові проміжки Δt , то можна покласти $t = N \Delta t$. При цьому

$$Np = \lambda t \quad (22)$$

(введено позначення для сталого коефіцієнту: $\lambda = p \cdot (\Delta t)^{-1}$). Вводячи в (21) відповідні переозначення отримуємо частковий випадок (7) – так званий **розподіл Пуассона** (Poisson S.D., 1837)

$$P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} \exp(-\lambda t). \quad (23)$$

Останній визначає імовірність того, що за час " t " трапиться рівно " n " подій, якщо величина λ задана.

Рис 1-10. Розподіл Пуассона для різних n .

Користуючись (23), неважко знайти середню кількість подій за час " t ":

$$\langle n(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P_n(t) = \lambda t . \quad (24)$$

Звідси впливає фізичний зміст параметра λ як середньої кількості подій за одиницю часу. Динаміка пуассонівської імовірності для різних " n " ілюструється Рис.1-10.

Таким чином, гаусів і пуассонівський розподіли можуть бути отримані як граничні випадки біноміального розподілу. Відзначимо, що замість спіну взагалі можна розглядати будь-який інший параметр, котрий може набувати тільки два значення. Завдяки цьому модель, яка веде до біноміального розподілу, стає вельми загальною.

§ 1-06. Основний постулат статистичної фізики рівноважних систем

Розглянемо систему, яка складається з дуже великої кількості $N \gg 1$ частинок, яка за дуже великий час прийшла до стану рівноваги. Поведінка, як окремої мікрочастинки, так і будь-якої їх сукупності описується законами квантової механіки. Якщо система є фінітною, то із законів квантової механіки, зокрема, випливає, що в результаті точних вимірювань її можна виявити в одному із можливих дискретних квантових станів. Кожний стаціонарний квантовий стан визначається за допомогою f квантових чисел. Число f називається **числом ступенів вільності** системи і дорівнює числу незалежних узагальнених координат (включаючи спінові). Надалі кожний стаціонарний стан буде позначатися індексом $n = \{n_1, n_2, \dots, n_f\}$.

Якщо необхідно визначити стан системи максимально детально, то треба вказати її мікростан. Враховуючи те, що було сказано вище, можна використовувати такі означення:

Мікростан системи задається за допомогою хвильової функції Ψ , або повного набору квантових чисел n системи.

Якби точно знати мікростан системи в заданий момент часу t , то, застосовуючи відомі закони квантової механіки, принципово можна визначити всі властивості системи в будь-який наступний момент часу $t_1 = t + \Delta t$. Але в дійсності для великого об'єкта не завжди можна визначити його точний мікростан і, більш за те, фактично такий детальний опис властивостей великої системи є надлишковим.

Для переважної більшості задач статистичної фізики становить інтерес тільки інформація про макроскопічний стан (макростан) системи. Макростан системи задається за допомогою повного набору макропараметрів.

Макропараметром називається характеристика системи, яка може бути одержана за допомогою вимірів, масштаб яких набагато перевищує значення відповідних атомних параметрів.

Повним набором макропараметрів називається набір мінімальної кількості таких величин, що будь-які виміри інших макровеличин можуть бути заздалегідь передбачені (в межах поставленої задачі). Прикладом макропараметрів можуть бути розміри системи, тиск, діелектрична стала, теплоємність, коефіцієнт теплового розширення і таке інше.

Зовнішнім параметром називається макроскопічна характеристика впливу зовнішніх об'єктів на стан частинок в системі, що розглядається (типові приклади: напруженість зовнішніх електричного і магнітного полів). Зовнішні параметри впливають на рух частинок в системі і на енергію можливих квантових станів.

Макростаном називається стан системи, що визначається за допомогою повного набору макропараметрів. За приклад можна взяти рівняння стану реального (ідеального) газу: $P = f(T, V)$.

Очевидно, що макростан описує систему значно менш детально, ніж мікростан.

При цьому може виявитись, що декільком різним мікростанам відповідає абсолютно однаковий набір макропараметрів. Тому вводиться ще одне означення:

Доступним станом називаються ті мікростани системи, в яких вона може перебувати без порушення заданих умов існування (тобто зовнішніх макропараметрів).

Тепер ми можемо більш докладно визначити, що таке статистичний ансамбль.

Статистичний ансамбль – це сукупність великої кількості однакових невзаємодіючих між собою систем, кожна з яких знаходиться в одному з доступних мікростанів.

Після того як введено означення різних станів перейдемо до обговорення основного постулату статистичної фізики. Для цього розглянемо модель ізольованої системи із заданими зовнішніми параметрами. За приклад, з якого видно, як визначаються (а) **мікростани**, (б) **макростани**, (в) **доступні стани**

можна взяти систему чотирьох спінів (Рис.1-10а). Зовнішнє магнітне поле розщеплює енергетичні рівні (Рис.1-10б) завдяки наявності гамільтоніана взаємодії

$$\hat{W} = -(\vec{M} \cdot \vec{B}). \quad (1)$$

Тут \vec{B} – індукція зовнішнього магнітного поля, $\vec{M} = \mu \cdot \vec{S}$ – оператор магнітного моменту, $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ – оператор повного спіну системи.

Схему можливих станів системи чотирьох спінів наведено в Таблиці 1-1. Кожний рядок цієї таблиці відповідає одному *мікростану*. Всього в нашому випадку існує 16 різних мікростанів. Експериментально вимірюваними параметрами є положення енергетичних рівнів і сумарна (загальна) величина магнітного моменту. Всі мікростани з фіксованим M_z утворюють один *макростан*. В нашому випадку є 5 макростанів (Рис.1-10б). Всі наведені в Таблиці 1-1 мікростани, що відповідають фіксованому M_z або n (n – кількість спінів, орієнтованих по полю), відносяться до категорії *доступних станів*.

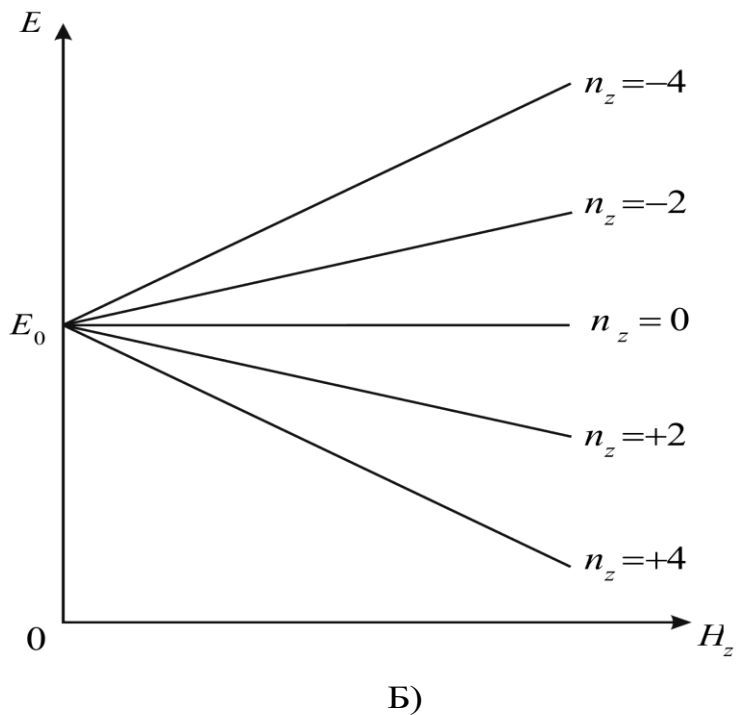
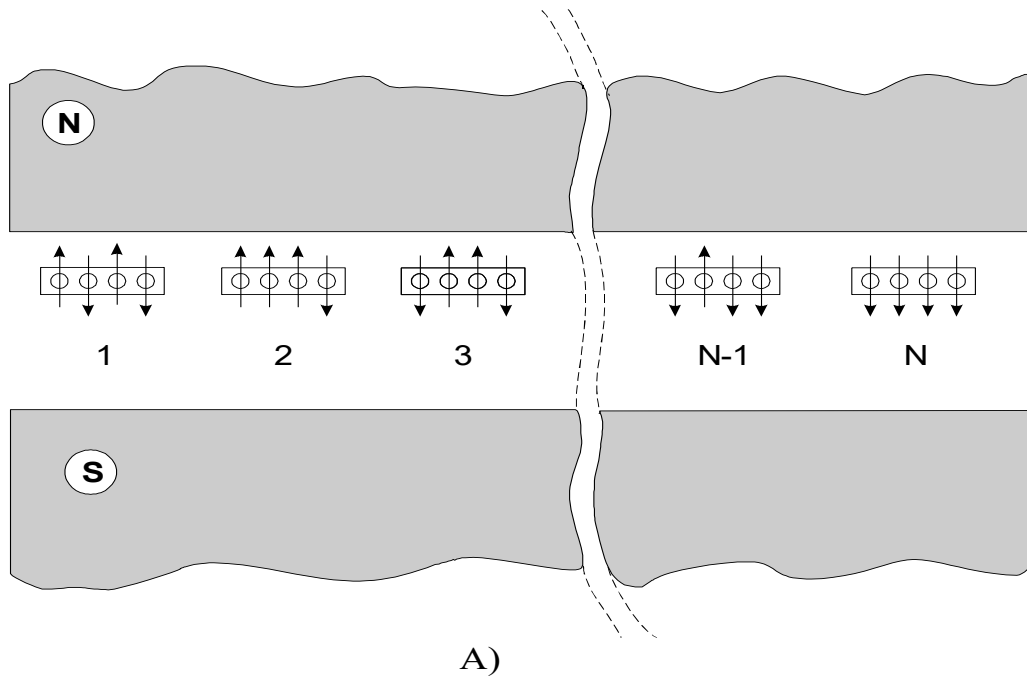


Рис.1-10. Система спінів у зовнішньому магнітному полі

А) приклад фізичної реалізації ансамблю

Б) розщеплення енергетичних рівнів чотириспінової системи в магнітному полі (параметр $n_z = M_z / \mu_0$).

Таблиця 1-1.

n	n'	Орієнтація спінів	M_Z	$C_N(n)$	$P_N(n) = C_N(n)p^n$
4	0	↑ ↑ ↑ ↑	$4\mu_0$	1	$P_4(4) = p^4$
3	1	↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	$2\mu_0$	4	$P_4(3) = 4p^3(1-p)$
2	2	↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	0	6	$P_4(2) = 6p^2(1-p)^2$
1	3	↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	$-2\mu_0$	4	$P_4(1) = 4p(1-p)^3$
0	4	↓ ↓ ↓ ↓	$-4\mu_0$	1	$P_4(0) = (1-p)^4$
		Мікростани	Макро- параметри	Кількість доступних станів	Імовірність реалізації макростанів
Позначення: n – кількість спінів з орієнтацією ↑ (по полю) $n' = N - n$ – кількість спінів із орієнтацією ↓ (проти поля) M_Z – сумарний магнітний момент системи μ_0 – магнітний момент одного електрона p – імовірність для одного спіну мати орієнтацію ↑ (по полю)					

Розглянемо макростан з $\vec{M} = 0$ (тобто магнітний момент системи відсутній). Цьому макростану відповідає 6 доступних мікростанів. Решта станів є недоступними, якщо $\vec{B} \neq 0$. При класифікації станів ми вважали всі частинки невзаємодіючими. Проте це є ідеалізацією. Завжди існує (хоча б і дуже слабка) взаємодія між частинками, яка, в свою чергу, призводить до встановлення рівноваги в системі.

Характеристичний час встановлення рівноваги в системі називається **часом релаксації** системи (τ_{rel}). Надалі будуть розглядатися тільки системи, що знаходяться в рівноважних станах при $t \gg \tau_{rel}$.

В законах квантової механіки немає нічого, що б давало перевагу одному з доступних станів перед іншими (за умови рівноваги в системі). Це інтуїтивно відчуваємо положення⁸ можна сформулювати як **основний постулат статистичної фізики рівноважних систем**:

Якщо ізольована система знаходиться в рівновазі, то її можна виявити з рівною імовірністю в будь-якому із доступних станів.

Звідси, зокрема, випливає, що якщо в деякий момент часу один з доступних станів чимось було виділено (наприклад, способом приготування початкового стану), то через достатньо великий час (набагато більший за час релаксації) всі доступні стани будуть зустрічатися рівноймовірно.

Нагадаємо, що **консервативною системою** називається фізичний об'єкт, який не взаємодіє із оточенням. Загальна енергія E^* консервативної системи зберігається, тобто $E^* = const$.

За означенням **мікромеханічний ансамбль** - це статистичний ансамбль усіх можливих станів ізольованої консервативної системи із певним значенням енергії.

Надалі в цьому розділі розглядаються системи, що утворюють мікромеханічний ансамбль. Нехай дискретні мікростани такої системи описуються

⁸ Цей основний постулат статистики рівноважних систем називають також **постулатом рівної апріорної імовірності** (від "a priori (лат.)" – до досвіду, за власним припущенням).

повним набором квантових чисел $n = \{n_1, n_2, \dots, n_f\}$. Тоді із основного постулату статистичної фізики випливає, що імовірність реалізації одного з таких мікростанів в консервативній системі

$$P_n^{(1)}(E^*) = \frac{1}{\Omega_S^*} = \text{const}. \quad (2)$$

Ω_S^* - загальна кількість доступних станів такої системи при $E^* = \text{const}$.

Неважко узагальнити (2) на випадок, коли система описується неповним набором квантових чисел $m \equiv \{m_1, m_2, \dots\}$. При цьому треба мати на увазі, що кожний стан, який описується таким неповним набором, може бути виродженим. При цьому різним “ m ” може відповідати різна кількість мікростанів $\Omega(E^*, m)$.

У випадку чотирьох спінових частинок (приклад, що розглядався вище) загалом може бути 16 різних мікростанів. Якщо зовнішнє поле відсутнє $\vec{B} = 0$, $p = 1/2$, то імовірність знайти систему в макростані з фіксованим “ M_z ” буде пропорційна ступеню виродження цього макростану (див. Таблицю 1-1).

В загальному випадку замість M_z може фігурувати будь яка дискретна фізична величина (позначимо її q). Тоді

$$P(E^*, q) = C_S(E^*) \cdot \Omega(E^*, q), \quad (3-a)$$

де $\Omega(E^*, q)$ - кількість доступних станів при фіксованих E^* , q . Множник $C_S(E^*)$ неважко знайти з умови нормування:

$$C_S(E^*) = \frac{1}{\sum_q \Omega(E^*, q)}. \quad (3-b)$$

Якщо енергія $E(\alpha)$ змінюється неперервно в залежності від параметра α , то для мікромканонічного ансамблю можна ввести густину імовірності

$$\rho(E^*, \alpha) = A(E^*, \alpha) \cdot \delta(E^* - E(\alpha)). \quad (4)$$

В (4) дельта-функція відбиває закон збереження енергії (умову консервативності), а інформація про властивості конкретного об'єкта зосереджена у множнику $A(E^*, \alpha)$.

Надалі заради спрощення записів в тих випадках, що не приводять до непорозумінь, залежність всіх величин від E^* розуміється за умовчанням, але в явному вигляді не пишеться. Розподіли (3,4) відповідають *мікроканонічному розподілу Гіббса* у випадку консервативних систем.

§ 1-07. Модель чотирьох осциляторів.

В подальшому буде розглядатися така задача: якщо A є малою підсистемою консервативної (замкненої) системи A^* , то яка буде імовірність знайти підсистему A в стані з енергією E ? (Вважається, що загальна енергія E^* системи A^* є фіксованою).

В цьому розділі ми розглянемо простий приклад, з якого буде зрозуміло, що рішення сформульованої вище задачі однозначно випливає із постулату рівної апріорної імовірності (основний постулат статистичної фізики).

Нехай існує ізольована система чотирьох однакових ідеальних одновимірних гармонічних осциляторів, які розміщено у фіксованих точках простору X_1, X_2, X_3, X_4 . Відстань між будь-якою парою сусідніх енергетичних станів дорівнює:

$$\Delta E_i = E_i(n_{i+1}) - E_i(n_i) = \hbar \omega_0. \quad (1)$$

Тут i – номер осцилятора, n_i – номер рівня (квантове число). Осцилятори вважаються «майже незалежними», хоча, взагалі кажучи, між ними існує мала взаємодія, яка призводить до встановлення рівноваги в системі. Загальна енергія системи фіксована:

$$E^* = \sum_i \varepsilon_i(n_i) = const_1, \quad \varepsilon_i(n_i) = n_i \hbar \omega_0, \quad \sum_i n_i = const_2. \quad (2)$$

Тут ε_i – енергія окремого осцилятора, n_i – квантове число. Для спрощення викладок ми відраховуємо енергію не від дна потенційної ями, а від нульового рівня. Енергія взаємодії між осциляторами дуже мала і при розрахунку енергії системи нею можна знехтувати.

Нехай загальна енергія всієї системи $E^* = 4\hbar\omega_0$. Перший осцилятор виділимо як підсистему A . Нам потрібно визначити імовірність збудження різних станів підсистеми A за вказаних вище умов.

Зафіксуємо конкретний стан n_1 підсистеми A і визначимо можливі стани тієї частини системи $(n_2 n_3 n_4)$, що залишилася (див. Таблицю 1-2). Для стислості замість всіх станів ми вказуємо тільки конфігурацію, тобто перелік квантових чисел без вказівки порядку їх розташування на цих трьох осциляторах.

Таблиця 2-а. Система чотирьох гармонічних осциляторів при сумарній енергії

$$E^* = 3\hbar\omega_0. \text{ Середня енергія на один осцилятор } E^*/N^* = (3/4)\hbar\omega_0 \propto T_4$$

n_1	Конфігурація $(n_2 n_3 n_4)$	Число станів $\Omega^*(E^*, n_1)$ при фіксованому n_1		Імовірність $P(E^*, n_1)$ стану n_1
3	(000)		1	1/20
2	(100)		3	3/20
1	(200) (110)	(3) (3)	6	3/10
0	(300) (210) (111)	(3) (6) (1)	10	1/2
Підсумкові результати		$\sum_{n_1} \Omega^*(E^*, n_1) = 20$		$\sum_{n_1} P(E^*, n_1) = 1$

Таблиця 2-б. Система чотирьох гармонічних осциляторів при сумарній енергії

$$E^* = 4\hbar\omega_0. \text{ Середня енергія на один осцилятор } E^*/N^* = \hbar\omega_0 \propto T_4$$

n_1	Конфігурація $(n_2 n_3 n_4)$	Число станів $\Omega^*(E^*, n_1)$ при фіксованому n_1		Імовірність $P(E^*, n_1)$ стану n_1
4	(000)		1	1/35 = 0,03
3	(100)		3	3/35 = 0,09

2	(200) (110)	(3) (3)	6	$6/35 = 0,17$
1	(300) (210) (111)	(3) (6) (1)	10	$10/35 = 0,29$
0	(400) (310) (220) (211)	(3) (6) (3) (3)	15	$15/35 = 0,43$
Підсумкові результати		$\sum_{n_1} \Omega^*(E^*, n_1) = 35$	$\sum_{n_1} P(E^*, n_1) = 1$	

Таблиця 2-в. Система чотирьох гармонічних осциляторів при сумарній енергії

$$E^* = 5\hbar\omega_0. \text{ Середня енергія на один осцилятор } E^*/N^* = (5/4)\hbar\omega_0 \propto T_5$$

n_1	Конфігурація $(n_2 n_3 n_4)$	Число станів $\Omega^*(E^*, n_1)$ при фіксованому n_1		Імовірність $P(E^*, n_1)$ стану n_1
5	(000)		1	$1/56$
4	(100)		3	$3/56$
3	(200) (110)	(3) (3)	6	$6/56$
2	(300) (210) (111)	(3) (6) (1)	10	$10/56$
1	(400) (310) (220) (211)	(3) (6) (3) (3)	15	$15/56$
0	(500) (410) (320) (311) (221)	(3) (6) (6) (3) (3)	21	$21/56$
Підсумкові результати		$\sum_{n_1} \Omega^*(E^*, n_1) = 56$		$\sum_{n_1} P(E^*, n_1) = 1$

Як видно з Таблиці 1-2, всього є 35 різних станів, для кожного з яких сумарна енергія ізольованої системи дорівнює $4\hbar\omega_0$. Всі ці стани є доступними, бо зовнішні параметри загальної системи (наприклад, енергія) залишаються незмінними.

Із постулату про рівну апріорну імовірність всіх доступних станів ми робимо висновок, що імовірність зустріти один з перелічених мікростанів дорівнює $1/35$. При фіксованому n_1 стани системи $(n_1 n_2 n_3 n_4)$ є виродженими (за квантовими числами $(n_2 n_3 n_4)$) зі ступенем виродження $\Omega^*(E^*, n_1)$, значення якого вказані в Таблиці 2-1. Імовірність підсистеми A перебувати в стані n_1 очевидно дорівнює⁹:

$$P(E^*, n_1) = \frac{\Omega(E^*, n_1)}{\Omega_S^*}, \quad \Omega_S^* = \sum_n \Omega(E^*, n), \quad (3)$$

де Ω_S^* – загальна кількість доступних мікростанів всієї системи в цілому (в даному випадку це сумарна ступінь виродження стану з енергією $E^* = 4\hbar\omega_0$). Оскільки кожному значенню n_1 відповідає своя енергія E підсистеми A , то фактично знайдено розподіл ймовірностей $P(E^*, E)$.

⁹ Співвідношення (3) – це запис мікроканонічного розподілу фон Неймана для випадку квантових станів. Див. (3) з попереднього параграфу.

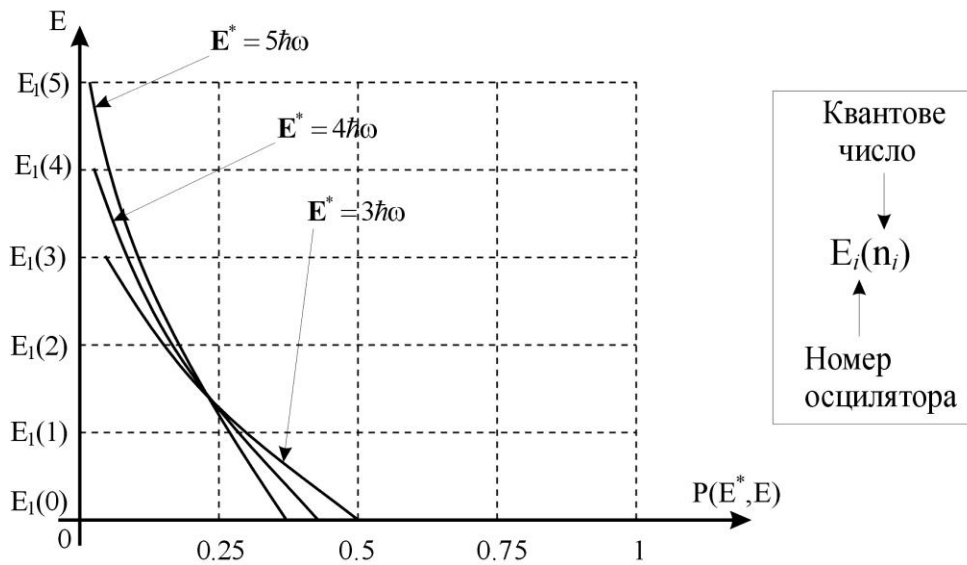


Рис.1-13. Взаємозв'язок між імовірністю і енергією

для одного осцилятора (з чотирьох однакових).

Аналогічно можна розглянути випадки, коли загальна енергія розглянутої вище системи чотирьох осциляторів дорівнює $E^* = 3\hbar\omega_0$ і $E^* = 5\hbar\omega_0$. Розрахунок відповідних залежностей $P(E^*, E)$ наведено в Таблицях 1-3, 1-4 і показано на Рис.1-13. Як буде з'ясовано далі (див. §4-1), середня енергія в розрахунку на одну частинку $\langle \varepsilon_1 \rangle = E^*/N$ має безпосереднє відношення до такої характеристики системи, як температура.

§ 1-08. Система багатьох осциляторів.

Як природне узагальнення попередньої моделі корисно розглянути модель N квантових осциляторів. Серед них перший (що описується квантовим числом n_1) розглядається як “мала підсистема A ”, а $N-1$ інших – як “велика підсистема A' (термостат)”. Всі осцилятори є гармонічними і мають однакову резонансну частоту ω_0 . Система в цілому є консервативною, так що

$$E^* = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_0 \cdot n_i = const, \quad \sum_{i=1}^N n_i = M. \quad (1)$$

Зрозуміло, що ступені збудження (квантові числа) окремих осциляторів можуть змінюватись у межах ($0 \leq n_i \leq M$), де введене вище число M (див.(1)) характеризує (у відносних одиницях) запас енергії всієї системи в цілому.

Зафіксуємо стан n_1 першого осцилятора. Тоді стани інших осциляторів (що віднесені до підсистеми A') повинні задовольняти умові

$$\sum_{i=2}^N n_i = M - n_1. \quad (2)$$

Нагадаємо, що відповідно до основного постулату статистичної фізики, всі стани $\{n_2, n_3, \dots, n_N\}$ термостата (A'), що задовольняють (2), є доступними і рівноймовірними. Знайдемо загальну кількість $N'(n_1)$ останніх станів. Для цього застосуємо такий штучний прийом. Стан кожного із осциляторів n_i позначимо числом

$$0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_i}, \quad (3)$$

де символ “0” є ознакою наявності осцилятора, а кількість одиниць з правого боку від нуля чисельно дорівнює величині n_i . Тоді стан всієї системи A може бути зображено числом

$$0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_1} 0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_2} 0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_3} \dots 0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_N} . \quad (4)$$

При цьому можуть зустрічатися комбінації цифр типу

$$\dots 00111\dots , \quad (5)$$

які означають, що один із осциляторів¹⁰ знаходиться в незбудженому стані.

Загальна кількість цифр в числі (4) дорівнює $N + M$. Звернемо увагу, що лівий символ в (4) завжди має бути нулем. Неважко зрозуміти, що при такому підході різним станам системи $A^* = A + A'$ будуть відповідати всі можливі перестановки цифр в (4), за виключенням лівого нуля.

Зафіксуємо тепер стан першого осцилятора (тобто число n_1), який розглядаємо як підсистему A . Тоді опис стану термостата (або підсистеми A')

$$0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_2} 0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_3} \dots 0 \underbrace{1 \dots 1}_{n_N} . \quad (6)$$

буде складатися із $(N-1) + (M - n_1)$ цифр ($N-1$ нулів та $M - n_1$ одиниць). Оскільки перша зліва цифра “нуль” в (6) знову ж повинна бути фіксованою (“нуль”), то для опису довільного стану підсистеми A' ми можемо переставляти лише $(N-1) + (M - n_1) - 1$, або

$$N + M - n_1 - 2$$

символів (нулі та одиниці). При цьому фактично можна переставляти тільки одиниці (їх маємо $M - n_1$ штук), бо для нулів реалізується “залишковий принцип”.

Таким чином, наше питання звелось до простої задачі: скількома способами можна розмістити “ m ” тотожних об’єктів по “ k ” позиціях ($k \geq m$) так, щоб на кожній позиції було не більше одного об’єкта. Ця задача має відоме рішення:

¹⁰ Його символом є лівий нуль в (5).

$$C_k^m = \frac{k!}{m!(k-m)!}. \quad (7)$$

В нашому випадку кількість позицій $k = N + M - n_1 - 2$, а кількість “об’єктів” (квантів збудження, що математично зображуються одиницями) $m = M - n_1$. При цьому загальна кількість перестановок при фіксованому n_1 дорівнює ¹¹

$$C_{N+M-n_1-2}^{M-n_1} = \frac{(N + M - n_1 - 2)!}{(M - n_1)!(N - 2)!}. \quad (8)$$

Відповідно до основного постулату статистичної фізики імовірність знаходження першого осцилятора в стані n_1 пропорційна (7) і дорівнює

$$\left. \begin{aligned} P_1(n_1 \leq M) &= B_0 \frac{(N + M - n_1 - 2)!}{(M - n_1)!(N - 2)!}, \\ P_1(n_1 > M) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Використовуючи умову нормування

$$\sum_{n_1=0}^M P_1(n_1) = 1, \quad (10)$$

можна знайти константу B_0 :

$$B_0 = \left[\sum_{n_1=0}^M \frac{(N + M - n_1 - 2)!}{(M - n_1)!(N - 2)!} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Суму, що фігурує в (11) можна знайти із таких міркувань. Якщо крайній лівий нуль зафіксовано, то загальна кількість перестановок визначається кількістю перестановок $(N - 1)$ нулів по $(N + M - 1)$ позиціях. Це дає

$$B_0 = \left[\frac{M!(N-1)!}{(N+M-1)!} \right]. \quad (11-a)$$

Чисельні розрахунки $P_1(n_1)$ по формулі (9) свідчать, що вже при $N \geq 100$ всі розрахункові точки з великою точністю укладаються на експоненційну криву

$$P_1(n_1) \propto \exp[-a \cdot n_1]. \quad (12)$$

Останній результат може бути обґрунтовано аналітично у загальному випадку $N, M \gg 1$; $N, M \gg n_1$. Звернемо увагу, що залежність (9) швидко змінюється із зростанням n_1 . Але функція

$$\ln P_1(n_1) = \ln B_0 + \ln(N+M-n_1-2)! - \ln(M-n_1)! - \ln(N-2)! \quad (13)$$

є суттєво плавнішою. Розкладемо (13) в ряд Тейлора біля точки $n_1 = 0$ і обмежимося врахуванням перших трьох членів розкладу:

$$\ln P_1(n_1) \cong \ln P_1(0) + \left. \frac{\partial \ln P_1}{\partial n_1} \right|_0 n_1 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln P_1}{\partial n_1^2} \right|_0 n_1^2. \quad (14)$$

Розглянемо більш детально похідну $\partial \ln P_1 / \partial n_1$ і врахуємо наближені рівності:

$$\left. \begin{aligned} \ln m! &\cong m(\ln m - 1), \\ \frac{d \ln m!}{dm} &\approx \ln m, \quad (m \gg 1). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

При цьому із (13, 15) випливає

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln P_1}{\partial n_1} &\cong -\ln(N+M-n_1-2) + \ln(M-n_1), \\ \frac{\partial^2 \ln P_1}{\partial n_1^2} &\cong -\frac{1}{M-n_1} - \frac{1}{N+M-n_1-2}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

¹¹ Можна поступити навпаки: не чіпати одиниці, а переставляти нулі. Результат буде такий же самий

Якщо $n_1 \ll N, M$, то друга похідна $\partial^2 \ln P_1 / \partial n_1^2$ є малою. Тому надалі ми будемо нею нехтувати. При $n_1 = 0$ відповідна перша похідна набуває вигляду

$$\left. \frac{\partial \ln P_1}{\partial n_1} \right|_0 \cong -\ln\left(\frac{N+M}{M}\right) < 0, \quad (N, M, \gg 1). \quad (17)$$

В цих наближеннях із (14) отримуємо розподіл

$$P_1(n_1) \cong P_1(0) \exp[-a_0 \cdot n_1], \quad (n_1 \ll N, M). \quad (18)$$

що повністю відповідає результатам чисельного розрахунку (12). Вище введено коефіцієнт

$$a_0 = \ln\left[1 + \frac{N}{M}\right] > 0, \quad (19)$$

який в усіх випадках є позитивно означеним. Використовуючи умову нормування¹²

$$1 = \sum_{n_1=0}^M P_1(n_1) \cong P_1(0) \cdot \sum_{n_1=0}^{\infty} [\exp(-a_0)]^{n_1} \quad (20)$$

неважко знайти фігуруючи у (18) константу:

$$P_1(0) = 1 - \exp(-a_0) \quad (21-a)$$

(вона визначає імовірність перебування осцилятора в основному стані).

Використовуючи (19) знаходимо

$$P_1(0) = \frac{N}{N+M}. \quad (21-б)$$

Знайдемо тепер середню енергію першого осцилятора:

внаслідок рівності (26).

¹² Для $M \gg 1$ верхню границю підсумовування можна розширити до ∞ .

$$\langle E_1 \rangle = \sum_{n_1=0}^N P_1(n_1) \cdot E_1(n_1), \quad (22)$$

де $E_1(n_1) = \hbar\omega_0 \cdot n_1$. Підставляючи (18) у (22) отримуємо

$$\langle E_1 \rangle \cong P_1(0) \cdot \hbar\omega_0 \sum_{n_1=0}^N n_1 \exp(-a_0 n_1). \quad (23)$$

Зважаючи на нерівність $N \gg 1$ можна замінити верхню границю в (23) на нескінченність і скористатись формулою для арифметико-геометричної прогресії:

$$\sum_{m=0}^{\infty} m q^m = \frac{q}{(1-q)^2}. \quad (24)$$

У нашому випадку (див.(19)) неважко знайти, що

$$q = \exp(-a_0) = \frac{M}{M+N} < 1. \quad (25)$$

Користуючись (25), отримуємо інтуїтивно зрозумілий результат:

$$\langle E_1 \rangle = \frac{\hbar\omega_0}{\exp(a_0) - 1} = \left(\frac{M}{N} \right) \hbar\omega_0. \quad (26)$$

Звідси можна виразити фігуруючу в (18) константу через фізичну величину – середню енергію осцилятора:

$$a_0 = \ln \left[1 + \frac{\hbar\omega_0}{\langle E_1 \rangle} \right]. \quad (27)$$

Зрозуміло, що у випадку сукупності однакових осциляторів середня енергія не залежить від номеру осцилятора, тобто є характеристикою системи. Надалі буде показано, що завдяки цьому параметр a_0 може бути виражений через макроскопічну характеристику - температуру T системи.

Враховуючи зв'язок між квантовим числом n_1 і енергією $E_1 = \hbar\omega_0 \cdot n_1$ можна переписати (18) у вигляді енергетичної залежності:

$$P_1(E_1) \cong C \cdot \exp[-\beta \cdot E_1]. \quad (28)$$

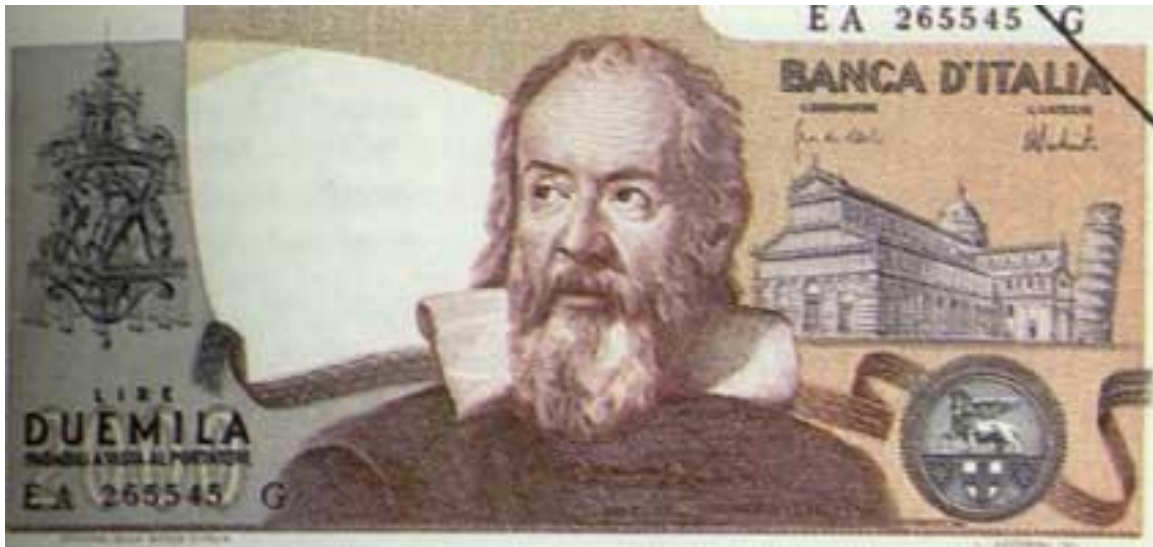
Таким чином на прикладі системи багатьох гармонічних осциляторів ми продемонстрували методику використання основного постулату статистичної фізики для знаходження функції імовірності. Це відкриває нам шлях до подальших узагальнень.

На закінчення підкреслимо: в межах задачі про велику консервативну систему гармонічних осциляторів аналітично доведено, що при $N \gg 1$, $M \gg 1$ друга похідна $\partial^2 \ln P_1 / \partial n_1^2$ є малою (за порядком величини не більша за $1/M$, $1/N$).

В наступних розділах будуть розглядатися лише такі класи функцій термодинамічних розподілів, для яких відповідними другими похідними також можна знехтувати (див. §2-1, 2-2).

§ 1-09. ІСТОРИЧНА ДОВІДКА

Галілео ГАЛІЛЕЙ (Galileo GALILEI, 1564 - 1642)



Один із засновників сучасної фізики. Народився в м. Піза (Італія), помер в м.Аргетрі. До 1580 р. жив у Флоренції. В 1581 р. повернувся до м.Пізи, де навчався медицині. Католик. Спостерігаючи за коливаннями лампади, що висіла в Пізанському соборі на довгому ланцюгу, відкрив закон коливання маятника (1583). Цікаво, що (за порадою Кардана) час коливань він вимірював за власним пульсом.

З 1589 р. – професор Пізанського університету. Автор багатьох трактатів, що докорінно змінили традиційні схоластичні підходи: “De motu” („Про рух”) (1590), „Діалог про дві основні системи світу (1632)”, „Про тіла, що перебувають у воді”(1612), та ін.

В 1592-1610 рр. – професор математики Падуанського університету на „артистичному відділенні” (до останнього входили теологи, філософи, медики). Математика була потрібна для вивчення астрономії, а остання – пов’язана із астрологією (за тодішніми нормами її повинен був знати кожний медик).

Один із винахідників підзорної труби (1608-1609). Сформулював принцип інерції, принцип відносності, основні закони падіння тіл та експериментально їх перевірів.

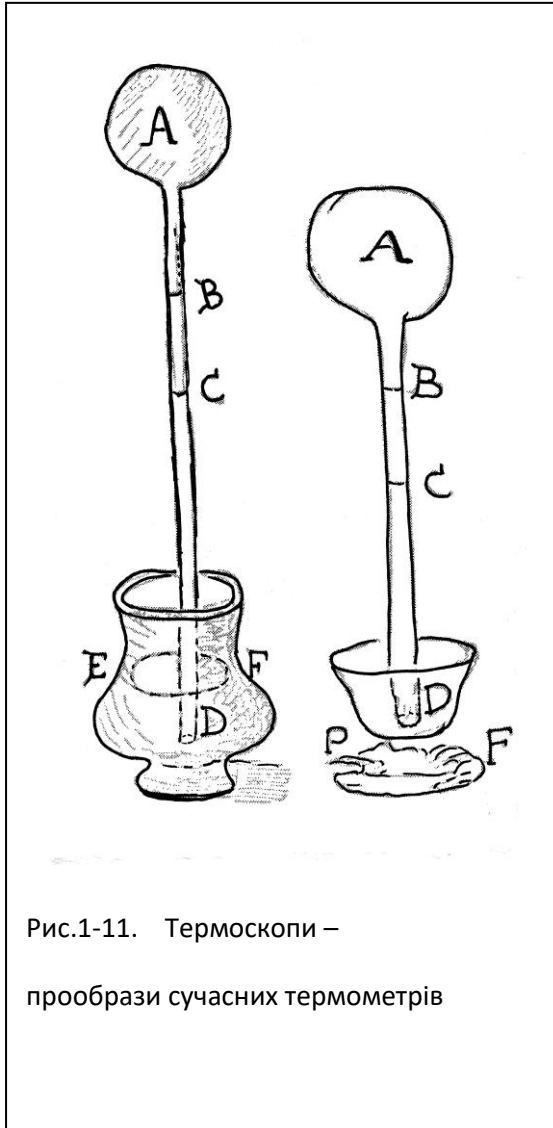


Рис.1-11. Термоскопи –
прообрази сучасних термометрів

Винахідник „термоскопа” (1592) - прообразу сучасного термометра. До Галілея періпатетики¹³ вважали, що холод та тепло - то дещо типу рідини, яка проникає в будь яку речовину. Галілей не дуже від них відхилився, і писав: „...я вельми схиляюсь до думки, що „тепло” має той же характер ..., що і полум’я” і являє собою множину дрібних частинок, ... які зустрічаючись із нашим тілом проникають у нього із великою спритністю” (із суттєвою долею фантазії це можна порівняти із сучасними уявленнями про тепло, як потік формальних квазічастинок – фононів).

На обкладинці його збірки творів було надруковано слова: „Звідси стане зрозумілим, як корисна математика для опису природи і наскільки неможлива істина філософія¹⁴ без допомоги геометрії...”.

¹³ Послідовники Арістотеля.

¹⁴ Мається на увазі так звана „натуральна філософія” – сучасне природознавство.

Геніальний німецький математик,
астроном і фізик.

Карл Фрідріх ГАУСС

(Carl Friedrich GAUSS, 1777 – 1855)

Народився 30 квітня 1777р. у м.Брауншвейгу (Німеччина). В 1788р. за підтримкою герцога Брауншвейського поступив до «Колегіум Каролиnum» - приватної школи закритого типу. З 1795р. по 1798р. навчався в Геттінгенському університеті. В 1796 студентові Гауссу вдалося вирішити задачу, яку ще з часів Евкліда здавалось неможливим розв'язати: він знайшов спосіб побудови правильного 17-кутника використовуючи (як у стародавні часи) тільки циркуль і лінійку. В 1799р. він захистив докторську дисертацію з математики в університеті Хельмштадта.

Розроблені методи обчислення орбіт планет Гаусс виклав у своєму знаменитому трактаті «Theoria motus corporum coelestium» (Теорія руху небесних тіл, 1809). У цій книзі вперше описано створений Гауссом «метод найменших квадратів», що і понині залишається одним з головних методів обробки експериментальних результатів.

В 1807р. доктор Гаусс зайняв посаду професора кафедри математики і астрономії в Геттінгенському університеті і одночасно став директором Геттінгенської астрономічної обсерваторії. Починаючи з 1818р. до центру наукових інтересів Гаусса потрапила геодезія. Спочатку він керував геодезичною зйомкою й складанням детальної карти ГанOVERського королівства. Пізніше - вимірюванням дуги меридіана Геттінген-Альтон (це було частиною дослідження відхилення форми Землі від сфери).

Приблизно з 1830р. Гаусс почав цікавитися дослідженнями в галузі фізики. В 1832р. разом із В.Вебером він запропонував так звану «абсолютну систему мір», де введено три головні одиниці: 1 сек, 1 см, 1 г. У 1833р. разом із В.Вебером побудував перший у Німеччині електромагнітний телеграф. Основним призначенням останнього було забезпечення зв'язку між обсерваторією і фізичним інститутом у Геттінгені.

Практична робота з вивчення земного магнетизму підштовхнула його до розробки теорії потенціалів. Надалі це призвело до формулювання однієї з основних теорем електростатики, відомої зараз під назвою «теорема Гаусса».

На завершальному етапі університетської кар'єри (йому вже минуло 68 років) Гаусс одержав пропозицію реорганізувати погано функціонуючий, але дуже важливий в університетському містечку «Фонд підтримки вдов і дітей професорів». Гаусс не тільки проявив себе як досвідчений менеджер, але й водночас збагатив математичним наповненням теорію страхування. Помер Гаусс у Геттінгені 23 лютого 1855.

Сімеон Дені ПУАССОН

(Siméon Denis POISSON, 1781
- 1840)

Французький математик і фізик, член
Паризької АН (з 1812 р.). Народився 21
червня 1781р. у містечку Пітів'є
(департамент Луара) в родині нотаріуса.

У 17 років Сімеон поступив у Політехнічну школу в Парижі, де працювали чудові математики Лаплас і Лагранж. Пуассон дуже зацікавився застосуваннями математики до механіки й фізики, і після закінчення навчання залишився працювати у школі. Пізніше зайняв посаду професора (з 1808р.), наступного року перейшов на роботу до Паризького університету.

Багато займався дослідженнями в області оптики та електрики. В 1811 р. застосував математичну теорію потенціалу до електростатики. У 1813р. вивів рівняння для електростатичного потенціалу, що створюється зарядами у вакуумі («рівняння Пуассона»). В 1824 р. поширив теорію потенціалу на магнітні явища і розробив математичну теорію магнетизму.

Захоплювався теорією азартних ігор. Вивів один із законів розподілу ймовірностей випадкових величин («розподіл Пуассона», 1837). Коло його інтересів було дуже широке і охоплювало такі проблеми як атмосферна електрика, природа сил поверхневого натягу, вивчення магнітного поля Землі, та ін.

Обраний членом Паризької академії у 1812 р. У 1818р. Френель подав на конкурс трактат з теорії дифракції. Академік Пуассон приймав участь у роботі комісії, яка його розглядала, причому вважав хвильову теорію світла невірною. Як доказ розглянув парадокс: показав, що з теорії Френеля випливає поява світлової плями прямо в центрі геометричної тіні (на думку Пуассона – явна безглуздість!). В подальшому Араго і Френель експериментально показали, що ця пляма насправді існує (1819). Відкрите таким чином оптичне явище з примхи долі зараз називається «плямою Пуассона» (спочатку таким чином насміхалися з помилки академіка, а потім забулося що до чого).

Помер у Парижі 25 квітня 1840.

Гл.2. Головні статистичні розподіли

§ 2-1. Канонічний розподіл Гібса.

Розглянемо ізольовану систему A^* , що знаходиться в рівноважному стані і складається з двох частин A і A' (Рис. 2-1). Вважається, що підсистема A' значно більша за A . Вся система в цілому знаходиться в термодинамічній рівновазі, а *взаємодія між підсистемами носить тільки тепловий характер*.

Кількість частинок N , що заходиться в системі A , вважаємо сталою і такою, що не залежить від зміни параметрів системи A' . В подальшому будемо дотримуватись умови: всі величини, що відносяться до повної (складної) системи, позначаємо зірочкою (*); всі величини, що відносяться до підсистеми A' , позначаємо штрихом; всі величини, що відносяться до малої підсистеми A , залишаємо без додаткових індексів.

Відповідно до цих умов, енергії підсистем позначимо E і E' , а кількість доступних станів, відповідно, як $\Omega(E)$ та $\Omega'(E')$. Система A^* вважається *консервативною* якщо виконується умова збереження енергії

$$E + E' = E^* = const. \quad (1)$$

В (1) енергією взаємодії систем E_i ми нехтуємо, вважаючи, що $E_i \ll E, E'$.

Як було показано в попередньому розділі, імовірність реалізації стану m підсистеми A визначається узагальненим розподілом, який ми запишемо у вигляді

$$P(E^*, m) = \frac{\Omega^*(E^*, m)}{\Omega_S^*}. \quad (2)$$

Тут $\Omega_S^* = \sum_m \Omega^*(E^*, m)$ – число доступних станів для загальної системи A^* при фіксованій енергії E^* .

Розглянемо частковий випадок, коли $m \equiv E$, де E – енергія малої підсистеми A . Заради спрощення обговорень вважаємо, що енергія системи має дискретний спектр з дуже малим кроком $\delta E \ll E, E', E^*$. При цьому імовірність знайти A в стані з енергією E запишемо у вигляді

$$P(E^*, E) \equiv P(E) = C_1 \Omega^*(E^*, E), \quad C_1 = (\Omega_S^*)^{-1} \neq f(E), \quad (3)$$

де $\Omega^*(E^*, E)$ – число станів загальної системи A^* за додаткової умови, що мала система A має енергію E .

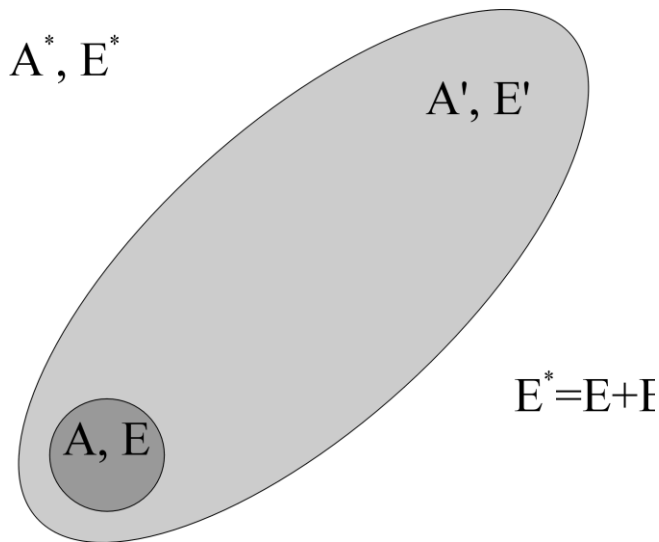


Рис.2-1. Схема замкненої системи із тепловим контактом (обміном енергією) між підсистемами $A - A'$.

Сама система A , якщо її розглядати окремо, може знаходитися в $\Omega(E)$ доступних станах. При цьому система A' має енергію $E' = E^* - E$ і може знаходитися в

$\Omega'(E^* - E)$ доступних станах. Кожний стан системи A може комбінувати з будь-яким із станів системи A' , утворюючи один з можливих доступних станів загальної системи A^* . Тому загальний ступінь виродження факторизується

$$\Omega^*(E^*, E) = \Omega(E) \cdot \Omega'(E^* - E) \quad , \quad (4)$$

а імовірність того, що в указаних вище умовах підсистема A має енергію E , дорівнює

$$P(E) = C_1 \Omega(E) \Omega'(E^* - E). \quad (4)$$

Тут і далі (де це не призводить до непорозумінь) фіксований аргумент функцій E^* будемо опускати.

Обговорюючи далі характер залежності $P(E)$, будемо виходити з того, що

а) підсистема A' є великою (надалі вона буде виконувати роль термостату), причому $\Omega'(E') \gg 1$.

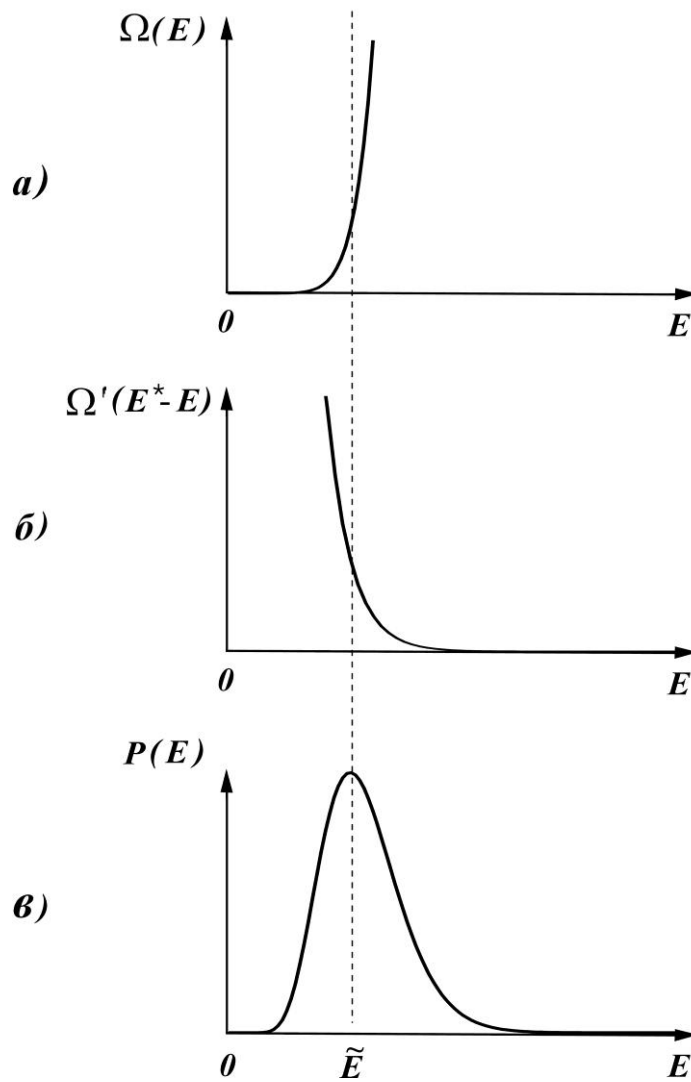


Рис.2-2. Схема формування максимуму розподілу імовірності. (позначення – дивись в тексті)

б) функції $\Omega(E)$ і $\Omega'(E')$ є швидко зростаючими функціями енергії.

Дійсно, можна нагадати відомий приклад: для 3-вимірного квантового осцилятора ступінь виродження визначається квадратичною залежністю від енергії:

$$\Omega(E_n) \propto n^2. \quad (5)$$

У більш складних випадках (наприклад, якщо кількість ступенів вільності $f \gg 1$) швидкість зростання $\Omega(E)$ буде ще більшою.

Якщо $\Omega(E)$ зростає зі збільшенням E , то залежність $\Omega'(E^* - E)$ від E швидко спадає, бо при цьому аргумент $E' = E^* - E$ зменшується. В результаті функція $P(E)$ має максимум біля енергії E_0 (див. Рис.2-2). Зважаючи на малість кроку дискретності δE , знаходження екстремуму $P(E)$ знаходити так, ніби енергетична залежність є неперервною функцією. При цьому положення максимуму визначається з умови $dP/dE = 0$, а саме¹⁵:

$$C_1 \left\{ \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E^* - E) + \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} \right\} = 0 \quad (6)$$

(далі буде враховано, що похідна $\frac{\partial E'}{\partial E} = -1$), або в більш короткому вигляді:

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E'_0}, \quad (E'_0 = E^* - E_0). \quad (7)$$

Рівняння (7) можна розглядати як умову для знаходження найбільш імовірної енергії E_0 .

Введемо деякі означення: величину

$$S = k_0 \ln \Omega \quad (8-a)$$

назвемо «*ентропією*» системи (k_0 – стала Больцмана), відповідно

$$S' = k_0 \ln \Omega' \quad (8-b)$$

буде позначенням ентропії термостату. При цьому похідна від ентропії

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (9-a)$$

визначає параметр T , який в подальшому буде називатися «*абсолютною температурою*» системи, а величина

$$\frac{1}{T'} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \quad (9-b)$$

визначає абсолютну температуру термостату. При знаходженні часткових похідних у (9-10) вважається, що інші змінні фіксовані. Зауважимо, що в цьому розділі частина викладок носить математичний характер. Зараз ми вводимо тільки найменування. Про фізичний зміст введеної таким чином «ентропії» і «температури» поки нічого не кажемо, залишаємо то для подальшого обговорення¹⁶.

З урахуванням означень (8-9) одержимо із (7)

$$T(E_0) = T'(E^* - E_0). \quad (10)$$

(Фіксовані аргументи при T, T' далі будемо опускати). Рівняння (10) має простий зміст: *в термодинамічній рівновазі* (тобто при $E = E_0$) *всі складові частини системи A^* мають однакову характеристику, яку ми назвали температурою*. Ще раз підкреслюємо: зараз ми не обговорюємо питання про фізичне вимірювання температури (то буде зроблено надалі).

Логарифмуючи (4), можна знайти також сумарну ентропію всієї системи:

$$S^* = S + S' = k_0 \ln P(E) - k_0 \ln C_1. \quad (11)$$

¹⁵ Підсистема A є малою відносно термостату A' , але є макроскопічним об'єктом. Тут і далі ми використовуємо для запису часткові похідні, щоб забезпечити незмінність означень при подальшому узагальненні теорії.

¹⁶ В подальшому лапки біля цих термінів будемо опускати

Оскільки найбільш імовірному стану відповідає максимум $P(E)$, то з (11) випливає, що в *стані термодинамічної рівноваги загальна ентропія S^* системи A^* має максимальну величину*:

$$S^*(E^*, E_0) > S^*(E^*, E \neq E_0). \quad (12)$$

Це означає, що в рівновазі реалізується найбільш хаотичний стан, тобто та конфігурація, при якій сумарне число доступних станів $\Omega^*(E_0)$ є максимальним.

До цього часу наші міркування носили дуже загальний характер і не залежали від розмірів систем A , A' . Тепер врахуємо, що система A' (яка далі буде називатися *термостатом* або тепловим резервуаром) набагато більша за систему A . При цьому

$$E^*, E' \gg E, E_0, \quad (13)$$

що дозволяє розкладати S' поблизу від максимуму E_0 в ряд Тейлора за малим параметром $\alpha = (E - E_0)/E^*$:

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - E_0) + \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} \right)_{E_0} (E - E_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \right)_{E_0} (E - E_0)^2 + \dots (14)$$

Саме в цьому місці використовується така особливість S' як гладкість і плавність функції і, крім того, маємо можливість скористатися рівнянням $T = T'$ (див. (10)).

Взагалі розклад S' доцільно використовувати з таких міркувань:

- а) розклад “ P ” для наших цілей не підходить, бо функція Ω' дуже швидко змінюються із зростанням енергії;
- б) в розкладі S' фігурує похідна $\partial S'/\partial E'$, яка є сталою характеристикою системи (температурою). Оскільки похідна $T' = (\partial S'/\partial E')^{-1}$ визначається в максимумі при $E = E_0$, то цей параметр характеризує *температуру теплового резервуару в рівноважному стані*.

Із розгляду задачі про N однакових гармонічних осциляторів випливає, що $\partial^2 S'/\partial E^2 \sim 1/N'$, де N' – кількість тих осциляторів, що віднесено до „термостата”. Зважаючи на те, що термостат – дуже велика підсистема, то з великим ступенем точності можна покладати $\partial^2 S'/\partial E^2 \cong 0$. Це ж саме стосується і похідних вищих порядків. Далі цей висновок, що зроблено для великої системи однакових гармонічних осциляторів, буде розповсюджено на довільні системи. При цьому із (14) випливає наближена енергетична залежність функції виродження термостату поблизу від стану рівноваги

$$\Omega'(E^* - E) = \exp\left(\frac{S'(E^* - E)}{k_0}\right) \cong \exp\left(\frac{S'(E^* - E_0)}{k_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_0 T}\right). \quad (15)$$

(нагадаємо, що в стані рівноваги $T = T'$). Використовуючи (15) неважко визначити імовірність знаходження малої системи A в стані з енергією E :

$$P(E) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) \Omega(E). \quad (16)$$

Тут введено константу

$$C_0 = C_1 \exp(S'(E^* - E_0)/k_0) \exp(E_0/k_0 T), \quad (17)$$

яка не залежить від E (однак коефіцієнт C_0 може залежати від температури системи T). Зауважимо, що константу, яка фігурує в (16), простіше знаходити не по означенню (17), а з умови нормування

$$\sum_E P(E) = 1 \quad (18)$$

(нагадаємо, що в межах нашої моделі енергія E змінюється дискретно).

При більш детальному розгляді квантових об'єктів треба згадати, що стани системи A визначаються не тільки значенням енергії, а сукупністю квантових чисел $n \equiv (n_1 \dots n_k)$. При цьому $P(E) \rightarrow P_n$, а кількість доступних станів відповідає

кратності виродження $\Omega(E) \rightarrow \Omega_n$. Тому для випадку квантових систем імовірність знаходження A в стані n буде записуватися у такому вигляді:

$$P_n = C_0 \exp\left[-\frac{E_n}{k_0 T}\right] \cdot \Omega_n . \quad (19)$$

Константа C_0 визначається із звичайної умови нормування:

$$C_0 = \frac{1}{\sum_n \exp[-E_n / k_0 T] \cdot \Omega_n} . \quad (20)$$

Наведений вище розподіл (16), (19) називається **канонічним розподілом Гіббса**. (Д.Гіббс, 1902). Він є універсальним і може бути використаний (у відповідній формі запису) як для класичних, так і квантових систем.

Завдяки рівності (10) параметр T , що фігурує в (16,19), по суті, визначається характеристиками термостата. В межах нашого розгляду термостат – то дуже велика система. Доцільно домовитись, що деяка частина цієї системи завжди повинна бути стандартною (назвемо її “термометр”). При цьому параметр T визначимо як показник термометру, процедура визначення якого визначається спеціальною угодою. Саме такий параметр називають **температурою**. Константа k_0 розраховується таким чином, щоб результат (19) відповідав “імовірності стану”. Така константа називається **сталюю Больцмана**.

Зауважимо, що при доведенні (19) використовувався розклад у ряд Тейлора тільки ступені виродження термостата $\Omega'(E')$. Величина $\Omega(E)$ при цьому не перетворювалась. Тому розподіл (19) є справедливим у випадку будь-яких ступенів виродження Ω_n (не обов’язково великих).

На закінчення звернемо увагу, що в частковому випадку одновимірного гармонійного осцилятора розподіл (19) відповідає формулі (18 §1-7), якщо покласти $a = \hbar\omega_0 / k_0 T$. При цьому аналізуючи (30 §1-7) можна дійти висновку: для великої

сукупності однакових гармонійних осциляторів *температура системи визначається середньою енергією* $\langle E_1 \rangle$ *з розрахунку на одну частинку:*

$$k_0 T = \frac{\hbar \omega_0}{\ln\left[1 + \frac{\hbar \omega_0}{\langle E_1 \rangle}\right]} . \quad (21)$$

Неважко побачити, що існує область достатньо високих середніх енергій $\langle E_1 \rangle$ окремих осциляторів (порівняно з відстанню між сусідніми рівнями енергії $\Delta E = \hbar \omega_0$), в якій реалізується просте співвідношення:

$$k_0 T \cong \langle E_1 \rangle . \quad (22)$$

Далі буде показано, що схожий висновок може бути зроблено і для випадку частинок ідеального класичного газу.

§2-2. Великий канонічний розподіл Гіббса.

В попередньому параграфі розглянуто умову рівноваги для двох систем, що знаходяться в тепловому контакті, і сформульовано означення температури системи. Інший тип взаємодії між системами реалізується при так званому дифузійному контакті.

Дифузійним контактом називається взаємодія, при якій можливий обмін частинками крізь межу розділу систем.

Розглянемо дві системи A і A' , взаємодія між якими здійснюється шляхом обміну як тепловою енергією, так і частинками (Рис.2-3). Якщо загальна система $A^* = A + A'$ ізольована, то справедливі закони збереження:

$$\begin{aligned} E^* &= E + E' = \text{const}_1, \\ N^* &= N + N' = \text{const}_2. \end{aligned} \tag{1}$$

Надалі індекс m у формулі (1)(§2-1) буде розглядатися як складний (тобто багатокomпонентний): $m = \{E, N\}$.

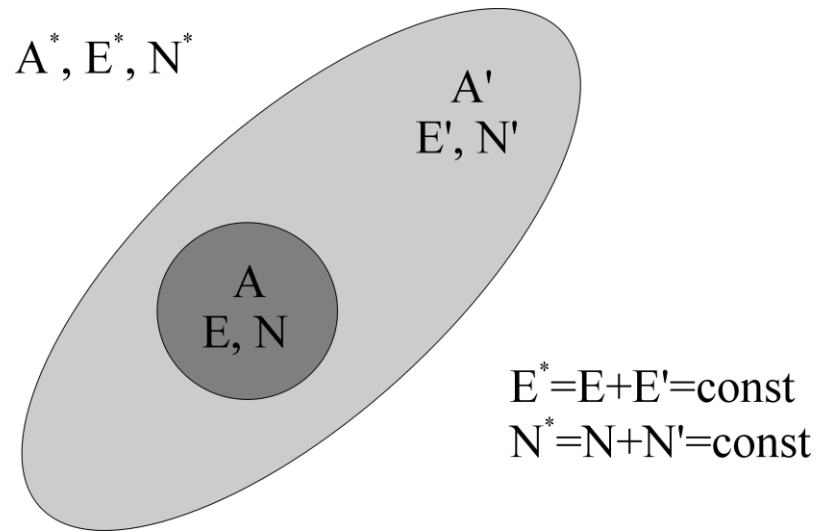


Рис.2-3. Схема системи із дифузійним контактом

При цьому імовірність знаходження малої підсистеми A в стані з фіксованою енергією E і кількістю часток N визначається співвідношенням

$$P(E, N) = \frac{\Omega^*(E^*, N^*; E, N)}{\Omega_S^*}, \quad (2)$$

де $\Omega_S^* \equiv \Omega_S^*(E^*, N^*)$ - сумарна кількість доступних станів для всієї системи в цілому, $\Omega^*(E^*, N^*; E, N)$ - кількість доступних станів для повної системи A^* за додаткової умови: величини E і N в підсистемі A є фіксованими. Аналогічно міркуванням попереднього параграфу можна одержати, що

$$\Omega^*(E^*, N^*; E, N) = \Omega(E, N) \cdot \Omega'(E^* - E, N^* - N), \quad (3)$$

де Ω' - кількість доступних станів термостата A' .

Оскільки в стані рівноваги імовірність $P(E, N)$ повинна мати **абсолютний максимум**, то (для незалежних E і N) повинні виконуватись умови:

$$\left(\frac{\partial P(E, N)}{\partial E} \right)_{\max} = 0, \quad \left(\frac{\partial P(E, N)}{\partial N} \right)_{\max} = 0. \quad (4)$$

Звідси знаходимо:

$$\frac{\partial \Omega(E, N)}{\partial E} \Omega'(E^* - E, N^* - N) + \Omega(E, N) \frac{\partial \Omega'(E', N')}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} = 0, \quad \frac{\partial E'}{\partial E} = -1, \quad (5-a)$$

$$\frac{\partial \Omega(E, N)}{\partial N} \Omega'(E', N') + \Omega(E, N) \frac{\partial \Omega'(E', N')}{\partial N'} \frac{\partial N'}{\partial N} = 0, \quad \frac{\partial N'}{\partial N} = -1. \quad (5-b)$$

Враховуючи визначення

$$\begin{aligned} S(E, N) &= k_0 \ln \Omega(E, N), \\ S'(E', N') &= k_0 \ln \Omega(E', N'). \end{aligned} \quad (6)$$

перепишемо умову рівноваги (5) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial E} \right)_{N_0} = \left(\frac{\partial S'(E', N')}{\partial E'} \right)_{N'_0 = N^* - N_0}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right)_{E_0} = \left(\frac{\partial S'(E', N')}{\partial N'} \right)_{E' = E^* - E_0}. \quad (8)$$

Отримана система рівнянь фактично визначає **точку рівноваги з координатами** E_0 і N_0 .

Аналогічно попереднього параграфу доцільно ввести параметри, що назвемо «температурою» (питання: як вона вимірюється залишаємо на майбутнє):

$$T = T', \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E_0, N_0}, \quad \frac{1}{T'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{E'_0, N'_0} \quad (9)$$

Умова (7) нам знайома і являє собою рівність температур обох підсистем (A і A')

$$T(E_0, N_0) = T'(E^* - E_0, N^* - N_0). \quad (9)$$

Умова (8) є новою. Введемо нову величину – хімічний потенціал μ :

$$\mu(E, N) = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N}. \quad (10)$$

(аналогічно для μ'). При цьому (8) можна переписати у вигляді

$$\mu = \mu'. \quad (11)$$

Таким чином можна зробити висновок:

Умовами рівноваги систем, що можуть обмінюватися енергією і частинками, є рівність їхніх температур та хімічних потенціалів.

Враховуючи велику величину термостата

$$E', E^* \gg E; \quad N', N^* \gg N, \quad (12)$$

можна розкласти S' в ряд за малими параметрами E і N поблизу від максимуму розподілу і обмежитись врахуванням членів першого порядку малості:

$$\begin{aligned} S'[E^* - E, N^* - N] &\cong S'_0 + \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} \right)_0 (E - E_0) + \left(\frac{\partial S'}{\partial N'} \frac{\partial N'}{\partial N} \right)_0 (N - N_0) = \\ &= S'_0 - \frac{1}{T} (E - E_0) + \frac{\mu}{T} (N - N_0). \end{aligned} \quad (13)$$

Вище позначено $S'_0 = S'(E^* - E_0, N^* - N_0)$ і враховано, що $\partial E' / \partial E = -1$, $\partial N' / \partial N = -1$. З (6,13) неважко одержати, що

$$\Omega'(E^* - E, N^* - N) = \exp\left(\frac{S'}{k_0}\right) \cong \exp\left(\frac{S'_0}{k_0} - \frac{\mu N_0 - E_0}{k_0 T}\right) \exp\left(\frac{\mu N - E}{k_0 T}\right). \quad (14)$$

В результаті знаходимо узагальнений розподіл імовірностей:

$$P(E, N) = C \cdot \exp\left[\frac{\mu N - E}{k_0 T}\right] \Omega(E, N) \quad (15)$$

(при $V = const$). Зауважимо, що внаслідок (9), (11) температура T і хімічний потенціал μ фактично можуть бути визначені тільки характеристиками термостата (в умовах термодинамічної рівноваги). Константа C знаходиться, як звичайно, з умови нормування

$$\sum_N \sum_E P(E, N) = 1 \quad (16)$$

і дорівнює:

$$C = \frac{1}{\sum_N \sum_E \exp\left(-\frac{E - \mu \cdot N}{k_0 T}\right) \Omega(E, N)} \quad (17)$$

Розподіл (15) називається **великим канонічним розподілом Гібса** (Дж.У.Гіббс, 1901).

Обговоримо фізичний зміст хімічного потенціалу. Для цього розглянемо ентропію S як функцію E і N . В процесі, де змінюється і енергія і кількість частинок (біля точки N_0, E_0), приріст ентропії

$$\Delta S(E, N) = S(E_0 + \Delta E, N_0 + \Delta N) - S(E_0, N_0) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N_0} \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E_0} \Delta N. \quad (18)$$

У випадку **адіабатичного** процесу припливу тепла до підсистеми A немає, $S = const$, а $\Delta S = 0$. Користуючись (9-10) можемо записати:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \Delta E - \frac{\mu}{T} \Delta N = 0. \quad (19)$$

В граничному випадку, коли $\Delta E, \Delta S$ можуть розглядатися як нескінченно малі величини, звідси неважко одержати:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S. \quad (20)$$

Фізична трактовка формули (20) наступна: **хімічний потенціал – це зміна енергії при додаванні в систему однієї частинки у випадку адіабатичного процесу** (тобто при $S = const$).

Порівнюючи (10), (20) неважко помітити, що

$$\mu = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S.$$

Дві останні частини рівності можна переписати у вигляді:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S \left(\frac{\partial N}{\partial S} \right)_E = -1. \quad (21)$$

Відзначимо, що це є частковим випадком більш загального співвідношення, що буде розглянуте далі в §3-4.

На завершення підкреслимо, що всі результати цього розділу відносяться до стану термодинамічної рівноваги системи, коли реалізуються умови (9), (11). Тоді має місце просторова однорідність:

$$\nabla T = 0, \quad \nabla \mu = 0. \quad (22)$$

У випадках відхилення стану системи від рівноважного виникають потоки, що спрямовують термодинамічні процеси на встановлення рівноваги в системі. Якщо $\nabla T \neq 0$ виникає потік ентропії (тепла):

$$\vec{j}_S = -g_Q (k_0 \nabla T)_N, \quad (23)$$

а при $\nabla \mu \neq 0$ виникає потік частинок (дифузія):

$$\vec{j}_N = -g_N (\nabla \mu)_T. \quad (24)$$

Такі явища вивчаються в рамках «нерівноважної термодинаміки».

§2-3. Стани квантових систем. Статистична сума.

Як відомо з квантової механіки, всі частинки поділяються на два класи за ознакою величини спіну. Частинки, що мають цілий спін, називаються *бозонами*, а частинки які мають напівцілий спін, – *ферміонами*.

Прикладами бозонів є:

- фотон, дейтрон, ядро He^4 .

Приклади ферміонів:

- електрон, протон, нейтрон, ядро He^3 .

Відомо, що кількість бозонів, що можуть знаходитися в заданому стані (тобто в стані із заданими квантовими числами), нічим не обмежено. Отже, число бозонів у стані k :

$$n_k = 0, 1, 2, \dots \text{ для } S = \hbar \cdot p, \text{ де } p - \text{ ціле позитивне число.} \quad (1)$$

Ферміони підпорядковуються *принципу заборони Паулі* (1925 р.), який наголошує:

“В стані із заданим повним набором квантових чисел “ k ” може знаходитися не більше однієї частинки з напівцілим спіном”,

тобто

$$n_k = 0, 1 \text{ для } S = \frac{\hbar}{2}(2p + 1), \text{ де } p - \text{ ціле число.} \quad (2)$$

Принцип Паулі вперше було встановлено для електронів¹⁷. Необхідно підкреслити, що він не пов’язаний безпосередньо із відштовхуванням електронів внаслідок кулонівської взаємодії $U = e_0^2 / r$. Цей принцип справедливий також і для незаряджених частинок, наприклад, нейтронів в ядрі. Проте величина розщеплення рівнів енергії ферміонів визначається саме енергією взаємодії.

Іншою особливістю квантової механіки є *принцип нерозрізнюваності частинок*. Відповідно до цього принципу не можна перенумерувати елементарні частинки і потім прослідкувати за їх рухом. Це є наслідком співвідношення невизначеності Гейзенберга. Дійсно, нехай у момент часу t ми локалізували частинки і надали їм номери (див. Рис. 2-5).

¹⁷ W.Pauli.Z.Phys. **31**,765 (1925).

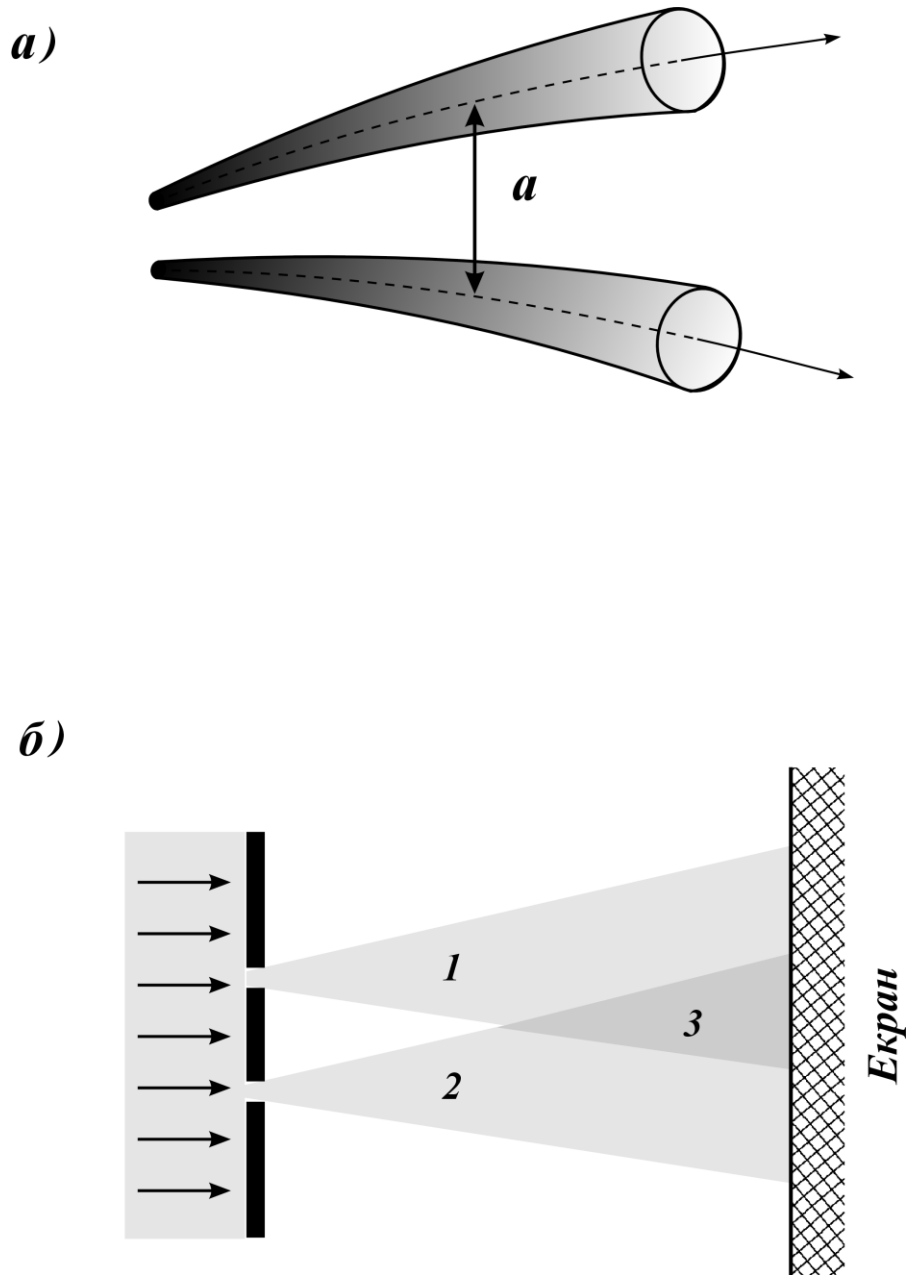


Рис. 2-5. Проходження частинок крізь дві діафрагми.
а) умови справедливості класичного описання,
б) прояв квантових властивостей частинок. В області 3 ми не
можемо відрізнити частинку 1 від частинки 2.

Проте з перебігом часу, хвильові функції локалізованих частинок розійдуться тим більше, чим кращою була її локалізація, оскільки

$$\Delta p_x \sim \hbar / \Delta x \quad . \quad (3)$$

Внаслідок того, що через деякий час хвильові функції частинок перекриються, ми не зможемо сказати, яка саме частинка де знаходиться. Звідси випливає висновок: нумерація еквівалентних елементарних частинок - безглузда; не можна задавати стан системи вказівкою станів нумерованих частинок, які входять в неї.

Введемо означення:

Орбіталлю називається розв'язок $\Psi_{\tilde{k}}(\vec{r})$ одночастинкового рівняння Шредінгера, яке можна задати **повним набором квантових чисел**:

$$\tilde{k} = (a_k, b_k, \dots) \quad . \quad (4)$$

Для багаточастинкової задачі вводиться поняття "**стан орбіталі**", яке включає в себе крім указання квантових чисел " \tilde{k} " ще кількість частинок $n_{\tilde{k}}$ на цій орбіталі.

Далі використовується наступна домовленість: *позначення багаточастинкових станів*

$$k = (\tilde{k}, n(\tilde{k})) \quad (5)$$

включають в себе наступну інформацію:

- орбіталь \tilde{k} ;
- число частинок на цій орбіталі $n(\tilde{k})$.

Наприклад, воднеподібні орбіталі задаються наступними квантовими числами:

$\tilde{k} = \{n, l, m_z, s_z\}$, де n – головне квантове число, l – орбітальне квантове число, m_s – магнітне квантове число, s_z – спінове квантове число.

Відзначимо, що орбіталь \tilde{k} (одночастковий стан) у загальному випадку задається **повним набором квантових чисел**. Ознакою повноти є виконання умови

$$\Omega_{\tilde{k}} = 1 \quad (6)$$

для всіх можливих \tilde{k} . Можна сказати і навпаки: якщо для всіх можливих " \tilde{k} " рівняння (4) виконується, то стан \tilde{k} визначено повним набором квантових чисел.

Для багаточастинкових станів означення повноти аналогічне (6):

$$\Omega_k = \Omega_{\vec{k}, n(\vec{k})} = 1. \quad (7)$$

З урахуванням останнього, великий канонічний розподіл Гібса для імовірності появи k -того (багаточастинкового) стану запишеться у вигляді¹⁸:

$$P_k = C_0 \exp\left[\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T}\right], \quad C_0 = \frac{1}{Z(\mu, T)} \quad (8)$$

В останньому виразі константа нормування C_0 виражається через так звану *велику статистичну суму* (ВСС):

$$Z(\mu, T) = \sum_p \exp\left[\frac{n_p \mu - E_p}{k_0 T}\right], \quad (9)$$

де індекс p пробігає усі можливі стани системи A і включає в себе повний набір квантових чисел $p = \{p_1, p_2, p_3, \dots\}$. Стани термостата враховуються в (5),(6) тільки через параметри μ і T .

Цінність формули (8) полягає в тому, що зникають множники Ω_k , які визначають ступінь виродження станів. Нагадаємо, що виродження є наслідком недостатньої повноти опису станів. За необхідності, ВСС може бути записана в наступному вигляді:

$$Z(\mu, T) = \sum_m \exp\left[\frac{n_m \mu - E_m}{k_0 T}\right] \Omega_m, \quad (10)$$

де m – неповний набір квантових чисел, а $\Omega_m \neq 1$. Зокрема відзначимо, що знаючи ВСС, можна знайти середнє число частинок $\langle N \rangle$ в системі A . Дійсно, за означенням

$$\langle N \rangle = \sum_k n_k P_k = \frac{1}{Z} \sum_k n_k \exp(n_k \alpha - \beta E_k) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \alpha} \right)_\beta = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \right)_\beta, \quad (11)$$

де введено нові параметри: $\alpha = \frac{\mu}{k_0 T}$, $\beta = \frac{1}{k_0 T}$. Отриманий вираз можна записати у вигляді:

¹⁸ Розглядається випадок дискретних станів.

$$\langle N \rangle = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z(\mu, T)}{\partial \mu} \right)_T. \quad (12)$$

Аналогічно можна перетворити вираз для середньої енергії:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k E_k \exp \left[\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right]. \quad (13)$$

Розглянемо окремо допоміжний вираз:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \exp \left(\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right) \right)_\mu = \left(\frac{E_k - n_k \mu}{k_0 T^2} \right) \exp \left(\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right). \quad (14)$$

З (14) випливає:

$$E_k \exp \left(\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right) = k_0 T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \exp \left(\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right) \right)_\mu + n_k \mu \exp \left(\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right). \quad (15)$$

Підставляючи (15) в (13), знаходимо:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} k_0 T^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\mu + \frac{1}{Z} \mu \sum_k n_k e^{\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T}}. \quad (16)$$

Враховуючи визначення $\langle N \rangle$, можна записати останній результат таким чином:

$$\langle E(T, \mu) \rangle = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_\mu + \mu \langle N \rangle, \quad (17-a)$$

Звернемо увагу на те, що з цієї формули випливає фізичний зміст величини μ як зміни середньої енергії системи при додаванні однієї частинки. Отриманий результат (17-a) також можна подати в іншому вигляді:

$$\langle E(T, \mu) \rangle = k_0 T \left\{ \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_\mu + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \mu} \right)_T \right\}. \quad (17-b)$$

Розглянемо, наприклад, перший доданок у фігурних дужках (17-b), але запишемо його не через похідні, а в наближенні малих (скінчених) різниць

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \Rightarrow \frac{\left(\frac{\Delta Z}{Z}\right)}{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)}. \quad (18)$$

Як бачимо, такі похідні мають сенс «відношення відносних величин». Як неважко зрозуміти, середньоквадратичне значення $\Delta N^2, \Delta E^2$ та інші ступеневі функції N і E також можуть бути виражені через Z . Все це обумовлює фундаментальне значення ВСС для статистичної фізики. Можна показати, що має місце таке узагальнююче твердження:

Знаючи ВСС, можна знайти будь-яку термодинамічну функцію рівноважної системи.

Відзначимо, що формули (12), (17) справедливі як для бозонів, так і для ферміонів.

§ 2-4. Розподіл Фермі-Дірака.

В попередніх розділах за систему A вибирався деякий фізичний об'єкт, що описується статистичною сумою

$$Z = \sum_{\tilde{k}} Z_{\tilde{k}}, \quad (1)$$

де

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n_{\tilde{k}}} \exp \left[\frac{\mu n_{\tilde{k}} - E(\tilde{k}, n_{\tilde{k}})}{k_0 T} \right]. \quad (2)$$

Але можливий і більш детальний розгляд, коли за «систему A » вибирається лише конкретна орбіталь “ \tilde{k} ” об'єкта, що вивчається. А всі інші орбіталі включаються до складу «термостату» (система A'). При цьому описані в попередніх розділах методики залишаються справедливими при заміні загальної статистичної суми Z на часткову $Z_{\tilde{k}}$.

Розглянемо випадок, коли “системою A ” називають не сам об'єкт, а орбіталь \tilde{k} деякого фізичного об'єкту, на якій може потрапляти (з термостату) **фермі-частинка** (наприклад, електрон). Тоді внаслідок принципу Паулі “система A ” може знаходитись тільки в двох станах:

$$\begin{aligned} n_{\tilde{k}} = 0; \quad E_{\tilde{k}} = 0; \quad 0; \quad 0; \quad \dots \quad . \\ n_{\tilde{k}} = 1; \quad E_{\tilde{k}} \equiv E(\tilde{k}); \quad a_{\tilde{k}}; \quad b_{\tilde{k}}; \quad \dots \quad ; \end{aligned} \quad (3)$$

За означенням (2) статистична сума цієї “системи A ” дорівнює:

$$Z_{\tilde{k}}(\mu, T) = 1 + \exp \left[\frac{\mu - E(\tilde{k})}{k_0 T} \right]. \quad (4)$$

Відповідно до великого канонічного розподілу Гібса, імовірність знайти одну частинку в стані \tilde{k} дорівнює:

$$P_{\tilde{k}}(n_{\tilde{k}} = 1) = \frac{1}{Z_{\tilde{k}}} \exp \left[\frac{\mu - E(\tilde{k})}{k_0 T} \right]. \quad (5)$$

Середнє (по ансамблю) число частинок у стані \tilde{k} для “системи А” називається *заселеністю стану* (позначається $f(\tilde{k})$) і для випадку статистики Фермі дорівнює:

$$f(\tilde{k}) = \langle n_{\tilde{k}} \rangle = 0 \cdot P_{\tilde{k}}(n_{\tilde{k}} = 0) + 1 \cdot P_{\tilde{k}}(n_{\tilde{k}} = 1) = P_{\tilde{k}}(1) \quad (6)$$

(Нагадаємо, що у випадку, який розглядається, “система А” може містити не більше однієї частинки). Підставляючи (4), (5) в (6), знаходимо, що для частинок з напівцілим спіном заселеність орбіталі визначається співвідношенням:

$$f(\tilde{k}) = \frac{1}{\exp \left[\frac{E(\tilde{k}) - \mu}{k_0 T} \right] + 1} \quad (7)$$

Одержана формула називається *розподілом Фермі-Дірака*¹⁹ (1926). Нагадаємо, що розподіл (7) застосовується для систем, які обмінюються частинками (наприклад, електронами) з термостатом (тобто з іншими атомами або з іншими станами атома, що досліджується).

Розглянемо тепер випадок великої кількості електронів $N \gg 1$, які локалізовані в потенційній ямі і можуть знаходитись на енергетичних рівнях E_k . Кожен з цих рівнів можна оголосити “системою” і одержати для нього розподіл (7). В окремому випадку $T \rightarrow 0$ із (7) випливає, що

$$f(\tilde{k}) = \langle n_{\tilde{k}} \rangle = \begin{cases} 1, & E_{\tilde{k}} < \mu \\ 0, & E_{\tilde{k}} > \mu. \end{cases} \quad (8)$$

¹⁹ E.Fermi. Z.Phys.**36**, 902 (1926); P.A.M.Dirac. Proc.Roy.Soc. **A112**, 661 (1926).

Для одновимірної системи залежність $f(E) = \langle n(E) \rangle$ при $T=0, T>0$ схематично показано на Рис.2-7.

Зазначимо, що при температурі $T=0$ максимальна енергія заповнених станів називається *енергією Фермі*. Із (7) випливає, що енергія Фермі співпадає з рівнем хімічного потенціалу²⁰

$$E_F = \mu . \quad (10)$$

Крім того, треба пам'ятати, що одній енергії E може відповідати декілька орбіталей \tilde{k} (так зване виродження по енергії).

Розглянемо стани, що симетрично розташовані відносно рівня хімічного потенціалу

$$E_+ = \mu + \delta, \quad E_- = \mu - \delta \quad (11)$$

²⁰ В теорії напівпровідників рівнем Фермі часто називають хімічний потенціал і при $T \geq 0$.

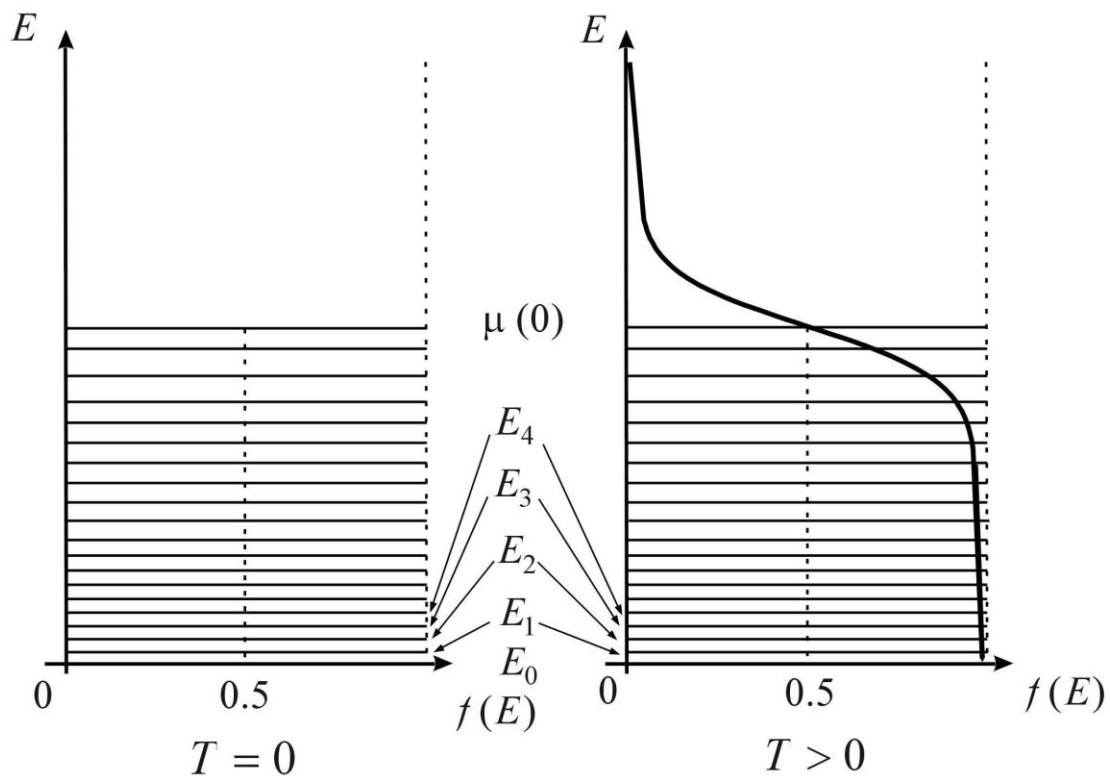


Рис. 2-7. Заселеність орбіталей електронного газу.

і ступінь заповнення таких станів:

$$f(E_-) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\delta}{k_0 T}\right)}, \quad f(E_+) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\delta}{k_0 T}\right)}. \quad (12)$$

Неважко помітити, що має місце зв'язок

$$f(E_+) = 1 - f(E_-), \quad (13)$$

тобто імовірність заповнення орбіталі E_+ при певній температурі T дорівнює імовірності того, що орбіталь E_- вільна. Вільну орбіталь у системі, де майже всі орбіталі зайняті, звичайно називають “*діркою*”.

При розгляді багатьох задач взаємодія спіну частинок із зовнішніми полями несуттєва. В таких випадках можна розглянути своєрідну задачу: статистику Фермі для електронних станів k_a , але без врахування спіну. При цьому можливі стани орбіталі (системи) $\tilde{k} = \{k_a, S_a\}$ вкладаються у таку схему:

Таблиця 1

S_a	n_k	Ω_k	$E(k_a, n(k_a))$
$\{0,0\}$	0	1	0
$\{\uparrow,0\}, \{\downarrow,0\}$	1	2	$E(k_a)$
$\{\uparrow,\downarrow\}$	2	1	$2E(k_a)$

(S_a – спінова частина орбіталі). В Таблиці 1 у фігурних дужках показано всі можливі нетривіальні перестановки (0 – відсутність електрона, \uparrow, \downarrow – наявність електрона із певним напрямком спіну). Тут і надалі використовується скорочене позначення $E(k_a, n_k = 1) \equiv E(k_a)$.

Розглянемо статистичну суму визначеної таким чином «системи». Узагальнюючи (2) для врахування виродження

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n_{\tilde{k}}} \exp \left[\frac{\mu n_{\tilde{k}} - E(\tilde{k}, n_{\tilde{k}})}{k_0 T} \right] \Omega_{\tilde{k}} \quad (14)$$

і користуючись даними Таблиці 1 отримуємо:

$$Z_{k_a} = 1 + 2 \cdot \exp \left[\frac{\mu - E(k_a)}{k_0 T} \right] + \exp \left[\frac{2\mu - 2E(k_a)}{k_0 T} \right] = \left(1 + \exp \left[\frac{\mu - E(k_a)}{k_0 T} \right] \right)^2. \quad (15)$$

Неважко перевірити, що для таких станів функція заповнення має вигляд:

$$\langle n(k_a) \rangle = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z_{k_a}}{\partial \mu} \right)_T = \frac{2}{\exp \left[\frac{E(k_a) - \mu}{k_0 T} \right] + 1}, \quad (16)$$

тобто відрізняється від звичайного розподілу Фермі (7) рівно вдвічі. Ця чудова особливість частинок із спіном 1/2 часто дозволяє замінити в теоретичних роботах врахування спіну простим уведенням множника 2.

§2-5. Розподіл Бозе-Ейнштейна.

Розглянемо велику сукупність бозонів (наприклад, газ He^4). Як малу “систему A ” обираємо одну орбіталь “ \tilde{k} ”. Одна частинка на цій орбіталі має енергію $\varepsilon(\tilde{k}) \equiv \varepsilon$ і квантові числа a, b, \dots . Але на ній можуть знаходитись $n_{\tilde{k}}$ бозонів, які не взаємодіють між собою. Нехай можливі числа заповнення

$$n_{\tilde{k}} = 0, 1, 2, 3, \dots, N^* , \quad (1)$$

де N^* – повне число відповідних бозонів у великій системі A^* . Підкреслимо, що використовується наступна *гіпотеза: частинки на одній орбіталі не заважають одна одній*, бо їх взаємодія дорівнює нулю! Приклад такої системи - потік фотонів з одним хвильовим вектором, однаковою частотою і однією поляризацією (орієнтацією спіну).

Якщо на орбіталі знаходиться n_k не взаємодіючих між собою бозонів, то енергія такого стану буде $E_k = n_k \varepsilon$; решта квантових чисел також зростає в n_k раз. При цьому всі можливі стани “системи A ” (орбіталі \tilde{k}) визначаються сукупністю квантових чисел:

$$k = \{ \tilde{k}, n_k \}, \quad E_k = n_k \varepsilon(\tilde{k}), \quad A_{\tilde{k}} = n_k a(\tilde{k}) . \quad (2)$$

Для досліджуваної орбіталі велика статистична сума дорівнює:

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n_k=0}^{N^*} \exp \left[n_k \left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T} \right) \right] \cong \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T} \right) \right]^n . \quad (3)$$

Для дуже великого резервуару $N^* \gg \gg 1$, тому наближено верхня межа змінена на нескінченність. Сума (3) являє собою геометричну прогресію. Якщо основа цієї прогресії

$$\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right) < 1, \quad (4)$$

то велика статистична сума дорівнює

$$Z_{\tilde{k}} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right)}. \quad (5)$$

Зауважимо, що для виконання (4) необхідно, щоб хімічний потенціал системи задовольняв умові

$$\mu < \text{abs}[\min \varepsilon(\tilde{k})]. \quad (6)$$

В цьому випадку імовірність k - того стану орбіталі “ \tilde{k} ”, тобто імовірність того, що на орбіталі “ \tilde{k} ” знаходиться n_k частинок, дорівнює:

$$P_k = \frac{1}{Z_{\tilde{k}}} \exp\left[n_k \left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right)\right] = \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right)\right] \exp\left[n_k \left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right)\right]. \quad (7)$$

Середню кількість бозонів на цій орбіталі

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = \sum_n n \cdot P_k(n) \quad (8-a)$$

можна знайти безпосереднім підсумовуванням, або через велику статистичну суму (5):

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z_{\tilde{k}}}{\partial \mu} \right)_T = k_0 T \left[\frac{\frac{1}{k_0 T} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(\tilde{k})}{k_0 T}\right)} \right]. \quad (8-б)$$

Спрощуючи останній результат, неважно тепер знайти формулу для середньої кількості бозонів на окремій орбіталі:

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon(\tilde{k}) - \mu}{k_0 T}\right) - 1}. \quad (9)$$

Отриманий результат називається *функцією розподілу Бозе – Ейнштейна* (1924). Спеціально підкреслимо, що розподіл (8) визначає середню кількість частинок не при одній енергії, а в одному стані (енергетичні рівні можуть бути виродженими).

На закінчення відзначимо, що хімічний потенціал μ , який входить до розподілу Бозе можна знаходити з умови зберігання повної кількості частинок в підсистемі A :

$$\sum_{\tilde{k}} \langle n(\tilde{k}) \rangle = N^* \quad (10)$$

(сума береться по всім одночастинковим орбіталям). Проте зауважимо, що для газу фотонів нормування (9) не можна застосовувати, оскільки загальна кількість частинок (фотонів) не є фіксованою, а визначається температурою системи.

§2-6. Канонічний розподіл в класичному наближенні.

Квантові розподіли Фермі і Бозе

$$f_{\pm}(x_k) = \frac{1}{\exp(x_k) \pm 1}, \quad \left(x_k = \frac{E_k - \mu}{k_0 T} \right), \quad (1)$$

взагалі, суттєво відрізняються один від одного (див. Рис.2-11). Але для енергій

$$(E_k - \mu) \gg k_0 T \quad (2)$$

експонента в знаменнику (1) стає значно більшою за одиницю і різниця між вказаними статистиками зникає.

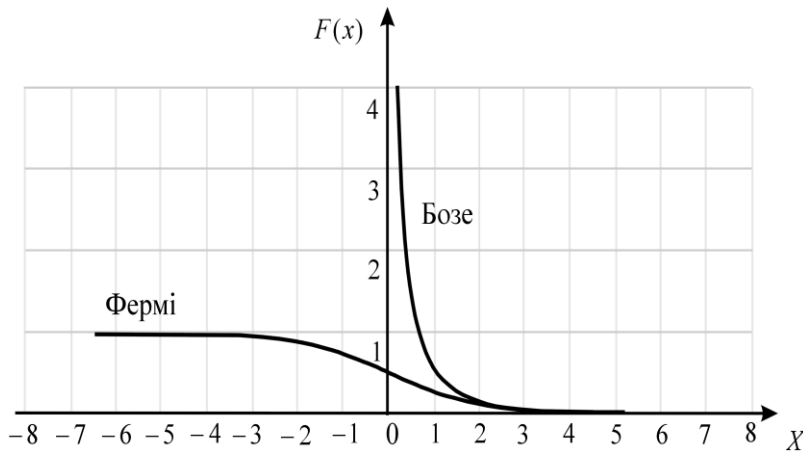


Рис. 2-10. Порівняння розподілів Фермі та Бозе

При цьому середня кількість частинок на орбіталі \tilde{k} :

$$f(\tilde{k}) \cong f_{\pm}(\tilde{k}) \cong \exp\left(\frac{\mu - E_{\tilde{k}}}{k_0 T}\right). \quad (3)$$

Одержаний розподіл (3) називається **класичним**, тому що він не враховує різниці між квантовими властивостями частинок²¹. Звичайно, класичний розподіл (3) можна застосовувати тільки в області, де кількість частинок (на одну орбіталь) досить мала

$$f(\tilde{k}) \ll 1. \quad (4)$$

Відповідно до прийнятої термінології, квантовий газ, що описується статистиками Фермі або Бозе (1), називається **виродженням**.

Розглянемо систему класичних частинок. Для того, щоб можна було використати щодо цієї системи докази і формули попередніх розділів, треба з'ясувати, як потрібно задавати для неї стани “ k ”. Почнемо з найпростішого випадку однієї класичної частинки. Повний опис її руху з точки зору класичної механіки полягає у встановленні залежності узагальненої координати q і узагальненого імпульсу p від часу t . Такий рух, відображений на площині q, p , називається **фазовою траєкторією**, а сама площина (q, p) – **фазовим простором**.

Для того, щоб увести дискретні стани (аналоги квантових станів), розіб'ємо всю область зміни q і p на малі дискретні інтервали Δq , Δp (Рис.2-12а), величина яких поки обирається довільно. При цьому весь фазовий простір (q, p) буде поділений на комірки площиною :

$$\Delta q \cdot \Delta p = h_0. \quad (5)$$

Тепер для визначення стану системи досить зазначити номер фазової комірки (аналог “ k ”), де в даний момент t знаходиться частинка. Цей опис буде тим точнішим, чим менша обрана нами величина h_0 (в класичній механіці h_0 може бути

²¹ Для практичного застосування (3) в класичному описі треба ще замінити квантові числа на класичні характеристики стану системи.

довільною нескінченно малою величиною). Проте ми знаємо, що співвідношення Гейзенберга встановлює фундаментальне обмеження на точність вимірів:

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \hbar. \quad (6)$$

Тому розподіл фазового простору на комірки з $h_0 < \hbar$ буде фізично безглуздим. Мінімальна площа h_0 фазової комірки, для якої можна ідентифікувати стани, повинна бути не менше, ніж \hbar .

Обмежимося розглядом наближених умов квантування Бора–Зомерфельда²²:

$$S_n = \oint p_n \cdot dq_n = h \cdot (n + 1/2), \quad (7)$$

де h - стала Планка. Кожному стану “ n ” відповідає певна фазова траєкторія, яка поділяє простір на фазові комірки ΔS . Зазначимо, що елемент ΔS не обов’язково повинен бути прямокутним. Можна, наприклад, за координату q взяти кут φ . Проте загальний принцип такий: у стаціонарному стані траєкторія частинки не повинна виходити за межі обраної комірки ΔS . При цьому на кожному елементі площі

$$\Delta S = S_{n+1} - S_n = h \quad (8)$$

має припадати тільки один квантовий стан.

Дослідження, проведені на декількох прикладах, показали, що одному стану одновимірного руху відповідає площа $\Delta S \approx h$. Прийнято цю закономірність розповсюджувати на всі випадки і вважати, що один стан завжди займає фазову комірку (не обов’язково прямокутну) площею того ж порядку, що і h . Взагалі кажучи, це – гіпотеза. Але класичні формули не містять сталої Планка. Тому в нашому випадку обґрунтування точності (8) (наприклад, поява якого-небудь додаткового множника) не є критичним.

²² N.Born. On the constitution of atoms and molecules. Phil. Mag. V.26, #1 (1913).

Якщо система, що розглядається, описується сукупністю f узагальнених координат q_i (i , відповідно, f узагальнених імпульсів p_i), то для зображення її фазових траєкторій потрібен простір розмірності $2f$. В свою чергу, f - вимірний рух в $2f$ - вимірному просторі можна розкласти на f одновимірних рухів у відповідних 2-вимірних просторах. При цьому один фізично реалізуємий стан займає фазовий об'єм

$$\Delta V_f = (\Delta q_1 \cdot \Delta p_1)(\Delta q_2 \cdot \Delta p_2) \dots (\Delta q_f \cdot \Delta p_f) = h_0^f . \quad (9)$$

Співвідношення (9) фактично встановлює зв'язок між класичним розподілом і квантовим. Дійсно, виділимо малу частину фазового простору $d\Gamma_k$, що відповідає k -макростану:

$$d\Gamma_k \equiv \left(\begin{array}{cc} q_1(k) \div [q_1(k) + dq_1] & p_1(k) \div [p_1(k) + dp_1] \\ q_2(k) \div [q_2(k) + dq_2] & p_2(k) \div [p_2(k) + dp_2] \\ \dots & \dots \\ q_f(k) \div [q_f(k) + dq_f] & p_f(k) \div [p_f(k) + dp_f] \end{array} \right) . \quad (10)$$

В ньому знаходиться

$$\Omega_k = \frac{d\Gamma_k}{h_0^f} = \frac{dq_1 \dots dq_f \cdot dp_1 \dots dp_f}{h_0^f} \quad (11)$$

доступних мікростанів, які можуть бути ідентифіковані окремо. Відповідно до попереднього, імовірність знайти систему в макростані (10) визначається канонічним розподілом Гібса. Використовуючи (11) знаходимо

$$P_k = C \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{k_0 T}\right) \cdot \Omega_k = C \cdot \exp\left(-\frac{E(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f)}{k_0 T}\right) \cdot \frac{d\Gamma_k}{h_0^f} . \quad (12)$$

Враховуючи малість області $d\Gamma_k$, зміною енергії усередині цієї області можна знехтувати і визначити $(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f)$ як середню точку фазового об'ємчика $d\Gamma_k$. Вводячи густину імовірності w за правилом $P_k = \rho(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f) d\Gamma_k$ і включаючи множник h_0^f у сталу C , одержуємо так званий *класичний розподіл* :

$$\rho(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f)}{k_0 T}\right). \quad (13)$$

Константа C_0 знаходиться, як звичайно, з умови нормування

$$\int \rho(\{q, p\}) d\Gamma = 1. \quad (14)$$

(тут позначено: $\{q, p\} \equiv (q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f)$). Як бачимо, на відміну від звичайного канонічного розподілу Гіббса, в класичному випадку імовірність P переходить у густину імовірності ρ , ступінь виродження із загальної формули зникає, а енергія окремого стану замінюється функцією $E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$.

Відзначимо одну важливу обставину. Оскільки об'єм фазової комірки ΔV_f в решті-решт виявився включеним до константи C і в подальших обчисленнях не фігурує, то навіть якщо для якогось випадку реалізується мікростан в об'ємі $\Delta V_f \neq h_0^f$, то все одно в класичних межах формули (13)–(14) залишаються справедливими.

Із розподілу (13) можуть бути отримані інші відомі класичні розподіли. Розглянемо, наприклад, ідеальний газ у закритому посуді об'ємом V , який знаходиться у рівновазі при температурі T . На молекули цього газу діє зовнішнє потенційне поле $U(\vec{r})$ (наприклад, гравітаційне або електростатичне). Зважаючи на ідеальність газу (відсутність взаємодії між частинками) зосередимо свою увагу на *одній* з частинок і знайдемо для неї розподіл за швидкостями в класичному наближенні. Енергія виділеної нами молекули визначається як звичайно:

$$E(\vec{r}, \vec{p}) = E(x_1 x_2 x_3; p_1 p_2 p_3) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}), \quad \vec{p} = m\vec{v}. \quad (15)$$

Імовірність знайти частинку в інтервалах від x_i до $x_i + dx_i$ ($i = 1, 2, 3$) при імпульсах в інтервалах від p_i до $p_i + dp_i$ дорівнює:

$$d\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \rho(\{q, p\})d\Gamma = C \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_0T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}\right) \cdot d^3r \cdot d^3p. \quad (16)$$

Якщо нас цікавить розподіл за швидкостями поза залежністю від просторових позицій частинки, то (16) треба проінтегрувати за всім об'ємом V :

$$\int_V d\rho(\vec{x}, \vec{p}) = \left\{ \int_V C \cdot \exp\left[-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}\right] \cdot d^3r \right\} \cdot \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_0T}\right] \cdot d^3p = f_M(\vec{v})d^3v. \quad (17)$$

При цьому можна знайти $f_M(\vec{v})$ - функцію густини розподілу за швидкостями²³:

$$f_M(v_x, v_y, v_z) = C_M \cdot \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_0T}\right). \quad (18)$$

Стала C_M знаходиться з умови нормування $\int f_M(\vec{v})d^3v = N$ і дорівнює

$$C_M = N \left(\frac{m}{2\pi k_0T} \right)^{3/2}. \quad (19)$$

Тут N – повна кількість частинок (даного типу) в об'ємі V . Як бачимо, C_M не залежить від явного вигляду потенційної енергії $U(\vec{r})$. Результуючий вигляд функції розподілу молекул за швидкостями можна подати в наступному вигляді

²³ Функція розподілу за швидкостями - це кількість частинок в інтервалі $[v_i, v_i + dv_i]$ ($i = x, y, z$) в розрахунку на одиничний інтервал.

$$f_M(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_0 T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m v^2}{2k_0 T} \right). \quad (20)$$

Одержане співвідношення - то відомий **максвелівський розподіл** (Д.К.Максвел, 1859).

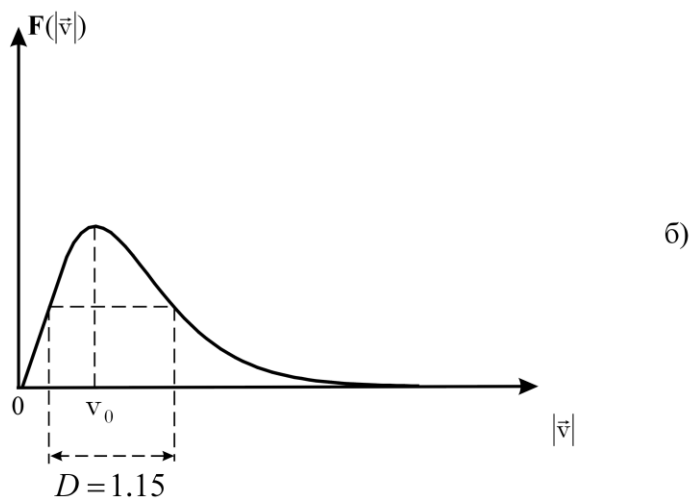
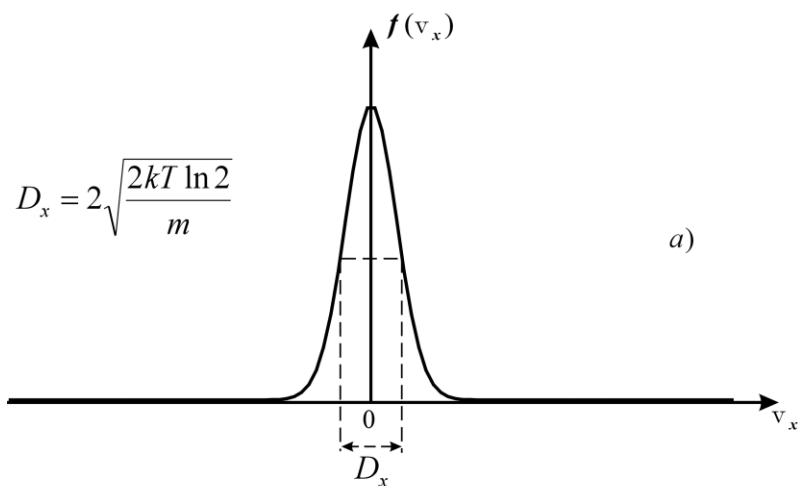


Рис. 2-13 Розподіл Максвелла

а) одновимірна функція розподілу при температурі T .

б) залежність функції розподілу від модуля швидкості.

Необхідно підкреслити, що функція $f_M(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$ визначає середню кількість молекул, що мають дані компоненти швидкостей (тобто фіксується як величина швидкості, так і її напрямок). Часто також потрібно знати середню кількість молекул $F(v)dv$ з абсолютною величиною швидкості $|v|$, що лежить в інтервалі $|v_0| < |v| < |v_0| + dv$ поза залежністю від напрямку швидкості. Переходячи до сферичної системи координат і враховуючи, що $dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \cdot \sin\theta d\theta d\varphi$, проінтегруємо (20) за різними напрямками руху:

$$F(|v|) dv = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot f_M(\vec{v}) \cdot \sin\theta \cdot v^2 dv \quad . \quad (21)$$

Після інтегрування одержуємо:

$$F(v) = 4\pi v^2 f_M(v) \quad . \quad (22)$$

(тут позначено $v = |\vec{v}|$). Найбільш імовірна швидкість v_0 (див. Рис.2-136) знаходиться з умови $dF/dv = 0$, звідки можна знайти:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2k_0T}{m}} \quad . \quad (23)$$

Якщо ж потрібно знайти розподіл густини частинок $\rho(\vec{r})$ у просторі (тобто кількість частинок у розрахунку на одиницю об'єму поблизу від точки \vec{r}) безвідповідно до їх швидкості, то (13) треба проінтегрувати за імпульсами (або швидкостями):

$$\rho_B(\vec{r})d^3r = \int d\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \left[m^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_0T}\right) d^3v \right] \cdot \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}\right) d^3r \quad .$$

Звідси неважко отримати:

$$\rho_B(\vec{r}) = C_B \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{k_0T}\right) \quad . \quad (24)$$

Константа C_B може бути знайдена, як звичайно, з умови нормування

$$\int_V \rho_B(\vec{r}) d^3r = N \quad (25)$$

і дорівнює

$$C_B = \frac{N}{\int_V \exp[-U(\vec{r}')/2k_0T] d^3\vec{r}'} \quad (26)$$

Розподіл (24) називається *розподілом Больцмана* (1868). Для частинок в однорідному гравітаційному полі $U(\vec{r}) = mgz$ з (24) випливає відома *барометрична формула*.

Обговоримо умови використання класичного наближення (13). Як відомо, класична частинка повинна мати траєкторію руху. З принципів квантової механіки випливає, що введення траєкторії можливо тільки в тому випадку, коли

$$a \gg \lambda_B, \quad (27)$$

де a – область локалізації (при вимірюваннях координат) частинки, $\lambda_B = h/mv$ – довжина хвилі де Бройля. Для газу частинок із густиною n_0 за параметр a можна взяти середню відстань між частинками

$$a \sim n_0^{-1/3}. \quad (28)$$

Частинки газу, що мають різні швидкості, мають також різні довжини хвиль де Бройля λ_B . Як характерну довжину хвилі де Бройля можна взяти таку, яку мають частинки із найбільш імовірною швидкістю. Позначивши її λ_B^0 і користуючись (23), неважко знайти:

$$\lambda_B^0 = \frac{h}{p_0} = \hbar / \sqrt{2mk_0T} \quad (29)$$

При цьому з (27) випливає умова, при виконанні якої рух частинок газу можна розглядати класичними методами («умова класичності»):

$$n_0 \ll \left[\frac{2mk_0T}{\hbar^2} \right]^{3/2}. \quad (30)$$

Остання виконується тим краще, чим вища температура T , чим більша маса окремих частинок m і чим нижча густина їх розподілу n_0 .

Наведемо чисельні оцінки виконання критерію (30) для двох випадків:

1) Газоподібний гелій при кімнатній температурі і атмосферному тиску.

Типові параметри: $T = 300^\circ K$, $k_0T = 5 \cdot 10^{-14} \text{ ерг}$, $n_0 \sim 2,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $m_{\text{He}} \sim 6,6 \times 10^{-24} \text{ г}$. При цьому $a \sim 30 \text{ \AA}$, $\lambda_B \sim 0,15 \text{ \AA}$ і нерівність (30) виконується з великим запасом.

2) Електрони провідності в одновалентному металі (наприклад, у міді). Оскільки кожний атом віддає один електрон у зону провідності, то середня відстань між ними того ж порядку, що і стала кристалічної ґратки $a \sim 5 \text{ \AA}$. Довжина хвилі де Бройля збільшується порівнянно з попереднім випадком, тому що маса електрона ($m_e = 9 \cdot 10^{-28} \text{ г}$) набагато менша за масу атомів гелію. При цьому $\lambda_B^0 \sim 10^{-7} \text{ см} \sim 10 \text{ \AA}$ (для електронів у металі). Таким чином, характерний розмір λ_B^0 області прояву квантових властивостей перебільшує середню відстань між частинками ($\lambda_B^0 > a$), і для опису електронів в металі застосування класичного розподілу (13) стає неможливим.

§ 2-7. ІСТОРИЧНА ДОВІДКА

ГІББС Джозайя Віллард

(Josiah Willard GIBBS, 1839 - 1903)

Американський фізик-теоретик. Один із засновників термодинаміки. Народився в 11.02.1839 р. в провінційному американському містечку Нью-Хейвене.

В 19 років закінчив Йельський університет, в 24 роки захистив дисертацію й одержав вчений ступінь PhD. Навчався у Франції (Сорбонна, Коллеж де Франс), у Німеччині (Берлінський і Гейдельберзький університети).

В 1869 році зайняв посаду професора в Йельському університеті. Є одним із фундаторів хімічної термодинаміки і статистичної фізики. Сформулював «правило фаз» і «метод термодинамічних потенціалів (1874-1878), вивів рівняння, що встановлюють зв'язок між статистичною сумою і термодинамічними потенціалами. Гіббс побудував також загальну теорію флуктуацій термодинамічних величин, встановив зв'язок між різними термодинамічними потенціалами, запропонував новий різновид цих потенціалів - т.з «термодинамічний потенціал Гіббса».

З його ім'ям пов'язано «парадокс Гіббса», мікροканонічний, канонічний і великий канонічний розподіли Гіббса, адсорбційне рівняння Гіббса, рівняння Гіббса-Дюгема, термодинамічний потенціал Гіббса.

На відміну від інших фізиків, Гіббс публікувався дуже мало (до 1890 р. опублікував у пресі всього три наукових статті). Надалі до 1903 р. він написав тільки одну книгу [1] й вісім статей.

Він жив у містечку Нью-Хейвене із двома сестрами і шурином. Будинок був поруч зі школою, де Джозеф учився змалку. Від нього один квартал до коледжу, де він учився пізніше, два квартали до університету, де викладав, і стільки ж до цвинтаря, де похований. Тихе провінційне містечко забезпечувало Гіббсу все, що

потрібно для роботи: спокійне життя, книги в бібліотеці і багато вільного часу для розмірковувань.

Результати досліджень Гіббса до початку 20 сторіччя майже не були відомі в Європі. Лише в 1901 році прийшло перше визнання: Лондонське королівське товариство присудило йому медаль Коплея - саму почесну (на той час) міжнародну нагороду. Через два роки після цього 28 квітня 1903 р. професор Джозайя Віллард Гіббс помер у своєму будинку.

Тільки через піввіку після смерті заслуги вченого одержали визнання і на батьківщині і у Європі. Вершиною визнання стало рішення уряду США (1950) помістити погруддя професора Джозайя Вілларда Гіббса в "Галереї слави великих американців".

Публікації: [1] J.W.Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics, developed with especial reference to the rational formulation of thermodynamics. Yale Univ. Press, 1902.

Енріке ФЕРМІ

(Enrico FERMI, 1901 - 1954)

Народився у Римі. Батько – залізничний службовець Альберті Фермі, мати (у дівочтві Іда де Гаттіс) - вчителька.

Видатний італійський фізик,

Лауреат Нобелівської премії (1938).

В 1918 р. вступив до Пізанського університету. За 4 роки закінчив університет і Вищу нормальну школу, а також захистив докторську дисертацію з фізики (1922). Тема дисертації - експериментальне дослідження рентгенівських променів.

Після повернення до Риму одержав від італійського уряду стипендію, що дозволило йому продовжити навчання за кордоном. З 1923 р. працював у Геттінгенському університеті під керівництвом Макса Борна, через рік поїхав до Голландії (Лейденський університет, керівник - Пауль Еренфест, 1924 р.). Після повернення до Італії викладав у Флоренції, з 1926 р. - професор Римського університету.

Належить до того рідкісного типу дослідників, що мають видатні успіхи як у теоретичній роботі, так і в експериментальній. Сформулював основні закони статистики для частинок з напівцілим спином (1925).

В 1927 р. Фермі був обраний професором кафедри теоретичної фізики Римського університету. В 1936 р. Італія уклала союз із нацистською Німеччиною. Після прийняття у вересні 1938 р. італійським урядом антисемітських цивільних законів, Фермі і його дружина, єврейка за національністю, вирішили емігрувати з Італії.

В 1938 р. Фермі було присуджено Нобелівську премію з фізики «за докази існування нових радіоактивних елементів, отриманих при опроміненні нейтронами, і пов'язане із цим відкриття ядерних реакцій».

Одержання Нобелівської премії Фермі використав для вирішення проблеми своєї еміграції. Виїхавши до Стокгольму разом із родиною, Фермі не повернувся до Італії, де в умовах фашистської диктатури спокійно жити було неможливо, а вирушив до США. Цікаво відзначити, що в США бюрократичні вимоги не обходять нікого. Після прибуття до Сполучених Штатів, Фермі, точно так само як і всім емігрантам, довелося пройти тест на перевірку розумових здібностей. Нобелівському лауреату запропонували заради цієї перевірки розв'язати таке завдання: скласти 15 і 27, а також розділити 29 на 2.

Фермі є одним із творців американської атомної бомби. З 1941 р. брав участь у реалізації абсолютно секретного військового «Манхеттенського проекту», хоча сам Фермі не мав американського громадянства, а з юридичної точки зору був «іноземцем – підданим ворожої держави». В 1942 р. його дослідження були

перенесені до Чикагського університету, де Фермі керував створенням першого в світі ядерного реактора.

Будівництво реактора в Металургійній лабораторії Чиказького університету почалося в жовтні 1942 р. Реактор будувався на площадці для гри у «сквош» під трибунами університетського футбольного стадіону Стег-Філд. Другого грудня 1942 року перший ядерний реактор було запущено і вперше здійснилася керована ланцюгова ядерна реакція.

В 1944 р. Фермі і його родина переїхали в м.Лос-Аламос (штат Нью-Мексико). Фермі було призначено керівником відділу в лабораторії на суворо засекреченій військовій базі, що була розташована поблизу цього містечка. Всіма роботами там керував Роберт Оппенгеймер - майбутній «батько» американської атомної бомби.

16 липня 1945 р. Фермі був присутній при першому вибуху атомної бомби на військовому іспитовому полігоні біля м.Аламогордо (штат Нью-Мексико). І з цього часу на планеті Земля пішов відлік «атомної ери».

Крім Нобелівської премії, Фермі був нагороджений золотою медаллю Маттеуччі Національної академії наук Італії (1926), медаллю Хьюза Лондонського королівського товариства (1943), медаллю «За заслуги» уряду Сполучених Штатів Америки (1946), медаллю Франклінівського інституту (1947).

Невідомо як позначилася на здоров'ї постійна робота з радіоактивними речовинами й пучками високих енергій. Перебуваючи в zenіті слави Фермі помер 28 листопада 1954 р. у себе дома, в Чикаго. Йому було лише 53 роки.

Поль Адріан Моріс Дірак
(Paul Adrien Maurice DIRAC,
1902 – 1984)

Один з найвидатніших
фізиків-теоретиків ХХ століття.
Народився 8 серпня 1902 у м. Брістоль
(Великобританія).

Треба сказати, що на початку ХХ сторіччя електротехніка була однією із самих модних спеціальностей. Не дивно, що в 1918 році шістнадцятирічний Поль Дірак вибрав для навчання електротехнічний факультет Брістольського університету. Через три роки він одержав диплом інженера-електрика.

У 1923 р. став аспірантом Кембриджського університету. Там він захопився квантовими ідеями – найреволюційнішими ідеями фізики того часу – і познайомився з Вернером Гейзенбергом. В той час Гейзенберг закінчував розробку матричного методу квантової механіки. Однак Дірак пішов іншим шляхом і в 1925 р. опублікував свою розробку одного з найважливіших розділів квантової механіки – теорію представлень. Пізніше розвинув оригінальний «метод вторинного квантування», що відкрив шлях до послідовного квантового опису електромагнітного поля.

В 1924 р. Дірак розробив теоретичні основи статистики системи частинок з напівцілим спином (одночасно й незалежно від Енріко Фермі). Безперечно, найголовнішим досягненням Дірака стало створення релятивістської квантової механіки і формулювання рівняння, що зараз носить його ім'я. Відповідну роботу було опубліковано 1 лютого 1928 року.

У 1966 році професор Д.Іваненко попросив його зробити автограф. Дірак, не замислюючись, написав: «Physical laws should have mathematical beauty»²⁴. Зараз цей напис став одним із девізів сучасної фізики.

Член Королівського фізичного товариства з 1930 р. За видатний внесок у створення квантової механіки Дірака разом із Е.Шредінгером у 1933р. було нагороджено Нобелівською премією. Також Дірак був нагороджений Королівською медаллю (Великобританія, 1939) і медаллю Коплі (1952) Лондонського королівського товариства. Його було обрано іноземним членом американської Національної академії наук (1949) і членом Папської академії наук (Рим, 1961).

²⁴ «Фізичні закони повинні мати математичну красу» (англ.).

Помер П.А.М.Дірак 20 жовтня 1984р. у м. Талахасі (США).

Шатьєндра Нат БОЗЕ

(Satyendra Nath BOSE,

1894 - 1974 р.)

Видатний індійський (бенгальський)
фізик. Народився в Калькутті (Західна
Бенгалія, Індія).

В 1915 р. закінчив Президентський коледж у м.Калькутта (зараз - Калькутський університет), де отримав ступінь MSc (магістра наук). У 1924-1925 рр. працював у Парижі в лабораторії М.Склодовської-Кюрі. Докторську дисертацію не захищав. Після повернення до Індії - професор Дакського (1926-1945), Калькутського (1945-1956) університетів. Член Лондонського королівського товариства (1958), мав звання «національний професор Індії» (1958).

Один із творців квантової статистики. В 1924 р. опублікував теоретичну роботу, в якій вивів закон розподілу імовірностей для частинок із цілим спіном (зараз вона зветься «статистикою Бозе-Ейнштейна»). Використовуючи закони статистики та квантової механіки, першим теоретично вивів закон Планка для теплового випромінювання абсолютно чорного тіла в сучасній формі.

Вільно розмовляв декількома мовами. Особисте захоплення – гра на національному струнному музичному інструменті “ersay”, або “dilruba” (бенгальський варіант скрипки).

Помер у м.Калькутта 4 лютого 1974 р. У наш час квантові частинки із цілим спіном прийнято називати «бозонами».

Геніальний фізик ХХ століття.

Альберт ЕЙНШТЕЙН,

(Albert EINSTEIN, 1879 - 1955)

Народився в м. Ульм (Німеччина), в 1893р. переїхав до Швейцарії, де закінчив Цюрихський політехнічний інститут (1900). У 1902-1908 рр. - експерт у патентному бюро м. Берн (Швейцарія), у 1909-1911 рр. - професор Цюрихського Політехнічного інституту, з 1914 р. професор Берлінського університету, пізніше (1925-1933) - директор Інституту фізики імені кайзера Вільгельма (м.Берлін). У зв'язку з переслідуванням євреїв у фашистській Німеччині прийняв рішення про еміграцію і в 1933 р. переїхав до США, де отримав запрошення працювати у Принстонському інституті перспективних досліджень.

У 1905 р. розробив «спеціальну теорію відносності» й сформулював закон взаємозв'язку між масою та енергією (знаменита формула $E = mc^2$). Узагальнюючи гіпотезу М.Планка, ввів уявлення про квантову природу електромагнітного випромінювання (1905). При цьому світло розглядалося як потік квазічастинок – фотонів. Квантові уявлення про природу електромагнітного випромінювання дозволили А. Ейнштейну сформулювати закони фотоелектру (1907) і основні закони фотохімії (1912). За ці роботи його нагороджено Нобелівською премією (1922).

Основні досягнення в області статистичної фізики: вперше розвив молекулярно-статистичну теорію броунівського руху (1905), сформулював закони квантової статистики для частинок з цілим спіном (статистика Бозе-Ейнштейна, 1924).

В 1916 р. створив «загальну теорію відносності». Сформулював систему основних рівнянь, що описують поле тяжіння («рівняння Ейнштейна»). Виходячи з цієї теорії запропонував нову модель Всесвіту (1917), відповідно до якої наш світ є замкнутим на себе тривимірним утворенням, що має тільки внутрішню еволюцію.

Помер 18 квітня 1955 р. у м.Принстон, штат Нью-Джерсі, США.

Джеймс Клерк МАКСВЕЛЛ, (James Clerk MAXWELL, 1831–1879),

видатний англійський фізик.

Народився 13 червня 1831 р. в Единбурзі у родині знатного шотландського дворянина з роду Клерків.

Навчався спочатку в Единбурзькому (1847–1850), потім у Кембриджському (1850–1854) університетах. З 1860 року очолював кафедру фізики і астрономії в Королівському коледжі Лондонського університету. Організував нову науково-дослідну лабораторію (відкрилася 16 червня 1874 р.), що на честь Генрі Кавендиша була названа «Кавендишською лабораторією».

Однією з перших робіт Максвелла стала його «кінетична теорія газу». В 1859 р. учений виступив на засіданні Британської асоціації з доповіддю, в якій обґрунтував закон розподілу молекул за швидкостями.

Історія доведення цього закону досить нестандартна – його перший недосконалий варіант Максвелл вивів ще будучи студентом під час вступного іспиту в аспірантуру. Професором, хто приймав іспит, був видатний фізик Д.Стокс. Звичайно, він формулював для вступників декілька задач, серед яких були і такі, розв'язки яких були ще невідомі. Одна з них: «З якими швидкостями рухаються молекули газу при певній температурі?»

Потрібно нагадати, що на той час ряд фахівців (наприклад, Д.Бернуллі) вважали, що всі молекули при сталій температурі повинні мати приблизно однакові швидкості, але послідовної теорії не було розроблено.

На подив Стокса студент вирішив цю задачу зовсім нетрадиційним методом. Надалі ця задача не була забута. Але потрібні були ще роки напруженої праці, в результаті чого було знайдено рішення, яке зараз називається «максвелівським розподілом» (1859).

У межах своєї теорії газу Максвелл зміг пояснити закон Авогадро, дифузію, теплопровідність. Розвинув методологію свого попередника, Р.Клаузуса, який ввів поняття «середньої довжини вільного пробігу» для частинок. У 1867 р. обґрунтував статистичну природу другого початку термодинаміки. Ввів до обговорення ідею «демона Максвелла», що пізніше була піддана критиці.

В 1860-1865 рр. Максвелл розробив теорію електромагнітного поля, основи якої сформулював у вигляді системи рівнянь («рівняння Максвелла»), що описують основні закономірності всіх електромагнітних явищ.

У жовтні 1861р. Максвелл повідомив Фарадея про своє чергове відкриття: світло – це електромагнітне збурення, що поширюється в непровідному середовищі (тобто світло – це різновид електромагнітних хвиль). Цей завершальний етап досліджень викладено в роботі Максвелла «*Динамічна теорія електромагнітного поля*» (*Treatise on Electricity and Magnetism*, 1864), а підсумком його робіт з електродинаміки став знаменитий «*Трактат про електрику і магнетизм*» (1873) (у двох томах).

Наприкінці 70-тих років XIX сторіччя Максвелл займався підготовкою до видання рукописної спадщини маловідомого до тієї пори вченого XVIII століття Генрі Кавендиша²⁵. Книга вийшла друком у жовтні 1879 р. з назвою "Статті по електриці високоповажного Генрі Кавендиша". Це було відкриття імені Кавендиша для широкої публіки та остання книга Максвелла, випущена за його життя.

Помер Максвелл у Кембриджі 5 листопада 1879 р. від тяжкої хвороби. Йому було лише 48 років.

²⁵ Генрі Кавендиш (1731-1810) – багатий англійський дворянин, що займався науками (алхімією, фізикою) для власного задоволення і майже нічого не публікував. Відрізнявся поєднанням геніальних здібностей із дуже дивною поведінкою (для людей його кола).

Гл.3. Основні характеристики термодинамічних систем

§ 3-1. Перший закон термодинаміки.

Окремі частини макроскопічних систем можуть взаємодіяти між собою і обмінюватись при цьому енергією. Одним з прикладів є виконання макроскопічної роботи однієї підсистеми над іншою. Орієнтуючись на знайомі застосування (наприклад, двигун типу, що застосовувався раніш у паровозах), але узагальнюючи їх до рівня теоретичних абстракцій, розглянемо систему, яку зображено на Рис.3.1. Результатом зсуву поршня є те, що ми називаємо роботою. При цьому змінюються так звані механічні параметри системи. Наприклад, у випадку, що показано на Рис.3-1, змінюються об'єм і тиск.

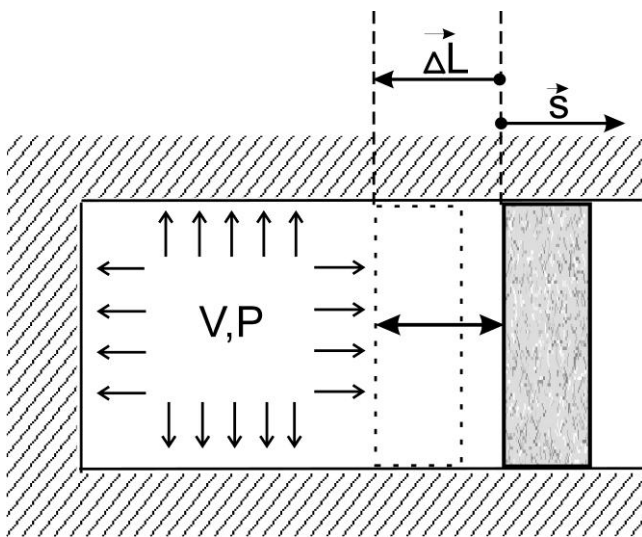


Рис.3-1. Робота в замкненій системі (ΔL -зміщення поршня) .

Введемо означення:

Механічними параметрами називаються такі, що можуть бути виміряні найпростішими механічними інструментами – лінійкою, манометром і т.ін.

Роботою називається передача енергії, що пов'язана лише зі зміною механічних параметрів системи²⁶.

Зауважимо, що для здійснення макроскопічної роботи необхідна впорядкована (зкорельована) дія багатьох частинок (див. ілюстрацію на Рис.3-2а). Інакше кажучи, ці частинки повинні діяти на поршень в одному напрямку.

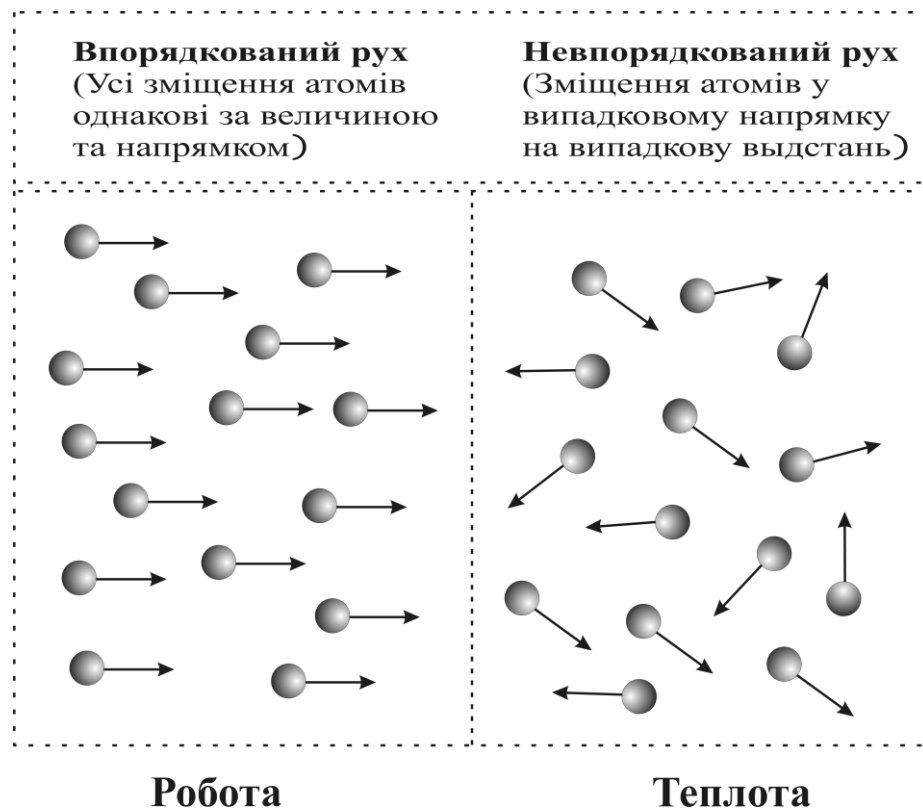


Рис.3-2 Рух атомів: робота та теплота

Можливий і інший тип взаємодії, при якому обмін енергією між підсистемами A_1 і A_2 виникає на молекулярному рівні. Нехай, наприклад, поршень B жорстко закріплений на місці (щоб перешкодити виконанню роботи). Проте в цьому випадку атоми газу A_1 можуть співударятися з поршнем, передаючи його атомам додаткову енергію. Після таких зіткнень атоми поверхні поршня починають

²⁶ Робота, що пов'язана із електромагнітними явищами, тут не розглядається.

коливатися з більшою амплітудою, ніж до початку взаємодії з атомами газу. Потім поверхневі атоми передають свою енергію більш глибоко розташованим атомам і т.д., поки не розгойдаються атоми протилежного боку поршня. При взаємодії з атомами іншого газу A_2 коливальна енергія частинок поршня перетворюється на кінетичну енергію атомів цього газу, тобто газ A_2 нагрівається (Рис.3-3). Зауважимо, що при цьому всі атоми кожного з газів можуть рухатися абсолютно незалежно (тобто незкорельовано).

Звичайно використовується наступне означення:

Теплотою називається енергія, що передається між макросистемами на мікроскопічному рівні і не пов'язана з виконанням макроскопічної роботи (тобто механічні параметри системи при цьому не змінюються).

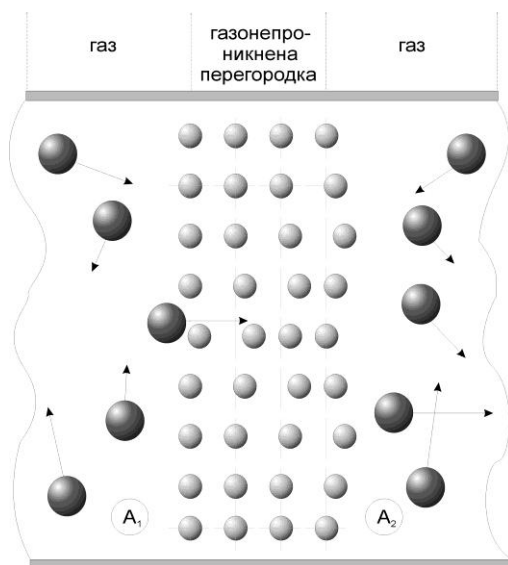


Рис. 3-3. Передача енергії між підсистемами A_1 і A_2 на молекулярному рівні (теплообмін). Довжина стрілок пропорційна величині швидкості частинок.

Крім наведених вище означень можна запропонувати ще одну класифікацію, засновану на врахуванні різниці характеру руху частинок, а саме:

Робота (макроскопічна) – передача енергії, що пов'язана зі зкорельованим (упорядкованим) рухом різних атомів.

Теплота – передача енергії, що зв'язана з незкорельованим (неупорядкованим) рухом різних атомів.

Зауважимо, що для мікроскопічних систем ці означення використовувати не можна. Справа в тому, що самі поняття: «впорядкований», «зкорельований» в статистичному розумінні можна використовувати лише для великих систем. Наприклад, для одного атома поділ його енергії на «теплоту» і «роботу» є недоцільним.

Розглянемо ємність об'єму V , яка заповнена ідеальним класичним газом (ІКГ). Останній складається з молекул масою m_n , що знаходяться в потенційному полі U . Об'єм цього газу може змінюватися внаслідок переміщення поршня на невелику відстань Δl . При цьому загальний об'єм стає функцією часу $V = V(t)$ і змінюється від $V_0 = V(t = 0)$ до $V(t \rightarrow \infty) = V_0 + \Delta V$, ($|\Delta V| \ll V_0$). Вважаємо, що таке переміщення буде здійснюватись у квазірівноважному режимі (тобто дуже повільно).

Маючи на увазі, що в подальшому доведеться робити усереднення і припускаючи, що потенційна енергія U залежить від координат досить плавно, розіб'ємо весь об'єм V на фізично нескінченно малі об'єми (ФНМО) δV , кожен з яких включає в себе достатньо велику кількість молекул $\delta N \gg 1$.

Усі молекули в об'ємі V пронумеруємо індексом n , де $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Кількість частинок вважається значною, тобто $N \gg 1$. Внаслідок розширення об'єму від початкового значення V_0 до кінцевого значення $V_0 + \Delta V$, енергія системи в процесі розширення змінюється: $E(t = 0) \neq E(t \rightarrow \infty)$.

В загальному випадку енергія $E = \sum_n E_n$ складається з двох частин – кінетичної і потенціальної: $E = T + U$. Розглядаючи замість ємності потенційну яму $U(\vec{r})$ і нехтуючи взаємодією між частинками газу (тобто обмежуючись розглядом ідеального класичного газу), можна записати для частинок в змінному об'ємі $V(t)$:

$$E(\{\vec{r}_n, \vec{v}_n, t\}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N m_n v_n^2 + \sum_{n=1}^N U(\vec{r}_n), \quad (n \in V(t)). \quad (1)$$

Координати і швидкості, що фігурують в (1), беруться в один і той же момент часу t .

Внаслідок зовнішнього впливу (наприклад дія зовнішньої сили) енергія (1) може зазнавати змін. Позначимо ΔE зміну загальної енергії і будемо вважати, що $|\Delta E| \ll E$. Для того, щоб поділити рух частинок на зкорельований і незкорельований, не можна обмежитись розглядом стану системи в один момент часу t , а потрібно розглянути зміну станів системи між моментами часу t і $t + \Delta t$. В загальному випадку

$$\Delta E = \sum_n^{\Delta N} m_n (\vec{v}_n \cdot \Delta \vec{v}_n) + \sum_i \sum_n^{\Delta N} \left(\frac{\partial U(\vec{r}_n)}{\partial r_{ni}} \right) \Delta r_{ni} \quad (2)$$

(індекс i нумерує координати). Надалі будемо подавати всі змінні у такому вигляді:

$$\vec{r}_n(t) = \vec{r}^0(t) + \vec{r}_n^C(t), \quad \vec{v}_n(t) = \vec{v}^0(t) + \vec{v}_n^C(t), \quad (n \in V(\vec{r}^0)), \quad (3)$$

де $\vec{r}^0(t) \equiv \langle \vec{r}_n(t) \rangle$ – середній вектор координат всіх частинок в об'ємі V в момент часу t (зрозуміло, що для всіх частинок він однаковий і співпадає з центром об'єму V в момент часу t), а $\vec{v}^0(t) \equiv \langle \vec{v}_n(t) \rangle$ – середня швидкість частинок (для простоти всі частинки вважаються однаковими).

Якщо розглядаються квазірівноважні процеси, то всі макроскопічні переміщення (наприклад, зсув поршня) відбуваються настільки повільно, що можна вважати $\vec{v}^0 = 0$ (інакше через достатньо великий час всі частинки згуртуються з одного боку циліндра). Враховуючи останнє і виконуючи в (2) усереднення за ансамблем, одержуємо:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_n m_n \langle (\vec{v}_n^c \cdot \Delta \vec{v}_n^c) \rangle + \sum_i \left\langle \sum_n \left(\frac{\partial U(\vec{r}_n)}{\partial r_{ni}} \right) \right\rangle \cdot \Delta r_i^0 + \sum_i \sum_n \left\langle \left(\frac{\partial U(\vec{r}_n)}{\partial r_{ni}} \right) \Delta r_{ni}^c \right\rangle. \quad (4)$$

(враховується, що Δr_i^0 не залежить від "n"). Якщо потенційна енергія U залежить від координат досить плавно, то можна розбити весь об'єм V на фізично нескінченно малі об'ємчики (ФНМО) δV , кожен з яких включає в себе достатньо велику кількість молекул $\delta N \gg 1$. При цьому усереднення можна робити по кожному ФНМО окремо, а середнє по всьому об'єму V буде дорівнювати сумі середніх по всіх ФНМО. Якщо окремий об'ємчик $\delta V(p)$ з центром в точці $\vec{r}(p)$ достатньо малий, то всередині його можна покладати

$$\frac{\partial U}{\partial r_{ni}} \approx \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right) \Big|_{r_i^0(p)}, \quad (n \in \delta V(p)), \quad (5)$$

тобто похідна не залежить від номера частинки n , але залежить від номера комірки ФНМО "p" (і, відповідно, координат комірки "p"). Останній доданок в (4) можна перетворити таким чином:

$$\sum_n \left\langle \left(\frac{\partial U(\vec{r}_n)}{\partial r_{ni}} \right) \Delta r_{ni}^c \right\rangle = \sum_p \left(\frac{\partial U(\vec{r}_n)}{\partial r_i} \right) \Big|_{\vec{r}(p)} \cdot \langle \Delta r_i^c(p) \rangle, \quad (6)$$

де підсумовування ведеться вже не по окремих частинках, а по різних ФНМО "p". Символ $\langle \dots \rangle$ тут означає статистичне усереднення по всіх частинках, що потрапляють в комірку ФНМО номер "p".

Зрозуміло, що в межах певного ФНМО зміна середньої координати незкорельованої частини руху $\langle \Delta \vec{r}^C(p) \rangle = 0$. Тому третій доданок в (4) не дає внеску у зміну середньої енергії. Так як середнє зміщення $\Delta \vec{r}^0$, що фігурує в другому доданку (4), не залежить від n , то його можна винести як спільний множник.

Розглянемо більш докладно другий доданок в (4). Враховуючи плавність зміни потенціалу $U(\vec{r})$, можна записати:

$$\sum_i \left\{ \sum_p \left\langle \frac{\partial U(\vec{r}_n)}{\partial \vec{r}_{ni}} \right\rangle \right\} \cdot \Delta \vec{r}_i^0 = N(\vec{r}^0) \cdot \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_0 \cdot \Delta r_i^0 \right\} = -(\vec{F}(\vec{r}^0) \cdot \Delta \vec{r}^0). \quad (7)$$

Тут $\vec{F} = -(\partial U / \partial \vec{r})_0$ – середня сила²⁷, яка діє на газ з боку бар'єру $U(\vec{r})$, N – кількість частинок. У результаті зміна енергії в (квазі)рівноважному процесі виявляється такою, що складається з двох частин:

$$\Delta E = \sum_n m_n \langle (\vec{v}_n^C \cdot \Delta \vec{v}_n^C) \rangle - (\vec{F}(\vec{r}^0) \cdot \Delta \vec{r}^0). \quad (8)$$

Враховуючи (8) і означення, що введені вище, робимо наступний висновок: зміна загальної енергії системи складається з двох частин:

- **зкорельованої** (тобто пропорційної $\Delta \vec{r}^0$), яка, за вище введеним означенням, називається роботою ΔW , і
- **незкорельованої** (що містить $\Delta \vec{v}_n^C$), яка називається теплотою ΔQ .

Останнє твердження математично записується у вигляді формули:

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q, \quad (9)$$

де

²⁷ Надалі в цьому доданку кутові дужки $\langle \dots \rangle$ писати не будемо.

$$\Delta W = -(\vec{F} \cdot \Delta \vec{r}^0), \quad (10)$$

$$\Delta Q = \sum_n m_n \langle (\vec{v}_n^C \cdot \Delta \vec{v}_n^C) \rangle. \quad (11)$$

Тут \vec{F} - це сила, що діє з боку потенціалу U на всю сукупність частинок, які належать до об'єму V .

Зрозуміло, що для різних частинок $n \neq m$ швидкості \vec{v}_n^C, \vec{v}_m^C є незкорельованими. Проте величина зміни швидкості $\Delta \vec{v}_n^C$ може залежати від її власної початкової швидкості \vec{v}_n^C (тобто є кореляція). Саме це призводить до того, що $\Delta Q \neq 0$.

Рівність (9) називається «*перший закон термодинаміки*». Ми довели його на прикладі ідеального класичного газу. Але можна показати, що цей закон є універсальним і справедливим для усіх макроскопічних систем.

Зауважимо, що перший закон термодинаміки склався історично і відбиває різні експериментальні методи вимірювання роботи і теплоти. Останнє пов'язано з тим, що не існує практичного обладнання для вимірювання повної енергії системи, розташованої в термостаті. Власно, припускається, що універсальні вимірювачі макроскопічної енергії не можна винайти, бо такою є природа речей. Проте, є вимірювачі (механічної) роботи і теплоти окремо. Зрозуміло, що перший закон термодинаміки можна застосовувати на масштабах не менших ніж фізично нескінченно малий об'єм. Наприклад, для окремого атома не можна визначити різницю між «енергією» та «теплом».

Наприкінці ще раз підкреслимо: Те, що ми звикли називати «теплом» є макроскопічним проявом квантових ефектів. Тепловий рух частинок має імовірнісний характер, при ненульових температурах зупинити його неможливо, як не можна зупинити електрон атома водню. Причиною того, що теплові явища відносяться до категорії класичної фізики, є відсутність сталої Планка в деяких формулах, які є дуже важливими з практичної точки зору. Але, як буде показано

далі на прикладі ідеального класичного газу, ентропія (а вона пов'язана із теплом) насправді визначається формулами, в яких (подекуди в замаскованому вигляді) фігурує стала Планка як явне свідцтво квантової природи теплового руху.

§ 3-2. Робота і теплота.

В попередньому параграфі було зроблено висновок: при розгляді термодинамічних процесів енергія може бути поділена на дві форми – роботу та теплоту. При застосуванні позначень кінцевих різниць можна записати:

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q . \quad (1)$$

З іншого боку, середню енергію системи можна записати в стандартному вигляді:

$$\langle E \rangle = \sum_n w_n E_n , \quad (2)$$

де w_n – імовірність знаходження системи в стані “ n ” з енергією E_n . Зміна стану можлива, по перше, внаслідок зміни зовнішніх параметрів, що впливають на енергетичний спектр, а по-друге – внаслідок зміни розподілу ймовірностей²⁸:

$$\Delta E = \sum_n E_n \Delta w_n + \sum_n w_n \Delta E_n . \quad (3)$$

Як бачимо, в (3) фігурують дві суми. З іншого боку, в (1) також є дві складові. Можна припустити, що між ними має бути відповідність. Проте виникає питання: який з цих членів треба віднести до “роботи”, а який – до “теплоти”? Необхідні ознаки можна знайти з розгляду простого прикладу – сукупності невзаємодіючих частинок в нескінченно глибокій потенційній ямі шириною a .

Розглянемо одну з таких частинок (см. Рис.3-3). З квантової механіки відомо, що частинка масою m , вкинута в нескінченно глибоку яму, може знаходитись на енергетичних рівнях

²⁸ Для імовірності тут застосовується позначення w_n , а літеру P буде резервовано для позначення тиску.

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \cdot \frac{n^2}{a^2} \quad . \quad (4)$$

Якщо зовнішній тиск зменшує ширину потенційної ями на Δa (теж саме стосується всіх інших частинок), то в лінійному (за малим параметром $|\Delta a/a| \ll 1$) наближенні енергетичні рівні зміщуються на величину

$$\Delta E_n \cong -2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \cdot \frac{n^2}{a^3} \Delta a \quad . \quad (5)$$

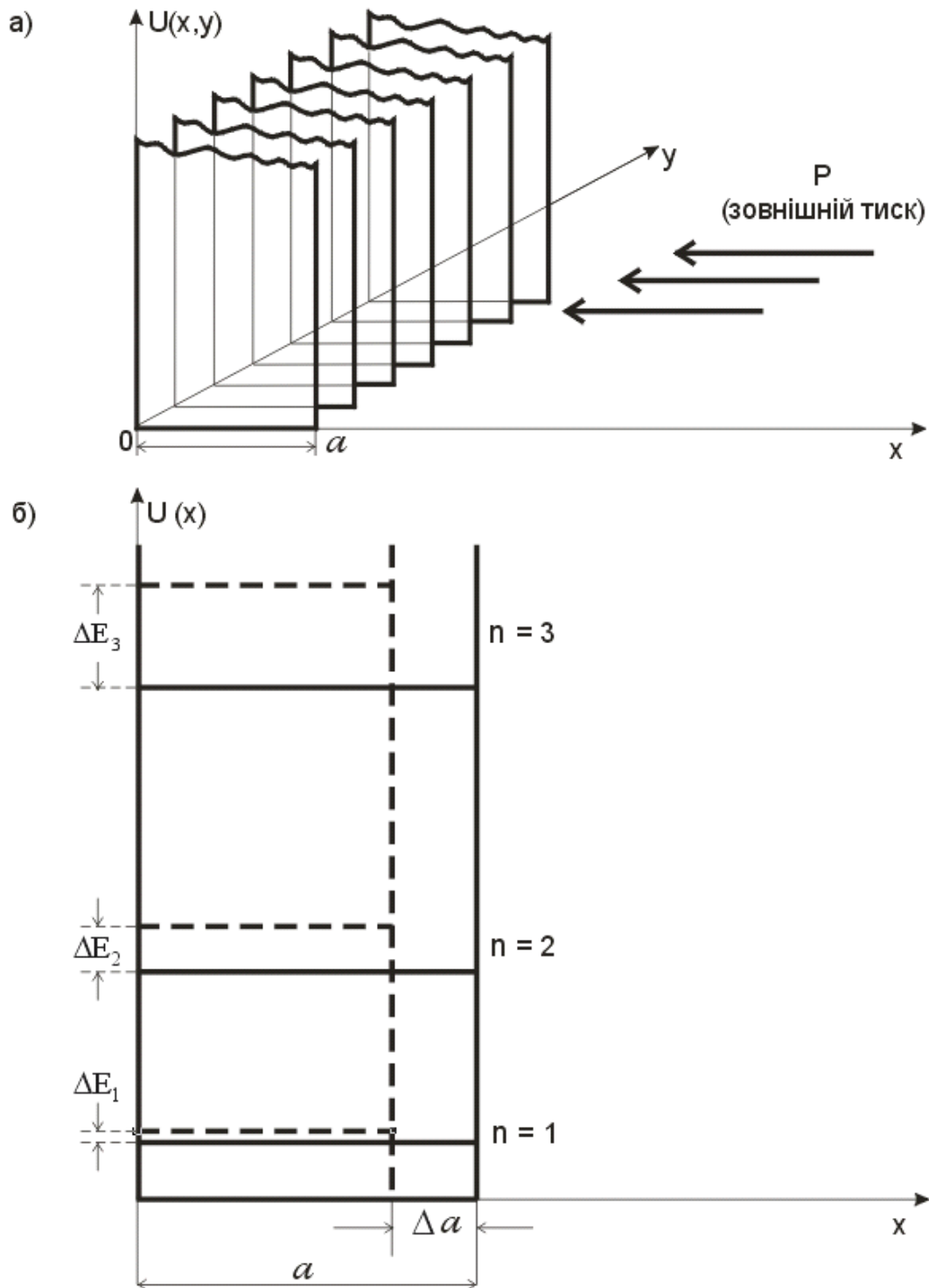


Рис.3-3. Вплив тиску (зміни ширини нескінченно глибокої потенційної ями) на структуру енергетичних рівнів.

Треба зауважити, що при стисканні ями величина $\Delta a < 0$, а положення енергетичних рівнів підвищується, тобто $\Delta E_n > 0$. Згадаємо також, що за означенням, тиск – це зовнішній параметр, а зміна ширини потенційної ями – це геометричний (механічний) параметр. Отже, зміщення енергетичних рівнів має бути пов'язано з роботою.

З іншого боку, в результаті теплової взаємодії (нагрівання, охолодження) температура системи змінюється на величину ΔT . При цьому ймовірності знаходження атомів на різних рівнях змінюються на величину Δw_n , хоча на положення енергетичних рівнів в межах сформульованої задачі температура ніяк не впливає.

Отже, фігуруючий в (3) доданок, що містить ΔE_n , треба ототожнити з роботою, а той, який містить Δw_n – з теплою. Для малих (але кінцевих) змін стану можна записати:

- для роботи: $\Delta W = \sum_n w_n \Delta E_n$,

(6)

- для теплоти: $\Delta Q = \sum_n E_n \Delta w_n$.

(7)

При нескінченно малій зміні початкового стану системи відповідна зміна енергії може бути записана в наступному вигляді (перший початок термодинаміки):

$$dE = dW + dQ \quad , \quad (8)$$

$$dW = \sum_n w_n dE_n \quad , \quad dQ = \sum_n E_n dw_n \quad . \quad (9)$$

Тут символ “перекреслене d ” відбиває ту особливість, що величини dW , dQ не є повними диференціалами. Формально це є наслідком залежності термодинамічних величин від декількох змінних. Дійсно, розглянемо повний диференціал функції двох змінних:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy. \quad (10)$$

Зрозуміло, що жоден з окремих доданків в правій частині (10) не може бути повним диференціалом. В (8,9) імовірності і енергетичні характеристики є незалежними величинами. Тому взяті окремо нескінченно малі величини dW , dQ не є повними диференціалами, а величини $W_2 - W_1, Q_2 - Q_1$ залежать не тільки від станів 1,2 системи, а і від шляху (способу) переходу між початковим і кінцевим станами.

Далі обмежимося розглядом найбільш простих випадків, що можуть бути реалізованими в квазістатистичних процесах.

Квазістатистичні процеси – це зміни стану, які відбуваються настільки повільно, що в будь-який момент часу система знаходиться як завгодно близько до стану рівноваги.

Для визначення величини dW розглянемо заповнений речовиною (газом) об'єм V , який обмежено з одного боку рухомим поршнем (Рис.3-1). Вважається, що вся система в цілому термоізолювана ($dQ = 0$).

Нехай будь-який зовнішній механізм перемістить поршень на величину $d\vec{l}$. Робота, яка виконується при цьому над речовиною¹, дорівнює

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (11)$$

(тут і далі - там, де це не призводить до непорозуміннь – знак “перехрещення” в d будемо опускали). За означенням, сила $\vec{F} = P \cdot \vec{S}$, де \vec{S} – орієнтована площа поршня, P – тиск газу в циліндрі (сила на одиницю поверхні). Враховуючи, що в нашому випадку $d\vec{l} \uparrow \downarrow \vec{S}$, одержуємо $dW = -P \cdot |\vec{S} \cdot d\vec{l}|$, або

¹ Порівняти з другим членом формули (6) § 3-1. Як відомо з механіки $\vec{F} = -\nabla U$, де U – потенційна енергія

$$dW = -P \cdot dV. \quad (12)$$

При цьому, у відповідності з (13), робимо висновки: якщо газ розширюється (тобто $dV > 0$), то $dW = dE < 0$, тобто запас внутрішньої енергії газу зменшується. Якщо ж газ стискається зовнішніми силами (при цьому $dV < 0$), то $dW = dE > 0$ і енергія в газі накопичується (нагадаємо ще раз, що у випадку адиабатичних процесів, який тут розглядається, $dQ = 0$).

Враховуючи **закон Паскаля** (незалежність величини тиску в газі чи рідині від напрямку), можна показати, що вираз (13) справедливий для об'ємів довільної форми і є універсальним.

Фігуруючий в (13) тиск може бути знайдено, якщо відома статистична сума Z . Як було сказано вище, перший доданок (8) ототожнюється з роботою dW (12). Поділивши dW (9) на dV , знаходимо:

$$\sum_i w_i \frac{dE_i}{dV} = \frac{dW}{dV} = -P. \quad (13)$$

Використовуючи (13) і канонічний розподіл Гібса, можна отримати

$$P = -\sum_i w_i \frac{dE_i}{dV} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_0 T}} \frac{dE_i}{dV} = \frac{1}{Z} k_0 T \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_0 T}} \right) \quad (14)$$

(вважаємо, що $E_i = E_i(V)$). Для того, щоб підкреслити, що остання похідна береться при фіксованій температурі, тут і далі будемо писати часткову похідну $\partial/\partial V$. Отже, можна зробити висновок, що тиск в системі

$$P = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (15)$$

виражається через статистичну суму Z (точніше, її похідну за об'ємом). Звернемо увагу, що внаслідок закону Паскаля (визначеного експериментально) тиск залежить лише від величини об'єму і температури, але не залежить від форми

об'єму. Тому результуюча статистична сума Z внаслідок підсумовування по всіх станах повинна втрачати інформацію про конкретний спектр енергій для певної форми об'єму.

§ 3-3. Ентропія термодинамічних систем

В попередньому розділі роботу, яку виконує речовина, було пов'язано із зміною макропараметрів системи. Для того, щоб зробити теж саме з теплотою, необхідно розглянути перенесення невеликої кількості теплоти ΔQ між двома підсистемами в умовах, коли не виконується ніяка робота, тобто $\Delta W = 0$.

Нехай мала підсистема A в початковому стані має середню енергію $\langle E \rangle$. При цьому вона може знаходитись в $\Omega(E)$ доступних станах²⁹. Загалом, ентропія має розглядатися як функція $S = S(E, V, N)$. Але надалі ми будемо розглядати частковий випадок, коли об'єм і кількість частинок у системі є фіксованими величинами. При цьому дифузійний внесок в енергію відсутній, а механічна робота не виконується ($\Delta W = 0$). Тоді $\Delta E = \Delta Q$, тобто зміна енергії пов'язана лише з процесом передачі тепла. Якщо за рахунок теплової взаємодії енергія підсистеми A збільшиться на ΔQ , то при цьому кількість доступних станів зросте до $\Omega(E + \Delta Q)$. Величина ΔQ обирається настільки малою, щоб температура системи при цьому практично не змінювалась, тобто вважається, що завжди виконуються умови:

$$\Delta Q \ll E, \quad \Delta T \ll T. \quad (1)$$

В попередніх розділах (див. §2-1) було введено поняття ентропія системи S . У відповідності із *формулою Больцмана*

$$S = k_0 \ln \Omega. \quad (2)$$

Тут Ω - кількість рівноімовірнісних станів (інакше називається «ступінь вродження, або «кількість доступних станів»). Якщо виконується нерівність (1), то можна розкласти ентропію $S(E + \Delta Q)$ кінцевого стану підсистеми A в ряд Тейлора за малим параметром³⁰:

²⁹ Для спрощення запису символ усереднення $\langle \dots \rangle$ тут і далі будемо опускати.

³⁰ При сталому об'ємі V і кількості частинок N .

$$S(E + \Delta Q) = S(E) + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_0 \Delta Q + \dots \cong S(E) + \frac{\Delta Q}{T} . \quad (3)$$

Обмежуючись тільки лінійним наближенням, неважко знайти, що при цьому зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S = S(E + \Delta Q) - S(E) \cong \frac{\Delta Q}{T} . \quad (4)$$

В (3), (4) було враховано, що, за означенням (див. §2-1), перша похідна від ентропії

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_0 = \frac{1}{T} , \quad (5)$$

в умовах рівноваги визначається *температурою системи* (чи термостату).

Ентропія S , що введена як функція (2) числа доступних станів, є однозначною характеристикою системи, для якої завжди можна скласти повний диференціал dS . Позначаючи нескінченно малий приріст теплоти dQ , одержуємо із (4):

$$dQ = T dS . \quad (6)$$

Зрозуміло, що dQ вже не є повним диференціалом, тому що в цьому випадку температура T може залежати від декількох змінних, наприклад, від ентропії S і однієї з “механічних змінних” $M = \{V, P\}$ (див. §3-5).

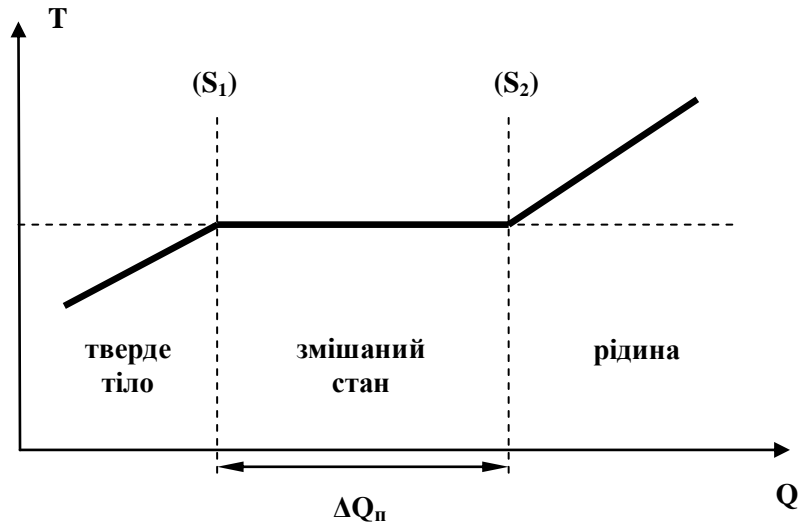


Рис. 3-4. Зміна фазового стану речовини при нагріванні.
 S_1, S_2 – ентропія системи на початку і в кінці процесу

Користуючись формулою (6), можна експериментально визначити зміну ентропії в різних процесах. Розглянемо, наприклад, плавлення речовини. Типову залежність температури T від кількості тепла Q , що передано речовині, показано на Рис. 3-4.

Енергія, що пішла на плавлення $\Delta E_{пл} = \Delta Q_{пл} = Q_2 - Q_1$. Ентропія плавлення в розрахунку на одну частинку:

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta Q_{пл}}{N_0 T_{пл}} = \frac{Q_2 - Q_1}{N_0 T_{пл}} . \quad (7)$$

За означенням

$$\Delta S_{пл} = S_2 - S_1 = k_0 [\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1] = k_0 \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) . \quad (8)$$

Порівнюючи (8) та (7), знаходимо підвищення числа доступних станів Ω_2 у рідкому стані (тобто після плавлення) порівняно з таким у твердому стані (Ω_1):

$$\frac{\Omega_2(\text{рідк.})}{\Omega_1(\text{тверд.})} = \exp\left[\frac{Q_2 - Q_1}{N_0(k_0T_{пл})}\right] > 1. \quad (9)$$

Наприклад, для заліза $T_{пл}(\text{Fe}) \sim 1500^\circ\text{C}$, питома теплота плавлення (в розрахунку на один грам маси) $\Delta q \approx 30 \text{ кал/гр}$, $k_0 = 3,3 \cdot 10^{-24} \frac{\text{кал}}{\text{град}}$, кількість атомів Fe в 1 грамі речовини $n_0 \sim 10^{22} \frac{\text{ат}}{\text{гр}}$. Користуючись (9), неважко отримати:

$$\frac{\Omega_2(\text{рідк.})}{\Omega_1(\text{тверд.})} \approx 2.$$

Звернемо увагу на те, що при плавленні об'єм речовини змінюється звичайно в дуже незначній мірі. Проте кількість доступних станів зростає суттєво (тобто атоми/іони можуть займати значно більшу кількість позицій).

Крім (2) часто використовується ще одне означення ентропії, яке буде розглянуте нижче. Відповідно до (6), (9) § 3-1

$$dQ = \sum_n E_n dw_n = T dS. \quad (10)$$

Формула (10) пов'язує ентропію з величинами, які можуть бути фізично виміряні, і таким чином вирішує проблему фізичного сенсу ентропії.

Для системи, що знаходиться в стані (квазі)рівноваги, можна використовувати канонічний розподіл Гібса

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_0T}\right), \quad Z = \sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{k_0T}\right) \quad (11)$$

(n, m – це повні набори квантових чисел). Виразимо E_n в (11) через w_n . Для цього спочатку знайдемо логарифм імовірності:

$$\ln w_n = \ln\left(\frac{1}{Z}\right) + \ln\left(\exp\left(-\frac{E_n}{k_0T}\right)\right) = -\ln Z - \frac{E_n}{k_0T}. \quad (12-a)$$

З останнього виразу неважко одержати:

$$E_n = -k_0T \cdot (\ln Z + \ln w_n). \quad (12-b)$$

Підставляючи (12) в (10), знаходимо:

$$T dS = -k_0 T \left[\sum_n \ln w_n dw_n + (\ln Z) \left(\sum_n dw_n \right) \right]. \quad (13)$$

Останній доданок з правого боку (13) дорівнює нулю. Дійсно, з умови нормування $\sum_m w_n = 1$ випливає:

$$\sum_n dw_n = d \left(\sum_n w_n \right) = 0. \quad (14)$$

Зауважимо, що із (14) неважко дійти висновку, що не всі ймовірності w_n змінюються незалежно. Наприклад, можна виділити основний стан, зміна якого

$$dw_0 = - \sum_{n \neq 0} dw_n \quad (15)$$

визначається зміною всіх інших станів.

Далі формально розглянемо наступний вираз:

$$d \left(\sum_n w_n \ln w_n \right) = \sum_n \ln w_n dw_n + \underbrace{\sum_n w_n \frac{1}{w_n} dw_n}_{=0} = \sum_n \ln w_n dw_n. \quad (16)$$

Підставляючи (16) в (13), скорочуючи на T і прирівнюючи вирази під знаками диференціалів, одержуємо:

$$S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n + S_0. \quad (17)$$

Величину константи S_0 може бути знайдено з таких міркувань. При $T \neq 0$ всі рівні енергії в інтервалі $\Delta E \sim k_0 T$ є доступними. При цьому ми повинні враховувати виродження, оскільки за означенням $\Omega(E)$ – це кількість доступних станів при енергії підсистеми E . Якщо ж $T \rightarrow 0$, то теплове “розмиття” рівнів зникає. Взагалі при зменшенні температури ширини рівнів також зменшуються і стає можливим спостереження ефекту зняття виродження за рахунок різних (навіть дуже слабких) взаємодій.

Як показали окремі експериментальні дослідження, основний стан системи при дуже малих температурах є невідродженим³¹. Ці спостереження теоретично узагальнюються на всі можливі випадки і формулюється у вигляді постулату:

При температурі абсолютного нуля основний стан всіх фізичних систем є невідродженим,

тобто

$$\Omega(T=0)=1 .$$

З цієї гіпотези і означення (2) випливає, що **в основному стані ентропія довільної системи дорівнює нулю**³²:

$$S(T=0)=0 . \quad (19)$$

Останнє твердження можна розглядати як один з варіантів формулювання **третього початку термодинаміки** (теорема Нернста, 1905 р.).

Отже, якщо при $T \rightarrow 0$ система знаходиться тільки в основному стані, то

$$w_0(T=0)=1, \quad w_{n \neq 0}(T=0)=0 . \quad (20)$$

При цьому, як наслідок (17, 20), одержуємо:

$$S = -k_0 \cdot 1 \cdot \ln 1 + S_0 = 0 . \quad (21)$$

Звідси безпосередньо випливає, що константа $S_0 = 0$. Отже, можна записати остаточно :

$$S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n . \quad (22)$$

Знайдене таким чином співвідношення (22) називається **формулою ентропії за Гіббсом**.

³¹ Наприклад, ефект Яна-Теллера.

³² Строго кажучи, це стосується лише однокомпонентних та упорядкованих багатоконпонентних упорядкованих систем, розглядом яких в подальшому обмежимося.

Покажемо тепер, що ентропія (як і інші термодинамічні величини) також може бути виражена через статистичну суму. Дійсно, підставляючи $\ln w_n$ (12-а) в (22), одержуємо:

$$S = k_0 \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T}. \quad (23)$$

Використовуючи доведене раніш (§2-4) співвідношення

$$\langle E \rangle = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

неважко одержати з (23) :

$$S = k_0 \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)_V. \quad (24)$$

Нагадаємо, що будь-яка середня величина визначається через імовірність стандартним чином: $\langle X \rangle = \sum_n w_n X_n$. Тому середнє значення ентропії можна подати у вигляді:

$$S = \langle S \rangle = \sum_n w_n S_n. \quad (25)$$

Порівнюючи (22, 23, 25) неважко дійти до висновку, що роль ентропії n -того стану грає функція

$$S_n = -k_0 \cdot \ln w_n = k_0 \ln Z + \frac{E_n}{T}. \quad (26)$$

На завершення цього розділу розглянемо *замкнену систему*, що має Ω_0 доступних станів. У стані рівноваги всі доступні стани рівноймовірні, а

$$w_n = \frac{1}{\Omega_0}, \quad (n=1,2,\dots,\Omega_0). \quad (27)$$

Підставляючи (27) в (22), знаходимо:

$$S = -k_0 \sum_n \frac{1}{\Omega_0} \cdot \ln \frac{1}{\Omega_0} = k_0 \ln \Omega_0. \quad (28)$$

Як бачимо, одержаний для замкненої системи результат (28) повністю співпадає з основним визначенням ентропії (2) за Больцманом.

На закінчення нагадаємо, що термін «ентропія» ввів Рудольф Клаузіус (1865), взявши за основу грецький вираз *εντροπη* («перетворення»).

§3-4. Ентропія та інформація.

Вище використовувалось два означення ентропії

- *формула Больцмана:*

$$S = k_0 \ln \Omega, \quad (1-a)$$

- *формула Гіббса*³³:

$$S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n. \quad (1-b)$$

Нагадаємо, що тут Ω – кількість доступних (рівноймовірних) станів, а w_n – імовірність стану n серед всіх інших станів. Окрім зв'язку із теплотою дати фізичну інтерпретацію ентропії досить важко. Проте, як буде показано нижче, ентропія може бути пов'язана з інформацією.

Введемо означення:

- **Бінарна інформація**³⁴ - це повідомлення типу «так»-«ні» (або «0»-«1», "+" / "-" і т.д.).
- **Одиниця бінарної інформації** (тобто одна відповідь «так/ні») називається **біт**.
- **Кількість бінарної інформації** вимірюється середньою кількістю спроб «так»-«ні» для пошуку невідомого (вимірюється в бітах).
- **Байт** – це послідовність з 8 бітів.

Заради спрощення промодельюємо доступні стани системи набором N однакових лунок, де знаходиться одна кулька. Імовірність знайти цю частинку в

³³ Для того, щоб підкреслити значення ідейного впливу деякі автори використовують назву «формула Больцмана-Гіббса», хоча сам Больцман таку формулу не писав.

³⁴ В теорії інформації використовується термін «бінарне кодування».

одній з лунок дорівнює $w_n = 1/N$, тобто **однакова для всіх лунок**. Для такої задачі обидва означення (1) призводять до результату:

$$S = k_0 \ln N . \quad (2)$$

Поставимо питання: “Скільки (в середньому) елементарних дослідів $\langle I(N) \rangle$ треба зробити, щоб, маючи тільки відповіді типу “так–ні”, знайти кульку, заховану в одній з N лунок?” Свого часу було запропоновано таке наближення для середньої кількості запитів в рамках поставленої задачі - **формула Хартлі**³⁵:

$$I_H(N) = \log_2 N . \quad (3)$$

Зрозуміло, що визначена таким чином інформація пропорційна ентропії, або більш точно:

$$S = k_0 \ln 2 \cdot I_H . \quad (4)$$

Для обговорення методики пошуку розглянемо систему з восьми лунок, де заховано одну кульку. Звичайно, можна одразу вгадати в якій лунці є кулька, але імовірність цієї події $w_1 = 1/8$. В самому найгіршому випадку потрібно зробити 8 запитів (коли послідовно розглядаються всі лунки). Оптимальним є інший підхід: розбивати систему на дві рівні частини і питати про наявність кульки в одній з цих частин³⁶(див. Рис. 3-5).

³⁵ R.V.Hartley, (1928).

³⁶ В теорії інформації розроблено і більш швидкі алгоритми пошуку (наприклад, алгоритм Хафмена). Але для нашої задачі скористатися ними неможливо.

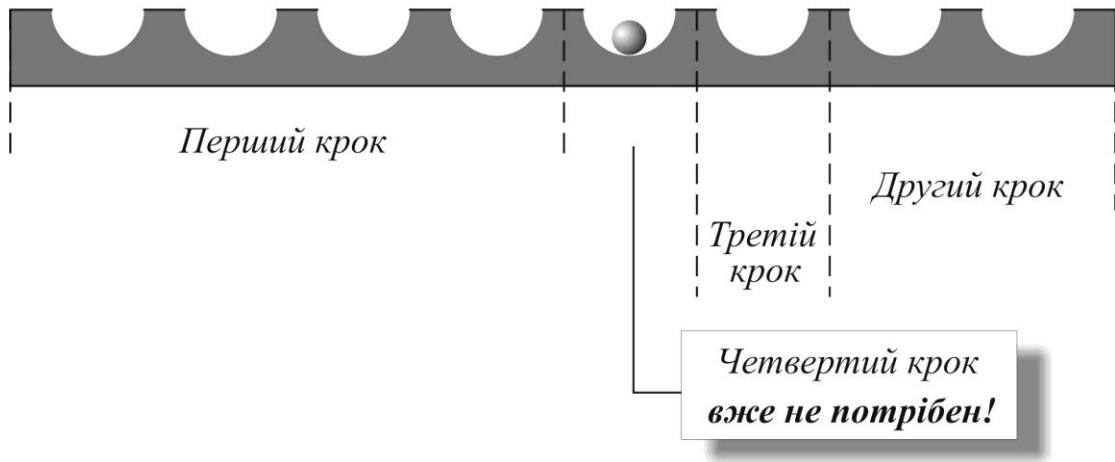


Рис.3-5. Пошук частинки в системі еквівалентних лунок.

Тобто послідовність дій така. Розбиваємо систему на дві рівні частини $4+4=8$ і задаємо перше питання («так-ні») відносно наявності кульки в довільній половині. Другий раз розбиваємо 4 лунки на дві частини $2+2=4$ і задаємо друге питання («так-ні»). Залишається тільки дві лунки, серед яких треба знайти кульку. Для цього потрібно задати ще одне питання («так-ні»). Таким чином в даному прикладі необхідна кількість питань $\langle I(8) \rangle = 1+1+1 = 3$. Звернемо увагу, що $\log_2 8 = 3$.

У випадку, коли кількість лунок не дорівнює 2^m (m -ціле число), рахунок стає більш складним. Тоді треба ділити лунки на дві нерівні частини і визначати імовірність знаходження кульки пропорційно довжині кожної частини. Наприклад, маючи одну частинку, що захована серед 3 лунок, треба зробити пошук багато разів (щоб можна було визначити середнє значення) і кожного разу визначати необхідну кількість запитів, яка веде до знаходження кульки. В результаті отримуємо

$$\langle I(3) \rangle = \frac{5}{3} = 1,666.$$

З другого боку: за означенням інформації по Хартлі (3) маємо

$$I_H = \log_2 3 = 1,585 < \langle I(3) \rangle ,$$

тобто достатньо близьке значення.

Побудуємо графік залежності середньої кількості запитів $\langle I(N) \rangle$ як функцію N і порівняємо його із означенням Хартлі (3). Для спрощення розрахунків доцільно застосовувати такі співвідношення:

$$\langle I(2N) \rangle = 1 + \langle I(N) \rangle, \quad (5)$$

$$\langle I(2N+1) \rangle = 1 + \frac{(N+1)\langle I(N+1) \rangle + N \cdot \langle I(N) \rangle}{2N+1}. \quad (6)$$

Як бачимо з с. 3-6, обидві криві $\langle I(N) \rangle$ та $I_H(N)$ проходять близько одна від одної, а в деяких точках (при $N=2^m$) точно співпадають. Більше того, в граничному випадку великих N обидва означення $\langle I(N) \rangle$ та $I_H(N)$ також співпадають:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\langle I(N) \rangle}{I_H(N)} \right] = 1. \quad (7)$$

Дійсно, при $N \gg 1$ обидва рівняння (5), (6) еквівалентні такому:

$$f(2x) \cong f(x) + 1. \quad (8)$$

Прямою підстановкою можна перевірити, що рішенням (8) є функція

$$f(x) = \log_2 x. \quad (9)$$

Використовуючи (3), (9) і проводячи перепозначення $x \rightarrow N$, $f(x) \rightarrow \langle I(N) \rangle$ можна перевірити справедливність граничного співвідношення (7).

Зважаючи на ту обставину, що задачі теорії інформації звичайно стосуються великої кількості елементів³⁷ ($N \gg 1$) і простоту означення інформації по Хартлі (3), саме його звичайно застосовують в усіх випадках замість $\langle I(N) \rangle$.

Тепер можна розглянути більш загальну задачу: нехай існують M станів, у кожному з яких система (кулька в лунці, частинка на енергетичному рівні) може знаходитись з імовірністю w_n ($m = 1, 2, \dots, M$).

³⁷ Вже при $N = 10^6$ точність формули Хартлі складає 0,3%.

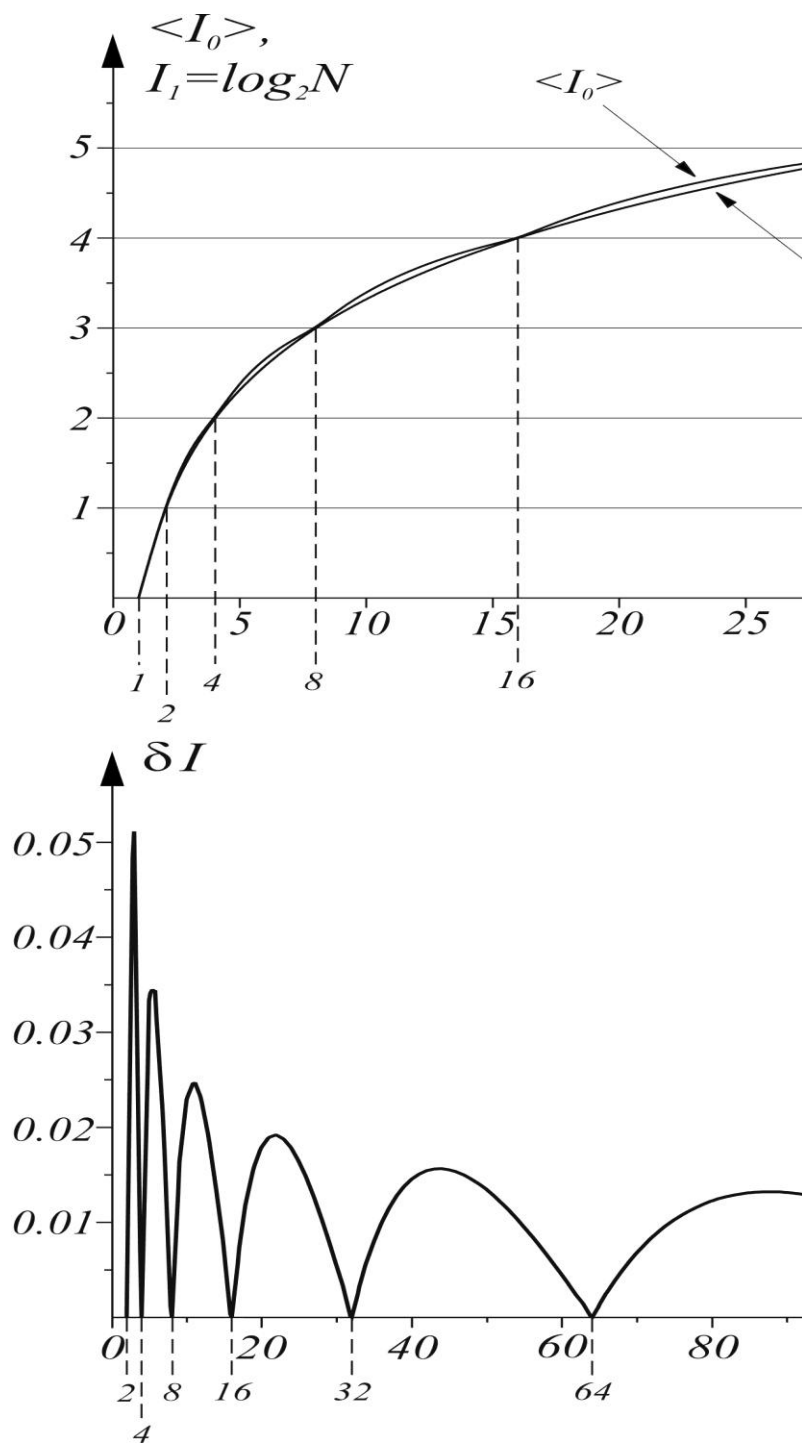


Рис.3-6. Інформаційна ентропія: а) – середня кількість пошуків $\langle I(N) \rangle$ і асимптотичний розподіл $I_H(N)$, б) – різницева характеристика двох розподілів $\delta I(N) = \langle I(N) \rangle - I_H(N)$.

Скільки (в середньому) елементарних запитів (типу «так-ні») треба задати³⁸, щоб гарантовано визначити стан системи? (Тобто визначити: в якій лунці знаходиться кулька, на якому енергетичному рівні перебуває електрон, тощо). Можна довести, що відповідь на поставлене питання дає **формула Шеннона**³⁹ (C.Shannon, 1947):

$$I_{SH} = -\sum_{m=1}^M w_m \cdot \log_2 w_m . \quad (10)$$

(тут M - кількість груп лунок, що мають однакову імовірність реалізації стану). Як бачимо, це означення з точністю до сталого множника відповідає формулі ентропії за Больцманом.

Розглянемо величину теплоти, що виділяється/поглинається в деякому процесі:

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S . \quad (11)$$

Користуючись означеннями (1),(4) і пов'язуючи ентропію з інформацією знаходимо:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta I} = (k_0 T) \ln 2 . \quad (12)$$

Остання формула має таку трактовку: **на здобуття одиниці інформації в системі, що знаходиться при температурі T , треба витратити (в середньому) енергію**

$$\Delta Q_1 = k_0 T \cdot \ln 2 . \quad (13)$$

Обговорення цього твердження для ряду найпростіших випадків було зроблено Л.Бриллюеном⁴⁰.

³⁸ При оптимальному, тобто самому економному, алгоритмі пошуку.

³⁹ C.Shannon. Bell.Sys.Tech.J. v.27, h.379, (1948).

⁴⁰ L.Brilluin, Science and information theory. Acad.Press Inc., N.Y.-London, 1962.

Отриманий результат (12) дає можливість пояснити парадокс «демона Максвелла». Як відомо, для обговорення умов термодинамічної рівноваги Максвелл придумав таку модель. Нехай система складається з двох частин, кожна з яких має свою температуру $T_1 < T_2$. Ці частини сполучаються між собою хвірткою, що контролюється «демоном». Як тільки з боку більш холодної частини T_1 прилетить до хвіртки частинка, що (випадково !) має підвищену енергію, «демон» відкриває хвіртку і пропускає її до більш гарячої сторони з температурою T_2 . Але для гарячих частинок, що прямують в протилежному напрямку, хвіртка зачиняється, завдяки чому різниця температур збільшується (холодна частина додатково охолоджується, а гаряча – нагрівається).

Проте, як впливає із отриманих вище результатів, для того щоб «демон максвелла» отримав необхідну інформацію, необхідно витратити енергію, що порівняна із середньою енергією частинки. Тому «безкоштовно» демон працювати не може. «Платою» є енергія, яку треба витратити на отримання інформації. Саме із-за цього ідея «демона Максвелла» є суперечливою і не може бути використаною для посилення відхилення стану системи від термодинамічної рівноваги.

§ 3-5. Термодинамічні потенціали.

В попередніх розділах було визначено, що

$$dW = -PdV, \quad dQ = T \cdot dS. \quad (1)$$

Використовуючи перший закон термодинаміки $dE = dW + dQ$ неважко записати повний диференціал *внутрішньої енергії системи*:

$$dE = T dS - PdV \Rightarrow E(S, V). \quad (2)$$

Як бачимо із (2), «природними» змінними, в яких задається енергія, є ентропія S і об'єм V . Розглядаючи E в цих змінних, запишемо повний диференціал в стандартній формі:

$$dE(S, V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV. \quad (3)$$

Із порівняння (2) і (3) безпосередньо випливає зв'язок між характеристиками системи і похідними від енергії⁴¹

$$\left. \begin{aligned} T(S, V) &= + \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \\ P(S, V) &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Відповідно до прийнятої термінології, внутрішня енергія E , що записана в «природних» змінних S, V , відноситься до категорії *термодинамічних потенціалів (ТДП)*. Однією з причин, що дозволила ввести поняття «потенціал» в

⁴¹ Нагадаємо, що в § температуру було введено за таким означенням: $1/T = \partial S / \partial E$.

термодинаміку, є аналогія між співвідношенням (4) для тиску P і зв'язком «сила F – потенційна енергія U » в класичній механіці. Дійсно:

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad P_x = \frac{F_x}{\sigma_x} = -\frac{\partial U}{\sigma_x \partial x} = -\frac{\partial U}{\partial V}. \quad (5)$$

(тут σ_x – площа прикладення сили F_x). Якщо ж у випадку незалежних змінних для E обрано не S і V , а інші величини, то тоді функція E вже не буде грати роль термодинамічного потенціалу.

В деяких задачах термодинаміки треба знайти роботу, що виконується в тих чи інших умовах. З (2) видно, що внутрішня енергія E як раз визначає роботу, яка виконується в адіабатичних процесах (тобто при постійній ентропії):

$$\Delta W_s = -\int_{V_0}^{V_1} P(S_0, V) dV = E(S_0, V_1) - E(S_0, V_0) \quad . \quad (6)$$

Для опису роботи, яка виконується в інших процесах, потрібно використовувати інші функції. Для того, щоб ввести новий потенціал, скористаємося такою методикою. Віднімемо від dE повний диференціал $d(TS)$:

$$dE - d(TS) = d(E - TS) = -PdV - SdT$$

і введемо нову функцію, яка називається **вільною енергією F** , або **термодинамічним потенціалом Гельмгольца**:

$$F = E - TS. \quad (7)$$

При цьому одержуємо:

$$dF = -S dT - P dV \Rightarrow F(T, V). \quad (8)$$

З (8) випливає, що, на відміну від внутрішньої енергії E , вільна енергія F повинна розглядатися як функція інших незалежних змінних – T і V . Порівнюючи (8) з повним диференціалом

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV, \quad (9)$$

знаходимо новий набір співвідношень:

$$\left. \begin{aligned} S(T, V) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \\ P(V, T) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Вільна енергія визначає роботу, що виконується системою в ізотермічному процесі (тобто при фіксованому T_0):

$$\Delta W_T = -\int_{V_0}^{V_1} P(T_0, V) dV = F(T_0, V_1) - F(T_0, V_0). \quad (11)$$

Наступний термодинамічний потенціал, який називається **термодинамічний потенціал Гібса G** , можна одержати, якщо до dF додати повний диференціал $d(PV)$:

$$dG = d(F + PV) = -S dT - P dV + P dV + V dP$$

При цьому

$$dG = -S dT + V dP \Rightarrow G(T, P). \quad (12)$$

Це означає, що термодинамічний потенціал Гібса $G = F + PV$ задається у змінних T і P . Записавши повний диференціал G в цих змінних

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP, \quad (13)$$

знаходимо співвідношення:

$$\left. \begin{aligned} S(T, P) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \\ V(T, P) &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \end{aligned} \right\} \quad (13-a)$$

Ще один варіант набору змінних одержується, якщо до dE додати $d(PV)$:

$$dH = d(E + PV) = TdS - VdP \quad (14-a)$$

Новий термодинамічний потенціал $H = E + PV$, який називається **ентальпією**, має повний диференціал:

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow H(S, P). \quad (14-b)$$

Очевидно, ентальпія задається в змінних S і P . Співвідношення між параметрами системи і похідними знаходиться аналогічно попередньому:

$$\left. \begin{aligned} T(S, P) &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \\ V(S, P) &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \end{aligned} \right\} \quad (14-b)$$

Фізичний сенс ентальпії полягає в тому, що при ізобаричних процесах (тобто при фіксованому тиску $P = const$) зміна ентальпії дорівнює кількості теплоти, що поглинається:

$$\Delta Q = \int_{S_0}^{S_1} T(S, P_0) dS = H(S_1, P_0) - H(S_0, P_0). \quad (15)$$

З цієї причини функцію H називають також «тепломісткістю».

На завершення запишемо збірку розглянутих вище термодинамічних потенціалів:

$$\left. \begin{aligned} dE(S, V) &= +TdS - PdV, \\ dF(T, V) &= -SdT - PdV, \\ dH(S, P) &= +TdS + VdP, \\ dG(T, P) &= -SdT + VdP. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Співвідношення між потенціалами та їх аргументами можна зобразити у вигляді простої схеми:

механічні теплові	V	P
	E	H
S		
T	F	G

Як бачимо, термодинамічні змінні природним чином розбиваються на 2 групи:

механічні: V і P ,

теплові: T і S .

Головна особливість функцій, що розглядаються: **кожний термодинамічний потенціал залежить від двох змінних: однієї теплової і однієї механічної.**

Нагадаємо, що **рівнянням стану** називається функція, яка пов'язує між собою такі змінні:

$$f(P, V, T; N) = 0 \quad (17)$$

Як було указано вище, всі термодинамічні потенціали $U(X, Y)$ залежать від двох змінних⁴², де $X = \{P, V\}$, $Y = \{S, T\}$. Покажемо, що наявність зв'язків (4), (10), (14), (16) дозволяють знайти рівняння стану системи, якщо відомий термодинамічний потенціал U .

⁴² Тут і далі кількість частинок в системі вважається фіксованою.

Оберемо, наприклад, такі змінні: $X = V$, $Y = T$. Тоді $U = F$. Знаючи F і використовуючи (10) знаходимо:

$$P + \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (18)$$

Ми отримали так зване «*термічне рівняння стану*». Те ж саме можна зробити і для термодинамічного потенціала Гіббса.

Якщо $X = P$, $Y = T$, то $U = G$. Використовуючи (13-а) знаходимо співвідношення⁴³

$$V - \left(\frac{\partial G(P, T)}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (19)$$

яке також відіграє роль рівняння стану. Використання інших термодинамічних потенціалів не призводить до виникнення нових форм рівнянь стану, так як серед змінних з'являється ентропія (а це суперечить (17)).

Таким чином, щоб знайти рівняння стану нам потрібно знати або F , або G . Саме цим пояснюється широке використання таких потенціалів для опису термодинамічних систем.

Між похідними термодинамічних потенціалів існують взаємозалежності, що виводяться із співвідношення Ейлера. Останнє стверджує, що для коефіцієнтів $A_{x,y}$ функції двох змінних

$$df(x, y) = A_x(x, y) dx + A_y(x, y) dy \quad (20)$$

справедлива рівність:

⁴³ В даному рівнянні кількість частинок N вважаємо фіксованою.

$$\left(\frac{\partial A_x}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial A_y}{\partial x}\right). \quad (21)$$

Дійсно, з порівняння означення диференціала та (19) випливає, що

$$A_x = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad A_y = \frac{\partial f}{\partial y}.$$

При цьому змішані похідні не будуть залежати від порядку диференціювання:

$$\frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial A_y}{\partial x},$$

звідки і випливає (20). Використовуючи(20), знаходимо з (16):

$$\left(\frac{\partial T(S, V)}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P(S, V)}{\partial S}\right)_V, \quad (22-а)$$

$$\left(\frac{\partial S(T, V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(T, V)}{\partial T}\right)_V, \quad (22-б)$$

$$\left(\frac{\partial S(T, P)}{\partial P}\right)_P = -\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}\right)_P, \quad (22-в)$$

$$\left(\frac{\partial T(S, P)}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V(S, P)}{\partial S}\right)_P. \quad (22-г)$$

Рівності (22) носять назву **перехресних співвідношень Максвелла**.

Відзначимо, що серед термодинамічних потенціалів часто виділяють вільну енергію F , бо її використання може спрощувати викладки. Дійсно, враховуючи означення ентропії за Больцманом

$$S = -k_0 \sum_i w_i \ln(w_i) = -k_0 \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_0 T}} \ln\left(\frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_0 T}}\right) = \frac{\langle E \rangle}{T} + k_0 \ln Z \quad (23)$$

і підставляючи (23) в означення F

$$F = E - TS = E - E \frac{T}{T} - k_0 T \ln Z ,$$

знаходимо

$$F = -k_0 T \ln Z . \quad (24)$$

Тобто (на відміну від інших потенціалів) вільна енергія виражається через саму статистичну суму Z , а не через її похідні. Ця обставина визначає особливе становище вільної енергії F серед характеристик термодинамічних систем.

Використовуючи (24), можна переписати канонічний розподіл Гіббса $w_n = (1/Z) \exp(-E_n / k_0 T)$ для імовірності знаходження системи в стані " n " в більш компактному вигляді:

$$w_n = \exp \left[\frac{F - E_n}{k_0 T} \right]. \quad (25)$$

При цьому статистична сума Z в формулі для імовірності вже не фігурує. Одна з переваг запису (25): вільну енергію (що бере на себе роль функції нормування) можна відкладати на тому ж графіку, що і енергію.

Із (25) випливає обмеження: для того, щоб забезпечити виконання нерівності $w_n \leq 1$ потрібно накласти умову

$$E_n > F(T) \quad (26)$$

для всіх можливих n . Тобто вільна енергія F завжди розташована нижче ніж найнижчий рівень енергій системи E_n .

Підкреслимо ще раз: всі термодинамічні потенціали можуть бути виражені через статистичну суму Z . Наведемо перелік результатів:

$$\left. \begin{aligned} F(T, V) &= -k_0 T \ln Z, & (27-a) \\ E(S, V) &= k_0 T \left(T \frac{\partial}{\partial T} \right) \ln Z, & (27-b) \\ G(T, P) &= k_0 T \left(V \frac{\partial}{\partial V} - 1 \right) \ln Z, & (27-в) \\ H(S, P) &= k_0 T \left(T \frac{\partial}{\partial T} + V \frac{\partial}{\partial V} \right) \ln Z & (27-г) \end{aligned} \right\} .$$

Підставляючи (27-а) в (10-а), знаходимо вираз ентропії через статистичну суму:

$$S = k_0 \left(T \frac{\partial}{\partial T} + 1 \right) \ln Z = k_0 \frac{\partial}{\partial T} [T \cdot \ln Z]_V . \quad (28)$$

З іншого боку всі термодинамічні величини можуть бути виражені через вільну енергію F , яка є особливим термодинамічним потенціалом в силу зв'язку (23). Роблячи в (27) заміну:

$$\ln Z = -F/k_0 T , \quad (29)$$

неважко знайти для термодинамічних потенціалів такі зв'язки :

$$\left. \begin{aligned} E(S, V) &= F - T \frac{\partial F}{\partial T}, & (30-a) \\ G(T, P) &= F - V \frac{\partial F}{\partial V}, & (30-b) \\ H(S, P) &= F - P \frac{\partial F}{\partial P}. & (30-в) \end{aligned} \right\}$$

Співвідношення (30) називаються **рівняннями Гіббса–Гельмгольца** (1875).

§ 3-6. Методи перетворення співвідношень термодинамічних величин

В процесі розв'язку задач часто виникає необхідність перетворення термодинамічних величин, наприклад, зробити заміну одних змінних на інші. Звичайно, є загальні правила таких замін при диференціюванні функції декількох змінних. Проте відмінною рисою термодинамічних задач є та обставина, що будь-яка термодинамічна функція завжди залежить від двох незалежних змінних. При цьому одна з них вибирається з пари $\{V, P\}$, інша – з пари $\{T, S\}$. З іншого боку, всі перераховані вище величини теж можна вважати за термодинамічні функції. Тому, переходячи до математичного формулювання задачі, нижче розглядаються три змінні (x, y, z) , пов'язані між собою таким чином, що кожна з них можна вважати однозначною функцією двох інших:

$$x = x(y, z), \quad y = y(x, z), \quad z = z(x, y). \quad (1)$$

Розглянемо повні прирощення двох з цих функцій, наприклад

$$\Delta z = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \Delta y, \quad (2-a)$$

$$\Delta x = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \Delta y + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \Delta z. \quad (2-b)$$

Підставляючи Δx з (2-б) у Δz , одержуємо:

$$\begin{aligned} \Delta z &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \Delta y + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \Delta z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \Delta y = \\ &= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] \Delta y + \Delta z. \end{aligned} \quad (3)$$

Скорочуючи Δz з обох боків (3) і вважаючи, що Δy хоч і мала, але відмінна від нуля величина, звідси знаходимо:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0. \quad (4)$$

Співвідношення (4) зручніше записати в більш симетричній формі:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (5)$$

Формула (5) є універсальною і часто використовується для перетворення термодинамічних функцій.

Далі розглянемо випадок, коли є чотири величини x, y, z, t з попарною залежністю типу:

$$t = t(x, y) = t(y, z) = t(x, z), \quad (6)$$

$$x = x(y, z) = x(z, t) = x(t, y),$$

$$y = y(z, t) = y(t, x) = y(x, z),$$

$$z = z(t, x) = z(x, y) = z(y, t).$$

Спочатку розглянемо t як функцію пари змінних (x, y) :

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x dy, \quad (7a)$$

а також як функцію (y, z) :

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y dz. \quad (7b)$$

Крім того, розглядаючи залежність $x = x(y, z)$, запишемо диференціал:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz. \quad (7-в)$$

Підставляючи (7-в) в (7-а), знаходимо:

$$\begin{aligned} dt &= \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_x dy = \\ &= \left[\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz = \\ &= \left[\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z} \right)_y dz. \end{aligned} \quad (8)$$

При доведенні (8) враховано, що:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial t}{\partial z} \right)_y. \quad (9)$$

Порівнюючи тепер (7-б) і (8), знаходимо співвідношення між похідними:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_x + \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z. \quad (10)$$

Це перетворення також знаходить застосування в процесі розв'язку багатьох задач.

Зауважимо, що співвідношення (10) є більш загальним, ніж (5). Дійсно, покладемо в (10) $t = z$. При цьому ліва сторона рівності обертається на нуль, а частина, що залишилася, безпосередньо переходить у (5).

Методику застосувань отриманих вище співвідношень проілюструємо на двох прикладах.

1. Розглянемо зв'язок між коефіцієнтами стискаємості, що вимірюються в різних умовах (при тепловій ізоляції зразка $S = const$ і при фіксованій температурі $T = const$). За означенням

$$\left. \begin{aligned} \gamma_s &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s - \text{адіабатична стисливість,} \\ \gamma_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \text{ізотермічна стисливість.} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Використовуючи (5), перетворимо похідні, що фігурують в (11):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}. \quad (12)$$

(один раз перепозначили $\{x=V, y=P, z=S\}$, а в другий раз поклали $\{x=V, y=P, z=T\}$). Поділивши першу рівність на другу, знаходимо

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \right]}{\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right]} \frac{\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right]}{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \right]} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}. \quad (13)$$

З огляду на означення $C_i = T(\partial S / \partial T)_i$ (де $i = \{V, p\}$), відношення стисливостей речовин в різних процесах можна виразити через теплоємності:

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_T} = \frac{C_V}{C_p}. \quad (14)$$

2. Розглянемо попередню задачу про знаходження зв'язку між коефіцієнтами γ_s, γ_T , але на цей раз будемо використовувати формальний зв'язок між чотирма величинами $\{S, T, P, V\}$.

Із (10) знаходимо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (15)$$

За допомогою формули (21-г) попереднього параграфа і очевидної рівності

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ можна отримати, що:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S - \frac{TV^2\alpha^2}{C_p}. \quad (16)$$

Звідси випливає:

$$\gamma_T = \gamma_S + \frac{TV\alpha^2}{C_p}. \quad (17)$$

Використовуючи (14), (17) знаходимо остаточно

$$\gamma_T = \frac{TV\alpha^2}{C_p - C_V}, \quad \gamma_S = \left(\frac{C_p}{C_V}\right) \frac{TV\alpha^2}{C_p - C_V}. \quad (18)$$

Таким чином, ми показали, що у найпростіших випадках (коли можна знехтувати залежністю теплоємностей від T) коефіцієнти стисливості мають лінійну температурну залежність.

Історична довідка

Юліус Роберт Майер (1814-1878).

Зробив великий внесок у відкриття закону збереження енергії.

Зробив великий внесок у відкриття закону збереження енергії. В молодості служив лікарем на голандському паруснику «Ява». Мав досвід плавання як в Атлантичному океані, так і в південних морях

Одного разу штурман, ім'я якого давно позабуте, поділився своїми спостереженнями про те, що після шторму вода навколо корабля теплішає. Майєр задумався над цим спостереженням і дійшов до висновку, що то може бути результатом роботи, яку вітер виконує розганяючи хвилі. Тобто повинен бути взаємозв'язок між механічною роботою і теплотою.

Ця думка пізніше лягла в основу закону збереження енергії (тобто переходу енергії з однієї форми в іншу).

Герман фон ГЕЛЬМГОЛЬЦ

(Herman von HERMHOOLTZ, 1821 - 1894)

Німецький фізик і фізіолог.

Народився в Потсдамі (Німеччина) 31 серпня 1821 року. По спеціальності - військовий лікар. В 1849р. був обраний на посаду професора фізіології Кенігсберзького університету, потім працював в університетах Бонна (з 1855 р.) і Гейдельберга (з 1858 р.). На початку 50-тих років захопився дослідженнями в області фізики. В 1871-1888 рр. працює в Берлінському університеті професором фізики, з 1888 - директор Фізико-технічного інституту (Берлін).

Основні фізичні дослідження фон Гельмгольца стосуються теплових процесів, теорії електричних явищ, оптики, акустики. В 1882 р. запропонував формулювання

другого початку термодинаміки. Ввів поняття вільної енергії («термодинамічний потенціал Гельмгольца»).

Досліджуючи електричний розряд від накопичувача на «Лейденській банці» (тип конденсатора) першим звернув увагу на виникнення коливальних процесів. В 1869 р. показав, що періодичні коливання виникають в системі «індукційна котушка – конденсатор» (тобто винайшов коливальний контур).

Багато займався акустикою: запропонував теорію сприйняття звуків, вирішив задачу про збудження хвиль у напіввідкритій («органній») трубі. Гельмгольцу належить винахід ряду медико-біологічних вимірвальних приладів (у тому числі - офтальмоскопа). Першим виміряв швидкість розповсюдження нервового імпульсу вздовж аксона, вивчив фізику процесу м'язового скорочення.

Помер у Берліні 8 вересня 1894.

Джеймс Прескотт ДЖОУЛЬ

(James Prescott JOULE, 24.12.1818-

11.10.1889)

декабря 1818, Солфорд, Ланкашир, Ан

глия, Великобритания —

Англійський фізик.

Народився 24.12.1818 р. в м.Солфорд, Ланкашир (Англія) в родині півовара. За звичаями заможних родин того часу одержав домашню освіту. В університеті не навчався. Працюючи на заводі, який належав батькові, одержав початкові навички інженерної діяльності.

Головним захопленням всього життя була наука. Наукові праці Джоуля, в основному, присвячено вивченню електричних і магнітних явищ, а також процесам переносу тепла. В 1841р. експериментально встановив залежність між кількістю тепла, що виділяється в провіднику, від величини струму, що протікає, і опору провідника (закон Джоуля-Ленца).

В 1843 р. зайнявся перевіркою передбаченого Майером зв'язку між роботою та теплою, для чого вимірював різницю температур води з верхньої точки і знизу одного з водопадів у Швейцарії (результат перетворення механічної роботи у тепло). Першим підрахував механічний еквівалент тепла. Заперечував теорію «теплороду». Одним із першим (1851р.) почав розглядати тепло як результат руху корпускул.

В 1853-1854 р. разом з У.Томсоном відкрив явище охолодження газу при його адіабатичному розширенні (ефект Джоуля-Томсона). Експериментально визначив функціональну залежність швидкості теплового руху атомів газу від температури.

Член Лондонського королівського товариства з 1850р., двічі нагороджений його медалями за кращі роботи. Почесний доктор Единбургського (1871р.) і Лейденського (1875р.) університетів.

Помер 11жовтня 1889 р. в своєму маєтку у м.Сейл, Чешир, Великобританія.

Блез ПАСКАЛЬ

(Blaise PASCAL, 1623 - 1662)

Французький математик, фізик,
релігійний філософ.

Народився 19 червня 1623 в невеликому містечку Клермон-Ферран (провінція Овернь, Франція). Батько - Етьєн Паскаль, королівський радник, віце-президент Податкової палати в Клермоні.

Рано почав проявляти здібності. У віці 4 років навчився читати, мав велику здатність до логічних побудов. Зацікавившись музикою, Блез Паскаль почав вивчати гармонію і в 10 років написав перший твір - "Трактат про звуки" (1633)

У тому ж 1639 році Етьєн Паскаль був призначений податківцем в Нормандії і переїхав з Парижу до місця служби, в Руан. Щоб допомогти батькові, Блез почав розробляти «арифметичну машину» (1641р.), за допомогою якої можна було б виконувати додавання та віднімання. За рік роботи машина була зроблена. Однак Блез продовжив удосконалення. Нарешті в 1645 р. роботу було закінчено. Сучасники називали сконструйовану 22-річним Блезом рахункову машину «Паскалевым колесом».Через 4 роки Блез одержав «королівський привілей» (по сучасному – патент) , що встановлював його пріоритет у винаході та закріплював за ним право «виробляти і продавати арифметичні машини».

Починаючи з 1646 р. (у віці 23 років) Паскаль захоплюється рішенням фізичних проблем. Він продовжує відомі експерименти Торрічеллі. Наприкінці 1647р. він просить свого родича Флорена Перье провести одночасні барометричні виміри біля підніжжя і на вершині гори Пюї-де-Дом. Роль саморобних барометрів виконували так звані «Торічеллеві трубки», запаяні з однієї сторони й заповнені ртуттю. В результаті досліджень був сформульований «закон Паскаля».

В 1646р. батько Блезва важко занедужав і став проявляти глибоку релігійність. Релігійні ідеї охоплювали і Блезва, який часто хворів. У 32 роки інтереси Блезва Паскаля звернулися до містики та філософії. На ґрунті релігійних шукань у цей період він зблизився із герцогом де Роан. Через деякий час Блез Паскаль вирішив присвятити себе Богові і піти в монастир Пер-Рояль-де-Шан (1655). Почуваючи наближення смерті, він записав на пергаменті свою головну містичну таємницю й носив цю записку зашитою в підкладку камзолу («Амулет Паскаля» було виявлено після його смерті).

19 серпня 1662 року, причастившись до Святих Таємниць, у віці 39 років в Парижі помер Блез Паскаль - великий мислитель, що оказав сильний вплив на розвиток науки.

Крім наукових публікацій - трактатів з арифметики, теорії чисел, алгебри, геометрії, теорії ймовірності - його перу належать "Листи до провінціала" (Lettres a un provincial), "Думки пана Паскаля про релігію й про деякі інші предмети", присвячені питанням релігійної етики. Останні книги викликали хвилю полеміки із єзуїтами і довгий час вважалися найвідомішими з творів Блезва Паскаля.

Адольф Ежен ФІК

(Adolf Eugen FICK, 1829 - 1901)

Лікар, фізіолог, фізик.

Народився 3 вересня 1829 року в
м.Касселі (Німеччина).

Навчався медицині в у Марбургському університеті, який закінчив в 1851 році і одержав звання доктора медицини. Окрім медицини вивчав в університеті математику. Фізика в ті часи була обов'язковою частиною медичних наук. Вивчаючи фізіологічні процеси водообміну і дихання, намагався теоретично описати їх як дифузію частинок крізь мембрани. Внаслідок цієї роботи сформулював математичні співвідношення, відомі зараз як «перший та другий закони Фіка» (1855).

Відомий як винахідник контактних лінз (1887), які сам виготовляв із скла. В подальшому ідея контактних лінз була реалізована декількома незалежними винахідниками р з використанням інших технологій та матеріалів.

Помер 21 серпня 1901 р.

Клод Елвуд ШЕННОН

(Klode Elwood SHANNON, 1916 - 2001)

Американський інженер і математик.
Людина, якого називають батьком
сучасної теорії інформації.

Народився в 1916 році в місті Гейлорд (штат Мічиган, США). Його батько, помічник судді, розпізнавши інтереси сина, заохочував його технічні й математичні захоплення. Його старша сестра Кетрін, що стала згодом професором математики, прищеплювала йому любов до рішення математичних задач і головоломок.

В 1932 р. Клод вступив у Мічиганський університет. Продовжував освіту в аспірантурі Массачусетського технологічного інституту. У своїй докторській дисертації (1940) першим застосував Булеву алгебру⁴⁴ для опису складних електричних схем. Надалі ця робота породила цілий науковий напрямок. "Просто сталося так, що ніхто інший не був знайомий с цими двома областями наук одночасно!" - так пояснив Шеннон причину свого успіху.

В 1941 році 25-літній Клод Шеннон вирішив зайнятися дослідницькою діяльністю і пішов працювати у знаменитий інститут «Bell Laboratories». У роки Другої світової війни займався криптографією. У зв'язку з цією роботою почав розвивати ідеї, на основі яких згодом сформувалася теорія інформації.

У своїх роботах 1948-49 років він прийшов до висновку, що кількість інформації може бути визначено подібно ентропії (яка була введена раніш в статистичній фізиці Больцманом). Як згадував пізніше Шеннон, скористатися аналогією з ентропією йому порадив знаменитий математик Джон фон Нейман. В 1957 році Шеннон став професором Массачусетського технологічного інституту, де пропрацював 21 рік - до виходу на пенсію (1978). Одним із перших висловив думку про можливість створення машин, які мають здатність до самонавчання. Шеннон заклав основи «кодування з корекцією помилок», що широко використовується в сучасній обчислювальній техніці.

Для Шеннона було характерним різноманіття захоплень. Так, наприклад, він побудував машину, що жонглює, і розробив загальну теорію жонглювання. Також

⁴⁴ Створена в середині XIX сторіччя англійським математиком Джорджем Булем.

розробляв моделі біржових операцій, які випробував (іноді - успішно) на власних акціях, тобто в сучасній термінології займався Еконофізикою.

Клод Шеннон помер в 2001 році, похований в Массачусетсі.

Гл.4. Термодинаміка фізичних систем.

§4-1. Розподіл Планка.

Розподіл Бозе можна застосувати для дослідження випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі T . Для того, щоб забезпечити умови рівноваги випромінювання, розглянемо абсолютно чорне тіло (АЧТ) як замкнений резонатор з маленьким отвором для виходу випромінювання (Рис.2-8).

Як відомо, кванти електромагнітного поля у вакуумі називаються **фотонами**. Для них справедливі співвідношення для енергії та імпульсу:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}), \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad |\vec{k}| = \omega/c \quad (1)$$

(тут \vec{k} – хвильовий вектор). Фотони відповідають квантовим станам плоских хвиль⁴⁵

$$\hat{E}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, s} \hat{E}(\vec{k}, s) \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega(\vec{k}, s)t)], \quad (2)$$

де $\hat{E}(\vec{k}, s)$ – оператори напруженості поля, s – поляризація (спін), а

$\vec{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ – хвильові вектори, які відіграють роль квантових чисел. При

фіксованій поляризації середня кількість фотонів у стані $\vec{k} = (\vec{k}, s)$ визначається розподілом Бозе – Ейнштейна

$$n(\vec{k}, s) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\vec{k}, s) - \mu}{k_0 T}\right) - 1}, \quad (3)$$

⁴⁵ В ізотропному середовищі $\omega = \omega(|\vec{k}|)$. В анізотропній речовині $\omega = \omega(\vec{k}, s)$.

де в нашому випадку енергія стану пов'язана з частотою співвідношенням (1). Оскільки у вакуумі енергія/частота фотонів не залежить від поляризації, надалі індекс s (там, де це не призводить до непорозумінь) будемо опускати.

Знайдемо спектральну густину $\rho(\omega)$ розподілу енергії випромінювання **абсолютно чорного тіла**. Можливі стани системи (“орбіталі”)

$$\tilde{k} = \{k_x, k_y, k_z, s\}$$

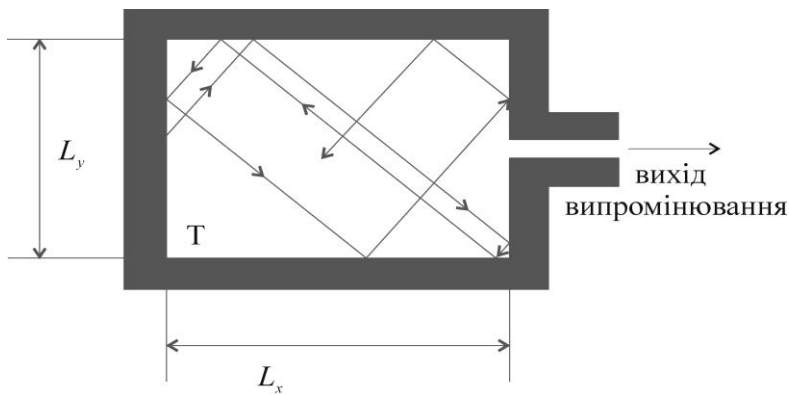


Рис.2-8 . Модель абсолютно чорного тіла.

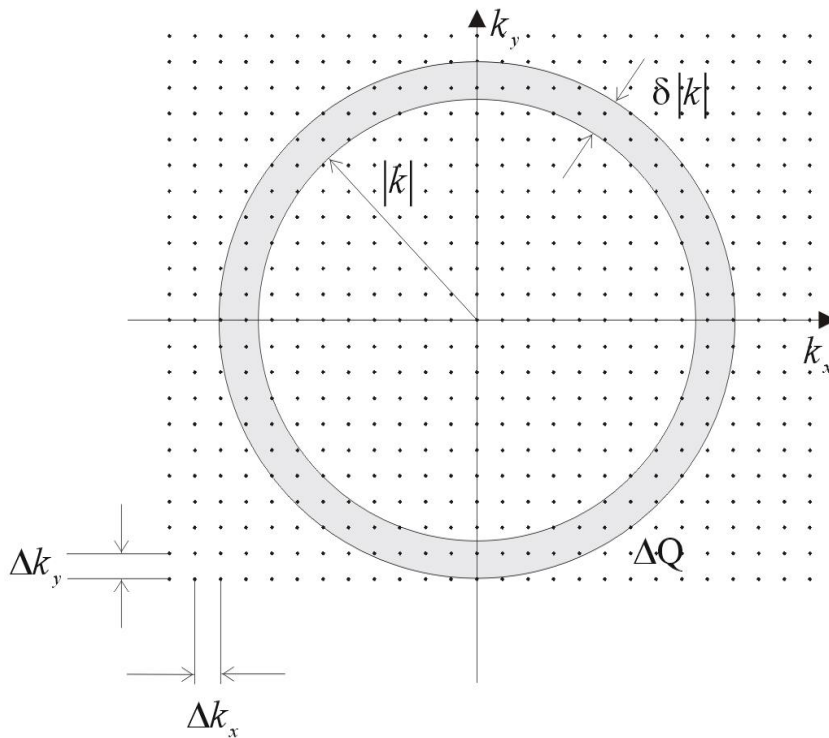


Рис.2-9. Моды резонатора в оберненому просторі.

визначаються схемою, що показана на Рис.2-9 ⁴⁶

Як відомо із електродинаміки, в резонаторі можуть існувати тільки стоячі хвилі, які мають вузли на всіх стінках. Для того, щоб розглядати не стоячі, а біжучі хвилі, скористаємось таким прийомом: уявимо, що весь нескінчений простір заповнено однаковими резонаторами, причому на границях між резонаторами реалізуються граничні умови Борна-Кармана:

$$\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z) = \Psi(x, y, z) . \quad (4)$$

При великих V від конкретного вибору граничних умов кінцевий результат не залежить, проте викладки стають більш простими. Тому надалі ми будемо розглядати випадок біжучих хвиль. За умов (4) хвильові вектори таких хвиль задовольняють рівнянням

$$k_i L_i = 2\pi m_i, \quad (m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (i = x, y, z) . \quad (5)$$

При цьому відстань між найближчими станами

$$\Delta k_i = 2\pi/L_i \quad (6)$$

визначається лише розмірами резонатора.

Розглянемо в оберненому просторі (просторі хвильових векторів) сферичний прошарок такої товщини δk , щоб йому відповідала розбіжність частот $\Delta \omega$.

Енергія електромагнітних хвиль (станів) у цьому прошарку:

$$\Delta W = V\rho(\omega)\Delta\omega = 2 \sum_{\vec{k} \in \Delta Q} \langle n(\vec{k}) \rangle \hbar\omega(\vec{k}) . \quad (7)$$

⁴⁶ Орбіталі в резонаторі називаються «модами резонатора».

Тут враховано наявність двох незалежних поляризацій і введено позначення V для об'єму, що його займає електромагнітне поле.

Загалом, частинки із спіном $s = 1$ мають три можливі орієнтації. Але для електромагнітних хвиль у вакуумі діють обмеження – розповсюджуються тільки поперечні хвилі.

Чому неможливі поздовжні електромагнітні хвилі? Це пов'язано із фундаментальним обмеженням – кінцевою величиною швидкості світла " c ". Нехай частинка рухається із швидкістю C , але на неї накладається коливальний рух з максимальною швидкістю v_0 . При коливанні «вперед» швидкість більша ніж " c " неможлива. При русі «назад» маємо:

$$v_1 = \frac{C - v_0}{1 - \frac{C \cdot v_0}{c^2}} = C, \quad (8)$$

тобто, якщо частинка рухається із швидкістю " C ", то ніякі поздовжні коливання неможливі. Тому в (7) враховується підсумовування тільки по двох еквівалентним поперечним станам.

Для перетворення (7) помножимо і поділимо його праву частину на $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$:

$$\begin{aligned} V\rho(\omega)\Delta\omega &= 2 \left(\frac{1}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \right) \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \hbar\omega(k_x, k_y, k_z) \langle n(k_x, k_y, k_z) \rangle \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{2V}{(2\pi)^3} \iiint_{\Delta Q} \hbar\omega(|\vec{k}|) \langle n(\vec{k}) \rangle d^3k. \end{aligned} \quad (9)$$

Врахуємо, що при великих розмірах резонатора трикратна сума переходить у трикратний інтеграл. Тут $V = L_x L_y L_z$ – об'єм резонатора. Оскільки

$n = n(|\vec{k}|) \equiv n(k)$, надалі інтегрування проводимо в сферичній системі координат :

$$\begin{aligned}
 V\rho(\omega)\Delta\omega &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|k|}^{|k|+\delta k} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \hbar\omega(\vec{k}) \langle n(k) \rangle k^2 \sin\theta dk d\theta d\varphi = \\
 &= 2 \left[\frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \right] \langle n(k) \rangle k^2 \hbar\omega(\vec{k}) \delta k.
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

При $\Delta\omega \rightarrow 0$ з (10) випливає:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega \cdot k^2}{\pi^2} \langle n(k) \rangle \frac{dk}{d\omega} = \frac{\hbar\omega}{\pi^2 c} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{kT}\right) - 1}
 \tag{11}$$

(врахували, що $\delta k / \Delta\omega \Rightarrow dk / d\omega = 1/c$).

Це ще не кінцева формула, бо тут фігурує хімічний потенціал електромагнітного поля μ . До речі, якщо частота змінюється в межах $0 < \omega < +\infty$, то з (11) випливає, що $\mu \leq 0$. Інакше знайшлись би частоти, при яких $\rho(\omega) < 0$, що абсолютно нелогічно.

Загалом, температуру і хімічний потенціал потрібно визначати з експериментальних даних. Але якщо термометр – то стандартний прилад, то приладів для вимірювання хімічних потенціалів не існує. Тому треба використовувати інші експериментальні данні. Наприклад, узгодити (11) із відомими енергетичними законами, що для оптичного випромінювання виражаються такими формулами:

- формула Релея-Джинса (для малих частот):

$$\rho_\omega(T) \cong \frac{\omega^2 k_0 T}{\pi^2 c^3};
 \tag{12}$$

- формула Віна (для високих частот):

$$\rho_\omega(T) \cong C_0 \omega^3 \exp(-b_0 \omega);
 \tag{13}$$

- закон Стефана-Больцмана (для інтегральної по спектру інтенсивності випромінювання):

$$Q = \sigma T^4. \quad (14)$$

Як один із варіантів розгляду припустимо, що хімічний потенціал фотонного газу $|\mu| = \text{const} \neq 0$ (причому $\mu < 0$). Тоді для $k_0 T \gg \hbar\omega + |\mu|$ (випадок високих температур) знаходимо із (11):

$$\rho(\omega) \sim \frac{\omega^3}{1 + \frac{\hbar\omega - \mu}{k_0 T} - 1} = \frac{\omega^3 k_0 T}{\hbar\omega + |\mu|}. \quad (15)$$

Але експериментальні данні (див. формулу Релея-Джинса (12)) свідчать про те, що в цій області $\rho(\omega) \sim \omega^2$. Звідси випливає, що $|\mu| = 0$.

Інший варіант визначення величини μ може бути таким. Знайдемо повну енергію випромінювання тіла при фіксованій температурі T :

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \cdot \int_0^\infty \frac{(\omega^3 d\omega)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_0 T}\right) - 1} = \\ &= \left(\frac{k_0^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3}\right) T^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x \exp\left(-\frac{\mu}{k_0 T}\right) - 1}, \quad \left(x = \frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right). \end{aligned} \quad (16)$$

Як бачимо, тільки у випадку $\mu = 0$ з (16) випливає закон Стефана–Больцмана (14).

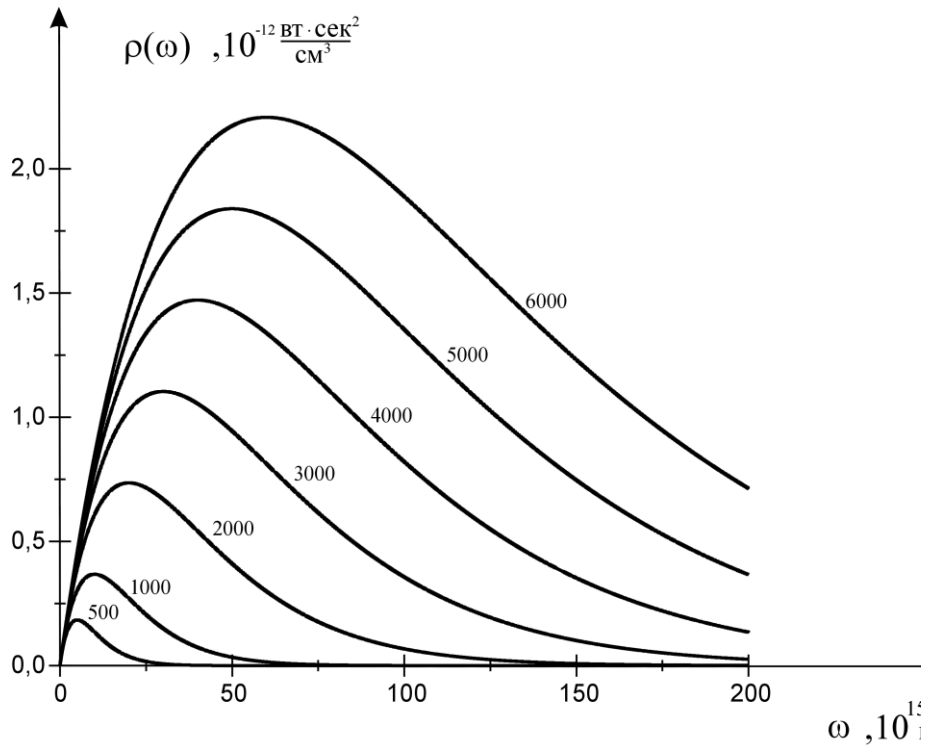


Рис.2-10. Розподіл Планка. Цифри біля кривих – температура абсолютно чорного тіла (в градусах Кельвіна).

Інтеграл, що фігурує в (16), може бути знайдено в явному вигляді:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (18)$$

Беручи до уваги (18), знаходимо із (16) інтегральну (по частотам) величину густини енергії випромінювання абсолютно чорного тіла у формі (14), де теоретично визначено коефіцієнт σ – сталу випромінювання АЧТ

$$\sigma = \frac{\pi^4}{15} \frac{k_0^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3}. \quad (20)$$

Як бачимо, вона визначається тільки універсальними константами $\{ \hbar, k_0, c \}$.

Якщо взяти до уваги отриманий результат $\mu = 0$, то із (11) випливає:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0T}\right) - 1}. \quad (21)$$

Це знаменита **формула Планка** (1901) для спектрального розподілу густини енергії випромінювання абсолютно чорного тіла⁴⁷. Частотну залежність розподілу (21) показано на Рис.2-10.

Із (21) неважко знайти розташування максимуму випромінювання:

$\hbar\omega_{\max} = x_0 \cdot k_0T$, де x_0 – рішення рівняння $(3 - x_0) = e^{-x_0}$. В грубому наближенні отримуємо: $x_0 \approx 3$.

$$\hbar\omega_{\max} \approx 3 \cdot k_0T. \quad (22)$$

Останній результат відомий як закон зміщення Віна.

Звернемо увагу на одну особливість. Загальне число фотонів N^* в задачі про теплове випромінювання не є сталою величиною, а залежить від температури системи. Як наслідок рівність $\sum_{\vec{k}} n(\vec{k}) = N^*$ для визначення хімічного потенціалу застосувати не можна. Саме тому величину хімічного потенціалу фотонного газу μ було визначено із порівняння з експериментальними даними.

⁴⁷ M.Plank. Über das Gesetz der Enerfierteilung in Normalspectrum. Ann. der Phys. **4**, 553 (1901).

§ 4-2. Флуктуації в квантових системах.

В попередньому розділі було розглянуто класичні системи. Тепер розглянемо деякі властивості квантових флуктуацій.

Почнемо з розгляду флуктуацій Бозе-частинок. Для заданого одночастинкового стану $m = \{m_1 m_2 \dots\}$ велика статистична сума має вигляд (див. (5) § 2-7):

$$Z_m = \frac{1}{1 - \exp\left[\frac{\mu - E_m}{k_0 T}\right]} . \quad (1)$$

Відомо, (див. (8) §2-5), що середня кількість частинок у заданому стані пов'язана із статистичною сумою Z співвідношенням:

$$\langle N_m \rangle = k_0 T \frac{\partial \ln Z_m}{\partial \mu} . \quad (2)$$

Можна показати, що

$$\langle N_m^2 \rangle = (k_0 T)^2 \frac{1}{Z_m} \frac{\partial^2 Z_m}{\partial \mu^2} . \quad (3)$$

Для системи Бозе середня кількість частинок у фіксованому одночастинковому стані “ m ” дорівнює

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_m - \mu}{k_0 T}} - 1} , \quad (4)$$

а середньоквадратичне значення N в цьому ж стані:

$$\langle N_m^2 \rangle = 2[\langle N_m \rangle]^2 + \langle N_m \rangle . \quad (5)$$

Користуючись (5), можна знайти середньо-квадратичне відхилення $\langle (\Delta N_m)^2 \rangle = \langle N_m^2 \rangle - [\langle N_m \rangle]^2$ і відносну дисперсію для системи бозе-частинок:

$$\delta_m^B = \frac{\sqrt{\langle (\Delta N_m)^2 \rangle}}{[\langle N_m \rangle]} = \sqrt{\frac{1}{\langle N_m \rangle} + 1} . \quad (6)$$

Як приклад системи бозонів можемо взяти фотонне поле теплового випромінювання. Як відомо, для нього $E_m = \hbar\omega_m$, а хімічний потенціал $\mu = 0$. Випадок класичних полів звичайно реалізується, якщо сукупність $[\langle N_m \rangle] \gg 1$. Тоді з (5) випливає, що для такого випадку (некогерентне, неполяризоване світло):

$$\sqrt{\langle (N_m)^2 \rangle} \approx \langle N_m \rangle , \quad (7)$$

а відносні флуктуації $\delta_m^B \rightarrow 1$, тобто навіть у класичному випадку сягають 100% кількості фотонів (Рис.3-7). Оскільки інтенсивність світла I пропорційна кількості фотонів (за інших фіксованих умов), то з останнього результату випливає, що інтенсивність класичного (некогерентного) світла характеризується дуже великими флуктуаціями $\Delta I_1 = \sqrt{\langle (\Delta I_1)^2 \rangle}$. З точки зору звичайного життєвого досвіду це дуже дивний результат.

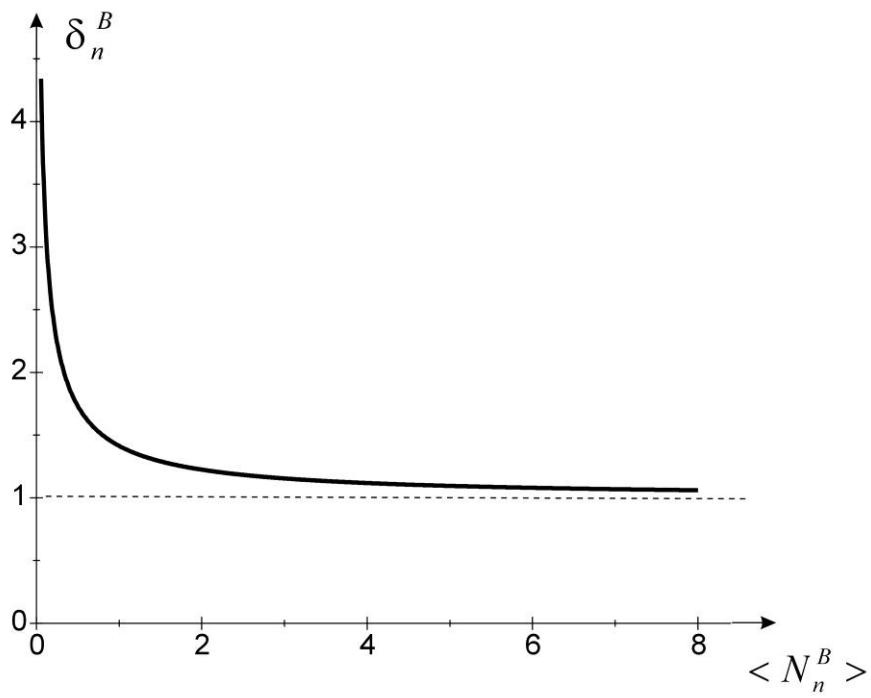


Рис.3-7 Відносні флуктуації для Бозе-газу.

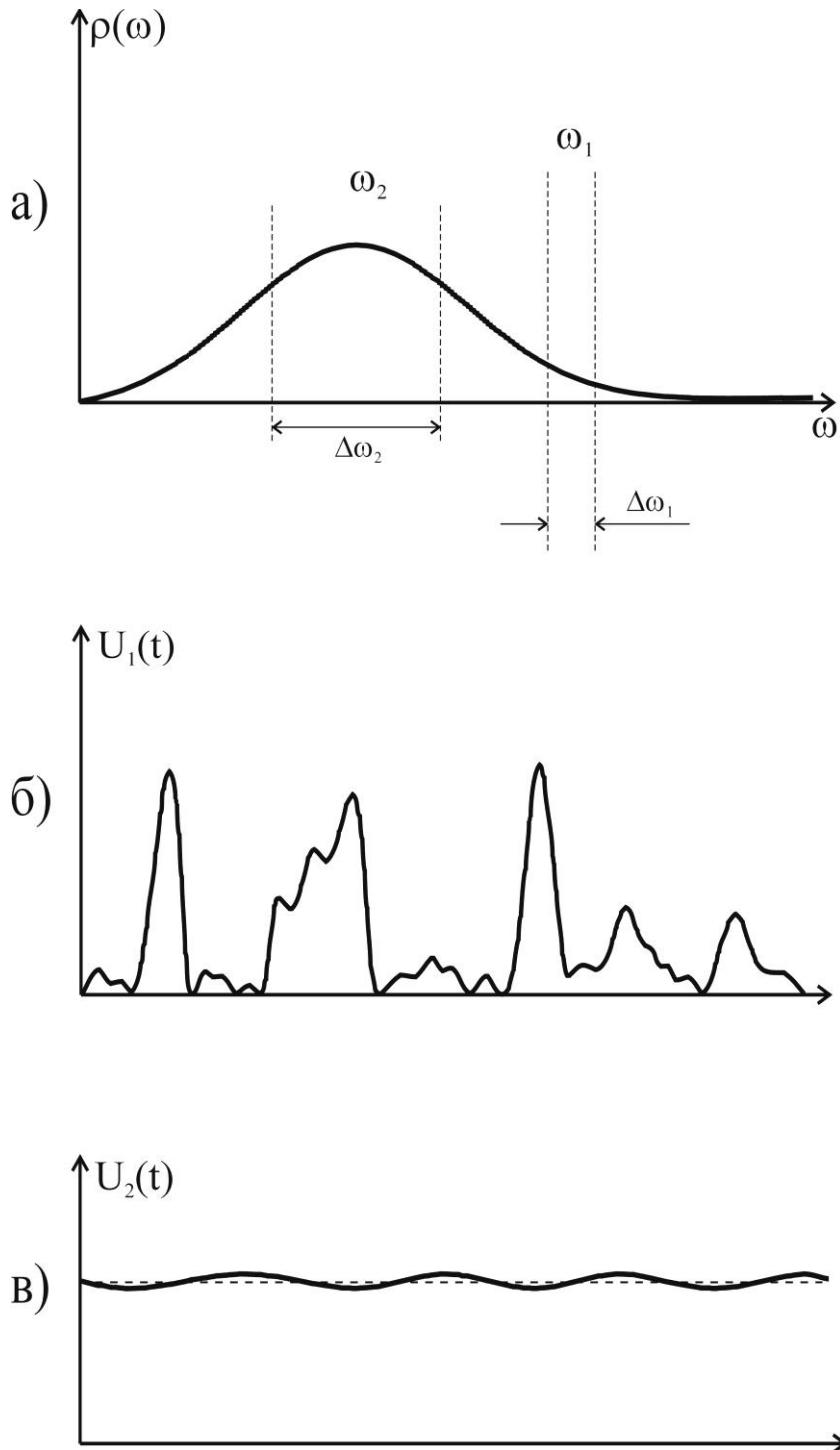


Рис. 3-8. Флуктуації випромінювання абсолютно чорного тіла
а) розподіл Планка;
б) Приклад часової залежності вихідного сигналу вузькополосного випромінювання: $\Delta\omega_1 \rightarrow 0$;
в) Приклад часової залежності вихідного сигналу широкополосного випромінювання: $\Delta\omega_2 \gg \Delta\omega_1$.

Але насправді тут ніяких суперечностей немає. Подивимось, наприклад, на відомий розподіл Планка (12) § 2-8 (Рис.3-8). Можна покласти, що стану “ m ” в (1) для фотонного поля відповідає одна частота⁴⁸ ω (більш точно – гранично вузькополосне випромінювання з малим частотним розбігом $\Delta\omega_1$). Часова залежність типових показників детектора (інтенсивності випромінювання) показана на Рис. 3-8б. Як бачимо, подекуди сигнал зовсім зникає.

Для пояснення цього малюнку зробимо оцінки. Нехай за джерело випромінювання править звичайна електрична лампочка потужністю $P = 100 \text{ ват}$. Центр її випромінювання лежить в області енергій $\hbar\omega \approx 1,5 \text{ eV}$, а спектр займає майже весь видимий діапазон (ширина спектра $\approx 10^{15} \text{ гц}$). Припустимо, що ми маємо вузькополосні фільтри зі смугою пропускання $\delta\omega \approx 10^6 \text{ гц}$. Неважко підрахувати, що в цих умовах через кожний із фільтрів проходить приблизно 1000 фотонів за 1 сек. Довжина кожного цуга, що асоціює з фотоном, порядку 10^{-15} сек . Шпаруватість подій⁴⁹ при цьому не перевищує 10^{-6} , тобто, в основному, сигнал відсутній. Це повністю узгоджується з отриманим раніше результатом, що відносна флуктуація кількості фотонів $\delta_m^B \geq 1$.

Зовсім інші результати отримуються при детектуванні випромінювання, відфільтрованого широкополосним фільтром зі смугою пропускання $\Delta\omega_2 \gg \Delta\omega_1$. Як бачимо з Рис. 3-8в, у цьому випадку амплітуда флуктуацій $\Delta I_2 = \sqrt{\langle (\Delta I_2)^2 \rangle}$ набагато менше, ніж у попередньому.

Останній результат – зменшення амплітуди флуктуацій при збільшенні смуги пропускання $\Delta\omega_2$ – має просту трактовку. Розіб’ємо широку смугу $\Delta\omega_2$ на сукупність $N \gg 1$ вузьких смуг $\Delta\omega_1 = \Delta\omega_2 / N$. У кожній з таких смуг часова залежність випромінювання має вигляд Рис. 3-8б із великими флуктуаціями. Але для

⁴⁹ Відношення часу події до часу очікування.

природного (некогерентного) світла флуктуації випромінювання в кожній із смуг $\Delta\omega_1$ є незалежними. Чим більше число смуг N , тим більше шансів, що в довільний момент часу t знайдуться (майже) однакові флуктуації в протилежні боки від середнього значення інтенсивності $\langle I \rangle$. Тому у повній відповідності до результатів (12) § 1-2, маємо:

$$\frac{\Delta I_2}{\langle I_2 \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta I_1}{\langle I_1 \rangle}. \quad (8)$$

Таким чином при $N = \Delta\omega_2 / \Delta\omega_1 \gg 1$ реалізується закономірність: чим ширша смуга пропускання сигналу, тим (при інших рівних умовах) менші флуктуації інтенсивності випромінювання.

Розглянемо тепер Фермі-частинки (наприклад, електрони в металі) і виділимо три випадки:

- а) $(E_F - E) \gg k_0 T$,
- б) $E \approx E_F$,
- в) $E - E_F \gg k_0 T$

Згадаємо, що для статистики Фермі велика статистична сума дорівнює:

$$Z_m = 1 + \exp\left(\frac{\mu - E_m}{k_0 T}\right) \quad (9)$$

($m = \{m_1 m_2 \dots\}$ - одночастинкова орбіталь, що визначається повним набором квантових чисел). Середня кількість електронів на рівні E_m відома (див. (6) § 2-9):

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_m - \mu}{k_0 T}} + 1}. \quad (10-a)$$

Користуючись (3), неважко знайти, що

$$\langle N_m^2 \rangle = \sum_{N_m=0}^1 N_m w_m(N) = \langle N_m \rangle \quad (10-6)$$

та

$$\langle (\Delta N)_m^2 \rangle = \langle N_m^2 \rangle - (\langle N_m \rangle)^2 = \langle N_m \rangle (1 - \langle N_m \rangle) . \quad (11)$$

При цьому відносна флуктуація для системи фермі-частинок:

$$\delta_m F = \frac{\sqrt{\langle (\Delta N)_m^2 \rangle}}{\langle N_m \rangle} = \sqrt{\frac{1 - \langle N_m \rangle}{\langle N_m \rangle}} = \sqrt{\frac{1}{\langle N_m \rangle} - 1}, \quad (0 \leq \langle N_m \rangle \leq 1) . \quad (12)$$

Як бачимо, результати (6) і (12) дуже схожі, але відрізняються знаками \pm перед останнім доданком.

Залежність амплітуди флуктуацій фермі-системи від середнього числа частинок $\langle N_m \rangle \equiv \langle N \rangle_F$ показано на Рис. 3-9а. Як бачимо, максимальна величина флуктуацій не перевищує 25%. При цьому в граничних випадках ($\langle N \rangle_F = 0$ і $\langle N \rangle_F = 1$) флуктуації взагалі відсутні.

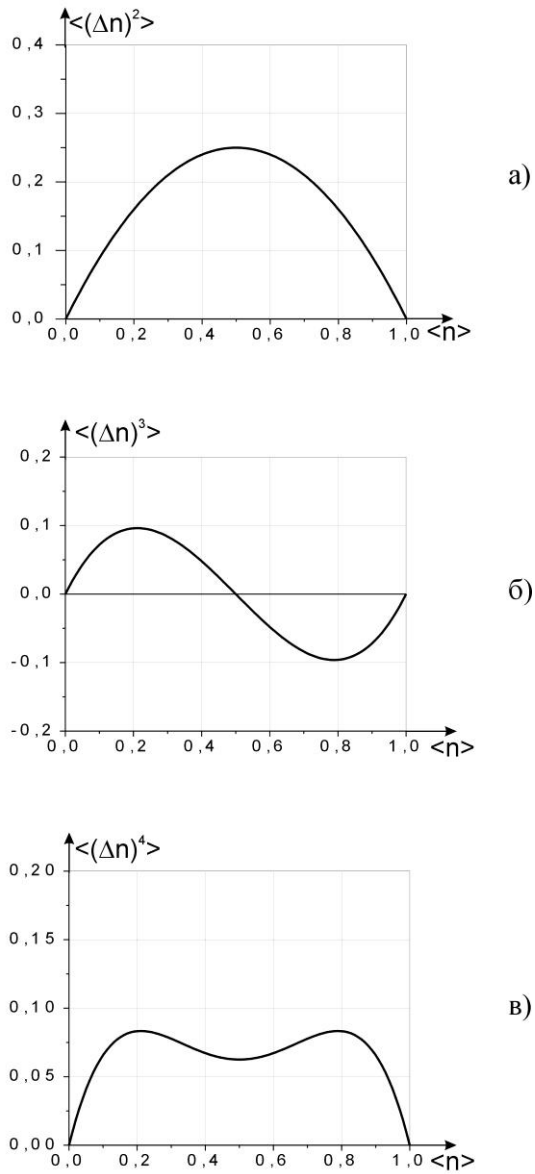


Рис. 3-9. Залежність характеристик флуктуацій розподілу Фермі-Дірака від середнього заповнення орбіталі.

Розглянемо далі центральні моменти вищих порядків для розподілу Фермі.
Для цього спочатку визначимо відповідні ступені для кількості частинок на
фіксованій орбіталі:

$$\langle N^M \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^M P(N) = \langle N \rangle, \quad (M = 1, 2, 3 \dots) \quad (13)$$

Неважко тепер знайти моменти вищих порядків, наприклад, третього:

$$\langle (\Delta N)^3 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^3 \rangle = \langle N^3 \rangle - 3\langle N^2 \rangle \langle N \rangle + 2\langle N \rangle^3 \quad (14)$$

(центральный момент четвертого порядку знаходиться аналогічно). Використовуючи тепер (13) знаходимо для Фермі-системи:

$$\left. \begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= \bar{N}(1 - \bar{N}), \\ \langle (\Delta N)^3 \rangle &= \bar{N}(1 - \bar{N})(1 - 2\bar{N}), \\ \langle (\Delta N)^4 \rangle &= \bar{N}(1 - \bar{N})(1 - 3\bar{N} + 3\bar{N}^2). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

і так далі (тут заради скорочення позначено $\langle N \rangle = \bar{N}$), причому $0 \leq \bar{N} \leq 1$. Графіки залежності деяких центральних моментів від середнього заповнення орбіталі наведено на Рис. 3-10.

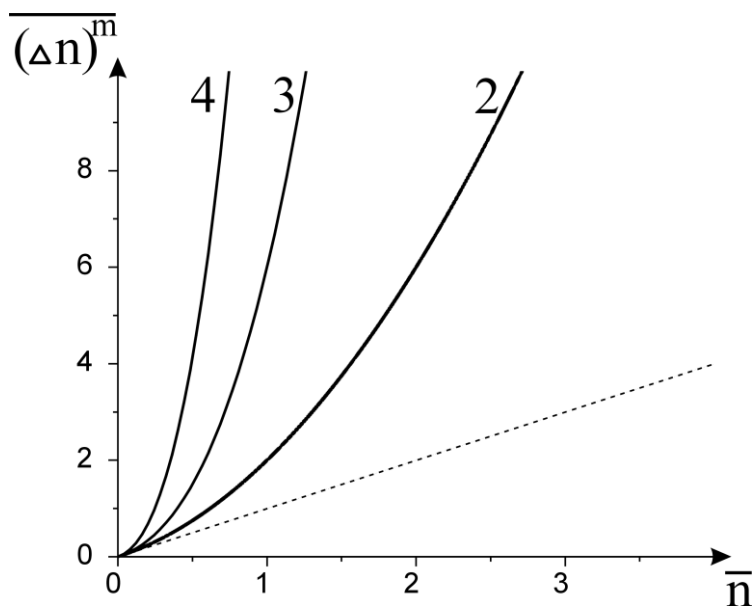


Рис.3-10. Центральні корелятори для розподілу Бозе-Ейнштейна. Цифри біля кривих – величини “m”.

Аналогічно можна знайти і декілька перших центральних моментів для розподілу Бозе:

$$\left. \begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= \bar{N}(1 + \bar{N}), \\ \langle (\Delta N)^3 \rangle &= \bar{N}(1 + \bar{N})(1 + 2\bar{N}), \\ \langle (\Delta N)^4 \rangle &= \bar{N}(1 + \bar{N})(1 + 9\bar{N} + 9\bar{N}^2). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Останні результати проілюстровано Рис.3-10. Зокрема, із (16) випливає, що для потужних світлових полів ($\bar{N} \gg 1$) теплового походження $\langle (\Delta N)^p \rangle \propto (\bar{N})^p$, тобто корелятори вищих порядків є функції високих ступенів.

§ 4-3. Термодинамічні флуктуації.

Відомо, що є фізичні величини, які точно зберігаються і є такі, що зберігаються «в середньому». Коли мова йде про термодинамічні характеристики малої підсистеми, що знаходиться в рівновазі з термостатом, то звичайно має місце другий випадок. При цьому за рахунок взаємодії з термостатом виникають флуктуації вимірюваних величин.

Розглянемо замкнену (консервативну) систему A^* з енергією E^* , яку розміщено в межах об'єму V^* (Рис. 3-6) і яка складається з N^* частинок.

$$E^* = E + E' ; \quad \Delta E = -\Delta E'$$

$$V^* = V + V' ; \quad \Delta V = -\Delta V'$$

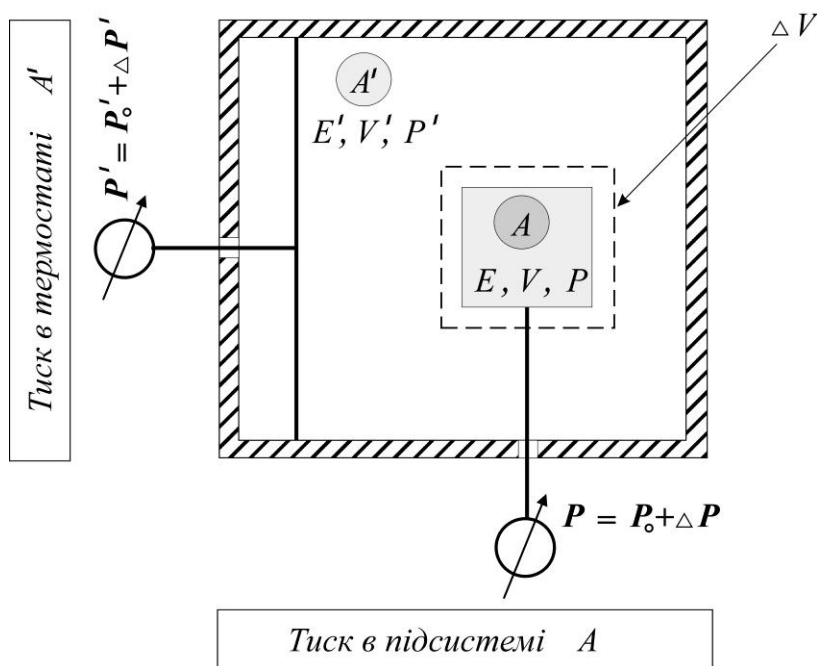


Рис.3-6. Флуктуації в малій підсистемі A , що розміщена в термостаті A' .

Об'єм V^* вважається “жорстким”, тобто його границі – фіксовані у просторі. Розділимо цю систему на дві частини A і A' , які складаються з N та N' компактно розміщених частинок. Ці частинки займають об'єми V і V' . Завдяки руху частинок останні величини можуть динамічно змінюватись (флуктуувати). Але при цьому повинні виконуватись умови зберігання:

$$E^* = E + E' = const_1, \quad V^* = V + V' = const_2, \quad N^* = N + N' = const_3 \quad (1)$$

(причина фіксації об'єму V^* буде обговорюватися далі). Тут і далі зірочка $*$ означає величини, що відносяться до системи A^* в цілому, штрих – до термостату A' ; без цих позначок – до малої підсистеми A , що є об'єктом дослідження.

Надалі вважаємо, що підсистема A (будемо називати її «об'єкт») набагато менша за термостат, тобто:

$$N \ll N', \quad V \ll V', \quad E \ll E'. \quad (2)$$

Тут N, N' – кількість частинок у підсистемах A, A' .

Нехай « x » означає деяку характеристику малої підсистеми A . Тоді у відповідності із результатами § 2-1

$$w(E^*, x) = C^* \Omega^*(E^*, x). \quad (3)$$

З другого боку, ентропію було введено раніш як

$$S = k_0 \ln \Omega, \quad S^* = k_0 \ln \Omega^*. \quad (4)$$

Зважаючи на (4), можна подати (3) в такому вигляді:

$$w(x) = C \cdot \exp[S^*(x)/k_0]. \quad (5)$$

(тут і далі сталий параметр E^* серед аргументів писати не будемо).

Якщо повна система складається з малої підсистеми A і термостату A' , то

$$S^* = S + S', \quad (6)$$

де S – ентропія об’єкта, а S' – ентропія термостату. Нехай у системі відбуваються флуктуації. Тоді:

$$x = \bar{x} + \Delta x, \quad S = \bar{S} + \Delta S, \quad S' = \bar{S}' + \Delta S' \quad (7)$$

(заради зручності усереднення за ансамблем тут позначено верхньою рискою).

Відповідно до цього можна записати

$$\left. \begin{aligned} w(\bar{x} + \Delta x) &= w_0(\bar{x}) \cdot \Delta w(\bar{x}, \Delta x), \\ w_0 &= C \cdot \exp\left[\frac{\bar{S} + \bar{S}'}{k_0}\right], \quad \Delta w = \exp\left[\frac{\Delta S + \Delta S'}{k_0}\right], \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

де w_0 – ймовірність основного (рівноважного) стану, а Δw – ймовірність флуктуаційного відхилення від рівноваги.

При розгляді флуктуацій треба звернути увагу на логіку визначення флуктуацій об’єму ΔV і кількості частинок ΔN . Наприклад, якщо об’єм V фіксовано в просторі, то кількість частинок в ньому може змінюватись. Але якщо самі частинки в той чи інший спосіб фіксовано⁵⁰, то за рахунок зміни позицій крайніх з них може флуктувати об’єм ΔV , який ці частинки охоплюють. При одночасній зміні ΔV і ΔN задача втрачає однозначність. Тому є потреба розглянути два варіанти:

А) кількість частинок $N = const$, об’єм флуктує ($\Delta V \neq 0$), або

Б) об’єм $V = const$, кількість частинок в цьому об’ємі флуктує ($\Delta N \neq 0$).

Розглянемо варіант «А», коли $N = const$, але інші параметри можуть флуктувати. Нагадаємо, що $\{S, V\}$ є природними аргументами енергії E , яка розглядається як термодинамічний потенціал. Розглядаючи залежність $E = E(S, V)$ можна зробити обернення функції у такому вигляді: $S = S(E, V)$. Тому в (3)-(5)

⁵⁰ При цьому і кількість цих частинок N також фіксована.

можна покласти $x \equiv \{E, V\}$, тобто як змінні будемо розглядати енергію та об'єм малої підсистеми A .

Далі можна йти звичайним шляхом і виразити $\Delta S, \Delta S'$ через $\Delta E, \Delta V$. Але виявляється, що краще робити навпаки: розкласти $\Delta E(S, V)$ в ряд Тейлора по $\Delta S, \Delta V$, а потім з цього розкладу знайти ΔS (і аналогічно $\Delta S'$). Візьмемо до уваги ту обставину, що енергії

$$E = \bar{E} + \Delta E, \quad E' = \bar{E}' + \Delta E' \quad (9)$$

та об'єми

$$V = \bar{V} + \Delta V, \quad V' = \bar{V}' + \Delta V' \quad (10)$$

об'єкта A і термостату A' за рахунок флуктуацій можуть змінюватись. Оскільки флуктуації відбуваються біля стану рівноваги, то і відхилення відповідних величин $\Delta E, \Delta V$ і т.д. треба відраховувати від їхніх рівноважних значень (\bar{E}, \bar{V}). Але при цьому повинні виконуватись умови (1) консервативності системи. Останнє означає, що

$$\Delta E = -\Delta E', \quad \Delta V = -\Delta V', \quad (11)$$

тобто підсистеми A, A' не є незалежними. Розглядаючи енергію E як функцію S, V , розкладемо її біля точки рівноваги системи в ряд Тейлора з точністю до квадратичних членів:

$$E(S, V) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \cdot \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 \right]. \quad (12-a)$$

Тут $E_0 \equiv E(\bar{S}, \bar{V})$ - значення енергії біля точки розкладу (\bar{S}, \bar{V}) . Взагалі кажучи, $E_0 \neq \langle E \rangle$, тобто енергія в точці розкладу не співпадає з середнім (по ансамблю) значенням енергії. Дійсно, з (12-а) випливає:

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_0 \overline{(\Delta S^2)} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_0 \overline{\Delta V^2} \right]. \quad (12-б)$$

Як виявляється, розклад з точністю до лінійних членів достатній лише для аналізу рівноважних процесів, а не флуктуацій. З попередніх параграфів ми знаємо (див. (4) §3-5), що

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = -P.$$

При цьому (12-а) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \Delta E &= E - \bar{E} = \delta E + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_0 \Delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_0 \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_0 \Delta V^2 \right] = \quad (13) \\ &= \delta E + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\underbrace{\left(\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_0 \Delta V \right)}_{\Delta T(S,V)} \Delta S - \underbrace{\left(\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_0 \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_0 \Delta S \right)}_{\Delta P(S,V)} \Delta V \right] \end{aligned}$$

(тут позначено $\delta E = E_0 - \bar{E}$), або

$$\Delta E = \delta E + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V] \quad (14)$$

(нижній індекс “0” означає, що відповідна величина береться у стані рівноваги).

Аналогічно можна перетворити розклад для $\Delta E'$ термостату:

$$\Delta E' = \delta E' + T'_0 \Delta S' - P'_0 \Delta V' + \frac{1}{2} [\Delta T' \Delta S' - \Delta P' \Delta V']. \quad (15)$$

Користуючись (13-15), знаходимо ΔS і $\Delta S'$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{T_0} \left\{ \Delta E - \delta E + P_0 \Delta V - \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V] \right\}, \\ \Delta S' &= \frac{1}{T'_0} \left\{ \Delta E' - \delta E' + P'_0 \Delta V' - \frac{1}{2} [\Delta T' \Delta S' - \Delta P' \Delta V'] \right\} \end{aligned} \right\}. \quad (16)$$

Знайдемо тепер зміну загальної ентропії системи $\Delta S + \Delta S'$, враховуючи, що в стані рівноваги виконуються умови:

$$T'_0 = T_0, \quad P'_0 = P_0. \quad (17)$$

При цьому отримуємо:

$$\begin{aligned} \Delta S + \Delta S' = & \frac{1}{T_0} \{(\Delta E + \Delta E') + P_0(\Delta V + \Delta V') - \\ & - \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) - \frac{1}{2}(\Delta T' \Delta S' - \Delta P' \Delta V')\} - \left(\frac{\delta E + \delta E'}{T_0} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Враховуючи консервативність системи $\Delta E + \Delta E' = 0$, $\Delta V + \Delta V' = 0$ (дивись (10)), знаходимо, що сумарна зміна ентропії та зміни інших параметрів пов'язані між собою наступним чином:

$$\Delta S + \Delta S' = -\frac{1}{2T_0}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) - \frac{1}{2T_0}(\Delta T' \Delta S' - \Delta P' \Delta V') - \left(\frac{\delta E + \delta E'}{T_0} \right). \quad (19)$$

При цьому функція Δw , яка визначає імовірність флуктуацій параметрів об'єкта A , набуває вигляду:

$$\Delta w = C_1 \cdot \exp \left[\frac{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S) + (\Delta P' \Delta V' - \Delta T' \Delta S')}{2k_0 T_0} \right], \quad (20)$$

де позначено:

$$C_1 = \exp \left[\frac{(E_0 + E'_0) - (\bar{E} + \bar{E}')}{k_0 T_0} \right]. \quad (21)$$

Оскільки коефіцієнт C_1 включає в себе тільки сталі (для нашої системи) величини, то надалі він буде вилучатися з Δw і переноситись до означення w_0 (8).

Розглянемо більш детально флуктуації характеристик термостату. По-перше, врахуємо, що з чотирьох величин - $\Delta P'$, $\Delta V'$, $\Delta T'$, $\Delta S'$ незалежними можуть

бути тільки дві. Зробимо деякі оцінки. Користуючись умовою (10) і обмежуючись у (16) першим (лінійним) наближенням, знаходимо:

$$\Delta S' \cong \frac{1}{T_0} (\Delta E' + P_0 \Delta V') = \frac{1}{T_0} (-\Delta E - P_0 \Delta V),$$

тобто

$$\Delta S' \approx -\Delta S \quad (22)$$

(більша точність не потрібна, бо у формулі (20) поруч із $\Delta S'$ є малий множник $\Delta T'$)⁵¹.

Таким чином, залишається розглянути тільки дві величини $\Delta T'$ та $\Delta P'$. Підкреслимо, що величини $\Delta T'$, $\Delta P'$ описують флуктуації термостату “в цілому”. Зрозуміло, якщо енергія термостату не змінюється, то і температура T' буде сталою (нагадаємо, температура є характеристикою середньої енергії, що припадає на один ступінь свободи або на одну частинку). Якщо ж енергія термостату змінилася на $\Delta E'$, то середня енергія однієї частинки змінюється на $\Delta E' / N'$ (N' – кількість частинок в термостаті). При цьому зміна температури термостату буде характеризуватися величиною

$$\Delta T' \propto \left| \frac{\Delta E'}{N'} \right| = \left| \frac{\Delta E}{N'} \right|, \quad (23)$$

бо температура - це енергетична характеристика в розрахунку на одну частинку. Аналогічно можна оцінити зміну температури об'єкта A :

$$\Delta T \propto \left| \frac{\Delta E}{N} \right|. \quad (24)$$

Оскільки за означенням (2) $N' \ll N$, то з порівняння (23-24) випливає:

⁵¹ До речі, з (21) випливає, що в лінійному (по флуктуаціях Δx) наближенні $\Delta S + \Delta S' \approx 0$ і $\Delta W \cong 1$. Тобто для розрахунку флуктуацій лінійного наближення замало.

$$\Delta T' \ll \Delta T . \quad (25)$$

Для того, щоб розглянути флуктуації температури $\Delta T'$ окремо від флуктуацій тиску $\Delta P'$, нам треба було вивчити флуктуації в ізобаричному процесі (що зроблено вище). А для того, щоб оцінити величину $\Delta P'$, ми повинні розглянути флуктуації в іншому процесі - ізотермічному.

Нагадаємо ще раз, що величина $\Delta P'$ характеризує флуктуації тиску в термостаті “в цілому” (залежність від координат відсутня). Тому флуктуацію $\Delta P'$ ми повинні розглядати як усереднену по всьому термостату. Для практичного виміру усередненого значення $\Delta P'$, треба мати манометр з дуже великою діафрагмою. При цьому тиск можна вимірювати в довільній частині термостату, в тому числі - на його зовнішній поверхні (див. Рис.3-07).

Зрозуміло, що в наших умовах (ізотермічний процес) зміна тиску пов'язана лише зі зміною об'єму⁵²:

$$\left| \frac{\Delta P'}{P_0} \right| \sim \left| \frac{\Delta V'}{V'} \right| \sim \left| \frac{\Delta V}{V} \right|; \quad \left| \frac{\Delta P}{P_0} \right| \sim \left| \frac{\Delta V}{V} \right|. \quad (26)$$

Оскільки $V' \gg V$, то $|\Delta P'| \ll |\Delta P|$ (Зрозуміло: чим більший об'єм усереднення – тим точніший результат, тобто менші відхилення).

Таким чином приходимо до висновку: флуктуаціями $\Delta T'$, $\Delta P'$ в (20) можна знехтувати. При цьому загальна формула для густини ймовірності флуктуацій може бути записана у вигляді:

$$\Delta w_N \propto \exp \left[\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_0 T_0} \right], \quad (N = const). \quad (27)$$

Останній результат називається **«головною формулою термодинамічних флуктуацій»**.

⁵² Формули (26) можна перевірити на прикладі ідеального класичного газу.

Тепер обговоримо причину, чому обмежуємось розглядом задачі з фіксованим об'ємом V^* . Фактично використовується інтуїтивне уявлення про те, *що флуктуації, які між собою просторово далеко рознесені не впливають одна на іншу*. А якщо це так, то не має значення – чи взагалі існують ті далекі флуктуації, чи ні. Тому жорстке закріплення границь об'єму V^* еквівалентне нехтуванню «далекими» флуктуаціями.

Тепер розглянемо варіант «Б»: зафіксуємо у просторі об'єм $V = const$, а кількість частинок N в ньому може флуктувати завдяки наявності дифузійного контакту (врахування рухомості частинок). Тепер зміна стану системи буде описуватись іншим набором незалежних змінних, а саме $\{S, N\}$. Розкладаючи ΔE у ряд Тейлора, отримуємо:

$$\begin{aligned} \Delta E(S, N) = & \delta E + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N + \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_0 \Delta N \right] \Delta S + \right. \\ & \left. + \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_0 \Delta N \right] \Delta N \right\} + \dots \cong \delta E + T_0 \Delta S + \mu_0 \Delta N + \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N]. \end{aligned} \quad (28)$$

Вище використано таке означення для хімічного потенціалу в точці рівноваги: $\mu_0 = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0$. Дійсно, нехай ентропія S залежить від змінних $\{E, N\}$.

Розглянемо її приріст в адіабатичному процесі ($S = const$) при невеликих відхиленнях від рівноваги:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_0 \Delta N = 0. \quad (29)$$

Використовуючи звичайні означення $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = \frac{1}{T}$, $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$, отримуємо

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} - \frac{\mu}{T} \Delta N = 0, \text{ звідки випливає формула для хімічного потенціалу:}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S . \quad (30)$$

Звернемо увагу, що в адіабатичному процесі $\Delta S = 0$, тому похідна в (30) береться при фіксованій ентропії.

Використовуючи далі аналогічну методику, яку викладено вище, неважко знайти:

$$\Delta S + \Delta S' = - \frac{\Delta T \Delta S + \Delta T' \Delta S' + \Delta \mu \Delta N + \Delta \mu' \Delta N'}{2k_0 T_0} \quad (31)$$

(члени, що містять $\delta E, \delta E'$ опускаємо, бо вони все одно будуть перенесені до означення w_0 (8)). Величини $\Delta \mu, \Delta \mu'$, що фігурують у (31), характеризують зміну хімічного потенціалу відповідних підсистем і можуть бути оцінені наступним чином:

$$|\Delta \mu| \propto \frac{|\Delta E|}{N}, \quad |\Delta \mu'| \propto \frac{|\Delta E'|}{N'} . \quad (32)$$

Оскільки $\Delta E' = -\Delta E$, а $N' \gg N$, то в умовах збереження загальної кількості частинок середній хімічний потенціал термостата A' буде змінюватись менше, ніж в малій підсистемі A , тобто

$$|\Delta \mu'| \ll |\Delta \mu| . \quad (33)$$

Зважаючи на (33), неважко отримати нову формулу, що визначає густину ймовірності флуктуацій в умовах фіксованості об'єму:

$$\Delta w_V \propto \exp \left[- \frac{\Delta \mu \Delta N + \Delta T \Delta S}{2k_0 T} \right], \quad (V = const) . \quad (34)$$

Як бачимо, термодинамічні флуктуації, що виникають в різних умовах, відрізняються між собою і потребують різного опису (порівняйте (27) і (34)).

§ 4-4. Застосування термодинамічної теорії флуктуації.

Користуючись загальною формулою (27) попереднього параграфу §4-3, можна знайти флуктуації різних термодинамічних величин. Вважаємо, що кожна макроскопічна підсистема складається із сукупності дуже великої кількості незалежних величин (частинок). При цьому із загальних міркувань випливає, що флуктуації повинні бути розподілені за гаусовим законом:

$$\Delta w(x) \sim \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{2a_x^2}\right). \quad (1)$$

Якщо флуктують дві незалежні характеристики системи, то

$$\Delta w(x, y) \sim \exp\left(-\frac{\Delta x^2}{2a_x^2} - \frac{\Delta y^2}{2a_y^2}\right) \quad (2)$$

(тут a_x^2, a_y^2 – середньоквадратична дисперсія величин x, y ; $\Delta x = x - x_0, \Delta y = y - y_0$).

Розглянемо частковий випадок системи, умови існування якої припускають незалежність змін температури T і об'єму V . Тоді:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V, \\ \Delta P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Підставимо (3) до (27) попереднього параграфу:

$$\Delta w = \exp\left[\frac{1}{2k_0T_0} \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \Delta T \right\}\right]. \quad (4)$$

Якщо скористатися співвідношеннями Максвелла⁵³ $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T$, але записати їх в оберненому вигляді⁵⁴.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (5)$$

то формула (4) спрощується:

$$\Delta w = \exp\left[\frac{1}{2k_0T_0}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \frac{1}{2k_0T_0}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2\right]. \quad (6)$$

З фізичних міркувань та порівняння (6) з (2), останній результат можна подати у вигляді

$$\Delta w \propto \exp\left[-\frac{(\Delta V)^2}{2 \langle (\Delta V)^2 \rangle} - \frac{(\Delta T)^2}{2 \langle (\Delta T)^2 \rangle}\right], \quad (7)$$

де величини, що стоять у знаменниках, мають фізичний зміст середньоквадратичного розкиду (дисперсії) температури та об'єму. Звернемо увагу на те, що формула (7) не може розглядатись як імовірність флуктуацій, бо вона не задовольняє умові нормування:

$$\int d(\Delta V) \int d(\Delta T) \cdot \Delta w = 1. \quad (8)$$

Взагалі кажучи, для нормування в (7) треба додатково ввести множник C_0 , але для наших потреб то несуттєво.

Порівнюючи (6, 7) і користуючись наступними означеннями:

⁵³ Формула (21-б) з §3-4.

⁵⁴ Нагадаємо, що $H=H(S,P)$, а $dH = TdS + VdP$, $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$. Звідси випливає $\frac{\partial T}{\partial P} \leftarrow \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial S}$.

- коефіцієнт теплоємності (при сталому об'ємі) $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$,
- ізотермічний коефіцієнт стислості $\gamma_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$,

знаходимо явні вирази для дисперсій відповідних величин:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -k_0 T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \gamma_T k_0 T V > 0, \quad (9)$$

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = k_0 T \left(\frac{1}{\partial S / \partial T}\right)_V = \frac{k_0 T^2}{C_V} > 0. \quad (10)$$

Зрозуміло, що конкретний вигляд формул для середньоквадратичних величин флуктуацій залежить від типу систем. Розглянемо, наприклад, ідеальний класичний газ. Для нього:

$$PV = RT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} = -\frac{V}{P}; \quad C_V = \frac{3}{2}R; \quad R = N_0 k_0. \quad (11)$$

В цьому випадку з (9, 10) неважко отримати конкретні залежності:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{k_0 T V}{P}, \quad \langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{2T^2}{3N_0}. \quad (12)$$

Можна розглянути також відносні флуктуації:

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = \frac{k_0 T}{PV} = \frac{1}{N_0}; \quad \frac{\langle (\Delta T)^2 \rangle}{T^2} = \frac{2}{3} \frac{1}{N_0}. \quad (13)$$

Як бачимо, на прикладі ідеального класичного газу неважко ще раз переконатися в справедливості закону $\frac{\Delta x}{\langle x \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N_0}}$ для середньоквадратичних відхилень (див. § 1-2).

Нагадаємо, що в розглянутому вище випадку T і V виступають як незалежні змінні. Тому корелятор

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0 . \quad (14)$$

У такий же спосіб можна розглянути незалежні флуктуації іншої пари величин: ентропії S і тиску P . В останньому випадку

$$\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0 , \quad (15)$$

а формули для флуктуацій температури і об'єму (9, 10) зазнають змін. Можна показати, що при використанні наборів величин $T - P$, $S - V$ не можна позбутися недіагональних доданків в (27) § 4-1 і таким чином звести вираз для Δw до форми (2). Це означає, що відповідні пари фізичних параметрів не можуть флуктувати незалежно один від одного.

Останнє можна пояснити таким чином.

1) флуктуації $\Delta T, \Delta P$ не можуть бути незалежними, бо температура визначає кінетичну енергію, яка у свою чергу визначає тиск.

2) флуктуації $\Delta S, \Delta V$ не можуть бути незалежними, бо при зміні об'єму змінюється кількість можливих станів (а це визначає зміну ентропії).

Таким чином набір пар (X, Y) термодинамічних величин, які можуть флуктувати незалежно один від одного, виявляється меншим, ніж кількість незалежних середніх величин.

§ 4-5. Термодинаміка систем зі змінною кількістю частинок

В попередніх розділах розглядалися системи з фіксованою кількістю частинок одного типу. Отримані результати підлягають узагальненню у випадку дифузійних контактів між підсистемами A і A' , що містять суміш частинок різних типів $\{N_i\} \equiv N_1, N_2, \dots, N_n$. Внаслідок хімічних реакцій рівноважна кількість частинок і співвідношення між концентраціями частинок різних типів також можуть змінюватись.

Для обговорення загальних властивостей концентраційної залежності термодинамічних потенціалів, спочатку розглянемо математичні властивості адитивності у найпростішому випадку, а саме: для системи, що складається з N частинок одного типу⁵⁵.

За означенням *адитивність* – це властивість величин, яка полягає в тому, що значення величини, яка відповідає цілому об'єкту, дорівнює сумі значень величин, що відповідають його частинам. Відповідно до цього, у термодинаміці *адитивність* деякої величини X означає, що при збільшенні кількості частинок в m разів величина X також збільшується в m разів. В газах такі властивості можуть мати місце у випадку, коли властивості окремої частинки не залежать від оточення, тобто коли можна знехтувати міжмолекулярною взаємодією. В цьому випадку адитивними можна вважати усі термодинамічні потенціали E, F, G, H , ентропію S та об'єм V . Всі адитивні величини X входять у формули макроскопічної термодинаміки як X/N . Але температура T і тиск P не є адитивними величинами, так як не залежать

⁵⁵ У випадку, коли є тільки один тип частинок, нижній індекс біля N будемо опускати.

від кількості частинок N . Тому вони входять у формули незалежно від N . Як наслідок можна записати такі функціональні зв'язки:

$$\frac{E}{N} = f_E\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (1-a)$$

$$\frac{F}{N} = f_F\left(T, \frac{V}{N}\right), \quad (1-б)$$

$$\frac{H}{N} = f_H\left(\frac{S}{N}, P\right), \quad (1-в)$$

$$\frac{G}{N} = f_G(T, P). \quad (1-г)$$

Звертаємо увагу, що права частина (1-г) не залежить від кількості частинок N . Узагальнення (1) на випадок сукупності частинок різних типів потребує введення нових функцій. Як приклад розглянемо внутрішню енергію E . В загальному випадку вона повинна розглядатись як функція таких змінних:

$$E = E(S, V, \{N_i\}), \quad (2)$$

де $\{N_i\} \equiv N_1, N_2, N_3, \dots$ означає сукупність значень кількості частинок усіх типів. В такому разі доводиться вводити не один хімічний потенціал μ (див. (20) §2-2), а цілий набір⁵⁶ μ_i . У відповідності із (2) повний диференціал внутрішньої енергії отримає порівняно з (2 §3-5) додаткові складові:

$$dE(S, V, \{N_i\}) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i(S, V, \{N_i\})dN_i, \quad (3-a)$$

де хімічний потенціал μ_i

⁵⁶ В §2-2 вважалось, що за умовчанням система A не змінює свій об'єм, тобто $V = const$.

$$\mu_i(S, V, \{N_i\}) = \left(\frac{\partial E(S, V, \{N_i\})}{\partial N_i} \right)_{S, V}. \quad (3-6)$$

Умови рівноваги також узагальнюються і реалізуються окремо для частинок різних типів:

$$\mu_i = \mu'_i. \quad (4)$$

При цьому хімічний потенціал частинок i в рівновазі є сталою величиною в усьому середовищі, включаючи термостат (μ'_i - хімічний потенціал частинок в термостаті).

Використовуючи для заміни термодинамічних змінних таку ж методику, як і в §3-5, отримуємо узагальнення для інших термодинамічних потенціалів:

$$dF(T, V, \{N_i\}) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i(T, V, \{N_i\})dN_i, \quad (4-a)$$

$$dH(S, P, \{N_i\}) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i(S, P, \{N_i\})dN_i, \quad (4-6)$$

Із (4) зокрема впливає схема визначення хімічних потенціалів у різних змінних:

$$\mu_i(T, V, \{N_i\}) = \left(\frac{\partial F(T, V, \{N_i\})}{\partial N_i} \right)_{T, V}, \quad (5-a)$$

$$\mu_i(S, P, \{N_i\}) = \left(\frac{\partial H(S, P, \{N_i\})}{\partial N_i} \right)_{S, P}. \quad (5-6)$$

Проте розклад термодинамічного потенціалу Гіббса G має певні особливості. Як наслідок (1-г) коефіцієнт розкладу, що формально може бути записаний як $\mu_i(T, P, \{N_i\})$, насправді не залежить від $\{N_i\} \equiv N_1, N_2, N_3, \dots$, так як змінні (T, P) не є адитивними величинами. Тому надалі відповідний хімічний потенціал буде позначатися як $\mu_i(T, P)$. При цьому повний диференціал термодинамічного потенціалу Гіббса може бути подано у вигляді,

$$dG(T, P, \{N_i\}) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i(T, P)dN_i, \quad (6-a)$$

де

$$\mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G(T, P, \{N_i\})}{\partial N_i} \right)_{T, P}, \quad (6-b)$$

Фізичний зміст хімічного потенціалу – то зміна термодинамічного потенціалу при додаванні в систему однієї частинки. Зрозуміло, що його величина залежить від умов, в яких відбувається інжекція частинок в систему⁵⁷.

Так як зміна кількості частинок є природним наслідком хімічних реакцій, то отримані узагальнення (3-6) знаходять широке використання в теоретичній хімії. Типовими умовами багатьох хімічних реакцій є такі: тиск – сталий (наприклад, атмосферний протягом всього часу реакції), тобто $dP = 0$), тепло в зону реакції ззовні не поступає (реакція відбувається в термостаті, $dS = 0$). Це є причиною популярності використання в хімії такого термодинамічного потенціалу як **ентальпія**. Звернемо увагу, що в процесі реакції суміш речовин може суттєво нагріватися (охолоджуватись). Тобто в обраних умовах температура системи може змінюватись: $T \neq const$.

Проте якщо використовується апаратура, що фіксує температуру і тиск ($dT = 0$, $dP = 0$), то більш доцільно використовувати термодинамічний потенціал Гіббса:

$$dG(T, P, \{N_i\}) = \sum_i \mu_i(T, P)dN_i, \quad (T = const, P = const) . \quad (7)$$

Зрозуміло, що процес підтримання сталої температури в процесі реакції може вимагати додаткового нагрівання/охолодження системи (тобто в цьому випадку $dS \neq 0$).

⁵⁷ Або від умов, в яких відбувається хімічна реакція.

Внаслідок простоти структури правої частини (7) інтегрування останнього рівняння відбувається тривіально і дає дуже важливий для теоретичної хімії результат:

$$G(P, T, \{N_i\}) = \sum_i \mu_i(T, P) \cdot N_i . \quad (8)$$

Якщо хімічні потенціали $\mu_i(T, P)$ є табличними даними, то завдяки (8) можна передбачати енергетичні наслідки різних хімічних реакцій.

При наявності статичного електричного поля, що описується скалярним потенціалом $\varphi(\vec{r})$, хімічний потенціал змінюється :

$$\mu_i = \mu_{0i} + \sum_p q_{pi} \cdot \varphi(\vec{r}_p), \quad (9)$$

але співвідношення (8) залишається справедливим (тут i - номер компоненти, q_{pi} - заряд однієї частинки типу p , що знаходиться в точці \vec{r}_p).

Умови рівноваги відповідають мінімуму того термодинамічного потенціалу, аргументи якого правлять за незалежні змінні. Якщо незалежними змінними є температура T і тиск P , то це є термодинамічний потенціал Гіббса G (8). При цьому умови мінімуму повинні виконуватись для всіх компонент, тобто для усіх m . Використовуючи (6-а) при $dP = 0, dT = 0$ отримуємо низку умов мінімумів⁵⁸, які повинні виконуватись одночасно:

$$\frac{dG(P, T, \{N_i\})}{dN_m} = \sum_i \mu_i(T, P) \cdot \frac{dN_i}{dN_m} = 0 . \quad (10)$$

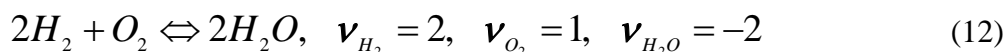
Нагадаємо, що будь-яку хімічну реакцію можна записати у вигляді символічної рівності (якщо перенести всі члени в один бік):

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 , \quad (11)$$

⁵⁸ Для цього достатньо обидві сторони (6-а) поділити на dN_m .

де A_i – хімічні символи речовини, що вступають у реакцію, ν_i – *стехіометричні коефіцієнти*⁵⁹. Сума по i поширюється на всі речовини, які беруть участь у цій реакції.

Наприклад, для реакції:



(знак «мінус» виходить із-за того, що відповідна величина, яка при звичайній формі запису відповідає результату реакції, переноситься у лівій бік рівняння). Умова (11) в опосередкованому вигляді пов'язує між собою всі кількісні характеристики речовин $\{N_i\}$, які приймають участь в хімічній реакції. При цьому

$$\frac{dN_i}{dN_m} = \frac{\nu_i}{\nu_m} . \quad (13)$$

Умова рівноваги для речовин, що взаємодіють в процесі хімічної реакції, знаходиться з (10), (13) і може бути записана у такому вигляді:

$$\sum_i \nu_i \cdot \mu_i(T, P) = 0 . \quad (14)$$

Існують таблиці хімічних потенціалів різних речовин, що були визначені експериментально. Ті речовини, концентрації яких можуть змінюватись незалежно, називаються «*компонентами*» хімічної системи. Звичайно використовується така умова: речовини, що існують в рівноважному стані внаслідок хімічних реакцій, повинні утворювати однорідну (гомогенну) систему (приклад: рівновага в рідкій частині хімічної системи розглядається окремо від осаду).

Якщо при хімічних реакціях початкові речовини повністю перетворюються в інші сполуки, то число незалежних концентрацій буде меншим ніж число різних речовин на число можливих реакцій (зв'язків). Крім того, наявність зв'язку (14)

⁵⁹ Стехіометричні коефіцієнти – то цілі (додатні або від'ємні) числа, які показують, у яких співвідношеннях молекули речовини вступають у реакцію

дозволяє визначати хімічний потенціал нових компонент, що утворилися в результаті хімічних реакцій.

Наприклад, нехай між речовинами A, B відбувається хімічна реакція



Знаючи хімічні потенціали речовин A, B і використовуючи (14) можна визначити хімічний потенціал речовини C , що утворилася в процесі реакції:

$$\mu_C = \frac{1}{\nu_C} [\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B]. \quad (16)$$

При рішенні конкретних проблем у багатьох практичних випадках задається не кількість частинок, а концентрація речовин C_i . Якщо в умовах $T = const, P = const$ теплове розширення/стискання відсутнє (тобто $V = const$), то результати цього розділу можуть бути переформульовані в термінах концентрацій компонент.

§ 4-9. ІСТОРИЧНА ДОВІДКА

1858 - 1947)

Макс Карл Ернст Людвіг ПЛАНК

(Max Karl Ernst Ludwig PLANK,

Видатний фізик-теоретик, один із творців квантової теорії. Народився в м.Кіль (Німеччина).

Навчався в Мюнхенському та Берлінському університетах (1874-1878). Працював у Мюнхенському університеті (1880-1885), Кільському університеті (професор, 1885-1889), Берлінському університеті (професор, 1889-1928).

Основні роботи пов'язані з теорією випромінювання, теорією відносності, квантовою механікою, термодинамікою і статистичною фізикою. Першим запропонував гіпотезу квантів для усунення суперечностей в теорії випромінювання (1900), встановив фундаментальний закон відповідності між енергією кванта й частотою хвилі $E = h\omega$. Ввів до наукового обігу нову світову сталу, відому як «константа Планка» (або «квант дії» h). На основі гіпотези квантів сформулював закон спектрального розподілу енергії випромінювання абсолютно чорного тіла («формула Планка»), що потім був підтверджений експериментально.

Датою народження квантової механіки звичайно вважається 14 грудня 1900р., коли на засіданні Німецького фізичного товариства М.Планк зробив свою знамениту доповідь про нове формулювання закону випромінювання абсолютно чорного тіла. Потім ідея Планка про дискретність спектра гармонійного осцилятора була розвинена А.Ейнштейном, що ввів поняття кванта випромінювання - фотона (1905).

В 1894 р. обрано членом Берлінської Академії Наук, надалі протягом більше 40 років він займав у ній посаду «неодмінного секретаря» (1902-1943). За відкриття в області теорії випромінювання нагороджено Нобелівською премією (1918).

Гл.5 Ідеальні системи

§ 5-1. Ідеальний класичний газ

Розглянемо ідеальний газ, що складається з N однакових класичних частинок масою m кожна, і який замкнено у непроникну прямокутну посудину зі сторонами L_x, L_y, L_z . Нагадаємо деякі визначення:

Газ називається *ідеальним*, якщо середнє значення потенційної енергії взаємодії між молекулами U набагато менше середнього значення кінетичної енергії молекул⁶⁰:

$$E_{\text{кин}} \gg U. \quad (1)$$

Умова (1) дозволяє нехтувати малою взаємодією між молекулами при розрахунках статистичної суми.

Газ називається *невиродженим або класичним*, якщо виконується умова

$$\lambda_B \ll a, \quad (2)$$

(тобто дебройлівська довжина хвилі λ_B набагато менше середньої відстані між молекулами a). В останньому випадку кожну окрему молекулу можна вважати об'єктом, що може бути пронумерований (незважаючи на хімічну ідентичність всіх молекул). Тобто в «класичному газі» можна розглядати кожну молекулу окремо.

Якщо ж $\lambda_B \sim a$, то частинки не можна відрізнити в силу їхньої тотожності, і треба враховувати квантові властивості. Такий газ називається *виродженим, або квантовим*.

Припустимо, що ідеальний класичний газ перебуває в рівновазі при температурі T . Якщо умову (2) виконано, то можна зосередити увагу на вибраній одній молекулі й розглядати її як малу систему, що перебуває в контакті з *термостатом* (яким є система:

⁶⁰ Модель ідеального газу була запропонована Дж.Герпатом (J.Herapath) у 1847 р. Але тільки в 1860 р. на з'їзді хіміків в Карлсруе було дано чітке визначення термінів «атом» та «молекула». До того часу звичайно застосовувався термін «корпускула».

всі інші молекули газу + стінки посудини). Статистична ймовірність знайти виділену таким чином молекулу в стані n дорівнює :

$$w_m = \frac{1}{Z_1} \exp\left(-\frac{E_m}{k_0 T}\right), \quad Z_1 = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right). \quad (3)$$

Тут n, m – повні набори квантових чисел; індекс «1» біля Z вказує, що статистична сума розраховується для однієї молекули.

Умова (1) дозволяє знехтувати енергією взаємодії між молекулами при обчисленні енергії системи. Для одноатомного газу енергія виділеної частинки має тільки кінетичний компонент (збудженням електронних оболонок знехтуємо). При цьому кожний можливий **(мікро)стан** частинки визначається набором трьох квантових чисел: n_x, n_y, n_z , а його енергія визначається точно так само, як енергія квантової частинки в тривимірній нескінченно глибокій потенційній ямі:

$$E_n^K \equiv E^K(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right], \quad (4)$$

($n_j \geq 0$ – довільні позитивні цілі числа: $n_j = 0, 1, 2, \dots$; $j = x, y, z$).

У випадку багатоатомного газу (наприклад, кисню O_2 або метану CH_4) спектр енергій ускладнюється:

$$E_m = E_n^{(K)} + E_f^{(b)}, \quad m = \{n, f\} \quad (5)$$

Тут $E_f^{(b)}$ – внутрішньомолекулярна енергія, пов'язана з коливаннями або обертаннями молекули. Ці рухи незалежні від поступального руху й задаються своїми квантовими числами f . Звичайно вважається, що наявність стінок посудини не впливає на $E_f^{(b)}$ (якщо зіткнення зі стінкою є абсолютно пружними), внаслідок чого $E_f^{(b)}$ не залежить від розмірів $L_{x,y,z}$. Надалі внутрішньомолекулярною енергією будемо нехтувати.

Знайдемо тепер статистичну суму для однієї частинки в об'ємі V :

$$Z_1 = \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad \beta = \frac{1}{k_0 T} \quad . \quad (6)$$

В (6) квантові числа n утворюють **повний набір**, при якому всі стани є невинродженими. При цьому $\Omega_n = 1$.

Обмежимося далі розглядом тільки одноатомного газу (тобто можливим об'єднанням атомів у молекули нехтуємо). Оскільки розраховується Z_1 для однієї частинки, то потрібно використовувати просту статистичну (а не велику статистичну) суму. Відповідно до наших означень

$$Z_1 = \sum_{n_x=0}^{+\infty} \sum_{n_y=0}^{+\infty} \sum_{n_z=0}^{+\infty} \exp \left[-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_0 T} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] = Z_1^{(x)} Z_1^{(y)} Z_1^{(z)}, \quad (7)$$

де введено позначення:

$$Z_1^{(i)} = \sum_{n_i=0}^{+\infty} \exp(-A_i n_i^2), \quad A_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_0 T L_i^2}, \quad (i = x, y, z) \quad . \quad (8)$$

Нижній індекс 1 указує, що всі статистичні суми беруться для однієї частинки.

Залишається обчислити одну з цих сум, наприклад $Z_1^{(x)}$. Це неважко зробити, якщо врахувати, що для макроскопічної системи коефіцієнти A_i мають дуже малі значення¹. У цьому випадку сусідні члени в сумі дуже мало відрізняються один від іншого, так що без великої помилки можна замінити підсумовування інтегруванням:

¹ Наприклад, якщо $m \sim 10^{-24}$ г, $L_i \sim 1$ см, $T \sim 300$ К, то $A_i \sim 10^{-10}$.

$$Z_1^{(x)} = \left(\frac{1}{\Delta n_x \sqrt{A_x}} \right) \sum_{n_x} \exp(-A_x n_x^2) \Delta n_x \sqrt{A_x} = \frac{1}{\sqrt{A_x}} \sum_{u_x} e^{-u_x^2} \Delta u_x \cong$$

$$\cong \frac{1}{\sqrt{A_x}} \int_0^\infty e^{-u_x^2} du_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_x}} = \sqrt{\frac{mk_0 T}{2\pi}} \cdot \frac{L_x}{\hbar}, \quad (\Delta n_x = 1). \quad (9)$$

Аналогічні результати можна записати і для $Z_1^{(y)}$, $Z_1^{(z)}$. В результаті знаходимо шукану статистичну суму:

$$Z_1 = Z_1^{(x)} Z_1^{(y)} Z_1^{(z)} = \left(\frac{mk_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V. \quad (10)$$

Тепер можна знайти середню енергію однієї частинки, користуючись формулою (11) § 2-5:

$$E_1 = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1. \quad (11)$$

Оскільки

$$\ln Z_1 = \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left[\frac{1}{\hbar^3} \left(\frac{mk_0}{2\pi} \right)^{3/2} \right], \quad (12)$$

то з (10,11) випливає:

$$E_1 = \frac{3}{2} k_0 T. \quad (13)$$

Для системи N одноатомних частинок середня кінетична енергія системи дорівнює:

$$E = \frac{3}{2} N k_0 T. \quad (14)$$

Якщо ж розглядати газ багатоатомних частинок (молекул), то потрібно враховувати внутрішні ступені свободи. При цьому енергія кожної частинки розпадається на кінетичну енергію поступального руху і внутрішньомолекулярну енергію E_1^b :

$$E_1 = \frac{3}{2}k_0T + E_1^{(b)}(T) . \quad (15)$$

Оскільки середня енергія внутрішньо молекулярного руху $E_1^{(b)}(T)$ багатоатомної частинки не залежить від розташування навколишніх частинок, то вона не може бути залежною від об'єму V , чи форми посудини.

Отже, можна зробити висновок:

енергія ідеального класичного газу залежить тільки від температури і кількості частинок, але не залежить від розмірів і форми посудини.

Це твердження відоме як закон Джоуля (1845). До речі, саме з цього закону випливає ідея виміру температури T за енергією газу: $E = f(T)$.

Далі знайдемо тиск ідеального класичного газу. Відповідно до (7) § 3-2, внесок у тиск, обумовлений однією молекулою газу, дорівнює:

$$P_1 = k_0T \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \right)_T . \quad (16)$$

Використовуючи (10), (12), неважко знайти :

$$P_1 = k_0T \frac{1}{V} . \quad (17)$$

Для всього газу (що складається з N частинок) тиск в N раз вищий (тобто $P = NP_1$), звідки випливає, що між термодинамічними параметрами розглянутого газу існує взаємозв'язок:

$$PV = Nk_0T . \quad (18)$$

Отримане в такий спосіб співвідношення називається *рівнянням Клайперона-Менделєєва*. Воно відіграє роль рівняння стану ідеального класичного газу. В трохи іншому вигляді воно було отримане Б.Клайпероном у 1834 р. Пізніше Дмитро Менделєєв об'єднав його із законом Авогадро, надавши йому сучасної форми (18).

§ 5-2. Квантовий об'єм

Пер повертаємось до розгляду багаточастинкової задачі. Як було з'ясовано раніше, середня кількість частинок $\langle n_{\tilde{k}} \rangle$ на одній орбіталі \tilde{k} визначається розподілами

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle = \frac{1}{\exp\left[\frac{E_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T}\right] \pm 1} \quad (1)$$

для статистики Фермі (+) і Бозе (–) відповідно. Нехай $n_{\tilde{k}}$ – це реальна кількість частинок на орбіталі \tilde{k} . Якщо загальну кількість частинок N у системі фіксовано, то $\sum_{\tilde{k}} n_{\tilde{k}} = N$, що після усереднення веде до умови нормування :

$$\sum_{\tilde{k}} \langle n_{\tilde{k}} \rangle = N \quad (2)$$

(підсумовування проводиться за повним набором квантових чисел \tilde{k} одночасткових орбіталей розглядаємої системи).

Класична статистика (див. § 2-9) реалізується в області

$$(E_{\tilde{k}} - \mu) \gg k_0 T. \quad (3)$$

При цьому заселеність орбіталі

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle \approx \exp\left[\frac{\mu - E_{\tilde{k}}}{k_0 T}\right] \quad (4)$$

вже не залежить від типу квантової статистики. Нерівність (3) відповідає такій умові для середньої кількості частинок на орбіталі:

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle \ll 1, \quad (5)$$

(тобто всі стани “майже порожні”). Зробивши підсумовування в (2) по всіх орбіталях \tilde{k} і з огляду на (4) неважко знайти співвідношення⁶¹, що справедливе в області (3,5) класичної статистики:

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_0T}\right) \cdot Z_1 = N. \quad (6)$$

Воно може бути використано як умова для знаходження хімічного потенціалу.

Вище фігурує статистична сума Z_1 , знайдена для однієї частинки (див. § 4-1):

$$Z_1 = \sum_{\tilde{k}} \exp\left[-\frac{E_{\tilde{k}}}{k_0T}\right]. \quad (7)$$

З (6) безпосередньо випливає, що у випадку класичної статистики хімічний потенціал N - частинкової системи може бути визначений через характеристики одночастинкової системи в наступний спосіб:

$$\mu = k_0T \cdot \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right). \quad (8)$$

Використовуючи знайдене у попередньому параграфі значення одночастинкової статсуми (див. (9) §4-1)

$$Z_1 = V \left(\frac{mk_0T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (9)$$

знаходимо з (8) хімічний потенціал газу в класичному наближенні:

$$\mu(T, V, N) = k_0T \cdot \ln\left(\frac{V'_0}{V_1}\right). \quad (10)$$

⁶¹ Необхідна умова справедливості (6): кількість частинок в істотно квантових станах має бути малою порівняно з N .

Введені тут величини

$$V'_Q = \left[\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0T} \right]^{3/2}, \quad V_1 = \frac{V}{N} \quad (11)$$

мають розмірність об'єму. Зрозуміло, що V_1 – це середній об'єм, що припадає на одну частинку. Для визначення фізичного змісту V'_Q знайдемо середню довжину хвилі де Бройля однієї з частинок газу при температурі T :

$$\lambda_B^0 \equiv \langle \lambda_B \rangle \approx \frac{h}{mv_0} = \sqrt{\frac{h^2}{2mk_0T}} \quad (12)$$

(тут v_0 – найбільш імовірна швидкість). Порівнюючи (12) з (11), знаходимо, що V'_Q - це об'єм порядку $(\lambda_B^0)^3$. Більш точно

$$V'_Q = (d_0 \lambda_B^0)^3, \quad (13)$$

де чисельний коефіцієнт $d_0 = 2\sqrt{\pi}$.

Таким чином, величина V'_Q визначає той об'єм простору, у якому істотні квантові властивості частинки. Саме тому V'_Q можна назвати **квантовим об'ємом**. Класичний опис газу є справедливим при виконанні нерівності

$$V'_Q \ll \frac{V}{N}, \quad (14)$$

тобто коли всі частинки розміщені достатньо далеко одна від одної (в середньому).

Звернемо увагу, що в змінних (T, V) величина μ залежить від N (див. (10, 11)).

Але при використанні змінних (T, P) ⁶² хімічний потенціал

⁶² Використовується рівняння рівноважного стану ІКГ.

$$\mu(T, P) = k_0 T \cdot \ln \left(P \frac{V'_\varrho(T)}{k_0 T} \right) \quad (15)$$

стає універсальною характеристикою речовини, яка є однаковою як для однієї частинки, так і для довільної кількості однакових частинок в будь-якому об'ємі. Тому при розрахунку енергетичних співвідношень в хімії часто застосовується термодинамічний потенціал Гіббса G , який визначається в змінних (T, P) .

До речі, використовуючи визначення квантового об'єму можна записати одночастинкову статистичну суму (9) у вигляді

$$Z_1 = \frac{V}{V'_\varrho}, \quad (16)$$

тобто у класичних межах Z_1 має простий фізичний зміст: це кількість квантових об'ємів в області V руху частинки.

Відзначимо суттєву особливість результату (10, 11). Розглядається система, яка називається «ідеальний класичний газ». Однак у хімічному потенціалі залишається стала Планка, що є головною ознакою наявності квантових особливостей системи! Тому можна казати про «рудиментарний вплив» квантових властивостей частинок на їх класичну поведінку.

Тепер перейдемо до знаходження ентропії S класичного газу. Використовуючи формулу Больцмана (20) §3-3, спочатку знаходимо ентропію однієї частинки:

$$S_1 = -k_0 \sum_{\tilde{n}} w_{\tilde{n}} \ln w_{\tilde{n}} = \frac{\langle E_1 \rangle}{T} + k_0 \ln Z_1 = k_0 \ln \left(\frac{V e^{3/2}}{V'_\varrho} \right). \quad (17)$$

Тут $\langle E_1 \rangle$ – середня енергія однієї частинки, а $\tilde{n} = \{\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \dots\}$ – повний набір квантових чисел для одночастинкової орбіталі⁶³. Але питання про те, як знайти ентропію N –

⁶³ До речі, з (15) випливає співвідношення: $F_1 = E_1 - S_1 T_1 = -k_0 T \ln Z_1$.

частинкової системи, знаючи ентропію однієї частинки, залишається поки відкритим. Тому використаємо обхідний шлях.

Один з варіантів знаходження N -частинкової ентропії S полягає у використанні зв'язку між S і хімічним потенціалом:

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (18)$$

Відповідно до структури правої частини (18), ентропія залежить від наступних аргументів:

$S = S(E, V, N)$. При цьому $\frac{\mu}{T} = f(E, V, N)$. Тому спочатку потрібно виразити μ (10) як функцію E, V, N використовуючи, наприклад, співвідношення $E = 3N k_0 T / 2$, або

$$k_0 T(E, N) = \frac{2E}{3N}. \quad (19)$$

Після цього можна проінтегрувати (18) по dN при фіксованих E і V :

$$S(E, V, N) - S(E, V, 0) = - \int_0^N \frac{\mu(E, V, N') dN'}{T(E, N')}. \quad (20)$$

З огляду на те, що ентропія за відсутності частинок (тобто при $N = 0$) дорівнює нулю та використовуючи стандартний інтеграл

$$\int_0^N dN' \ln N' = N \ln N - N = N(\ln N - 1), \quad (21)$$

знаходимо ентропію S для системи N частинок:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= -k_0 \int_0^N \left\{ \ln \left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi \hbar^2}{mE} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \ln N' \right\} dN' = \\ &= -k_0 N \left\{ \ln \left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi \hbar^2}{mE} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} (\ln N - 1) \right\}. \end{aligned} \quad (22)$$

Звернемо увагу, що в (22) автоматично виконується умова $S(E, V, N = 0) = 0$.

В деяких задачах необхідно знати ентропію у змінних T, V, N . Використовуючи (19, 22), знаходимо:

$$S(T, V, N) = k_0 N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{V'_0 N} \right] \right\}. \quad (23)$$

Формула (23) відома під назвою **формула Сакура-Тетроде**⁶⁴. Її можна переписати у вигляді:

$$S(T, V, N) = k_0 N \ln \left[\frac{V}{V'_0 N} \right], \quad (24)$$

де введено **перенормований квантовий об'єм**.

$$V'_0 = \frac{V'_0}{e^{5/2}} = \frac{1}{e^{5/2}} \left[\frac{2\pi \hbar^2}{m k_0 T} \right]^{3/2}. \quad (25)$$

При рішенні багатьох задач вважається, що ентропія є адитивною функцією по відношенню до ентропії частин системи. Це твердження вимагає обговорення, бо функція (24)

$$S(T, V, N) = N S_1 - k_0 N \ln N \quad (26)$$

має неадитивну структуру (вище введено позначення для ентропії однієї частинки $S_1 = S(T, V, 1) = k_0 \ln(V/V'_0)$). Проте ентропія перетворюється в адитивну функцію, якщо разом із зміною кількості частинок N змінювати об'єм V таким чином, щоб залишити $V_1 = \text{const}$ (тобто об'єм, що припадає на одну частинку, залишається без змін).

⁶⁴ O.Sackur. Ann.der Phys. v.36, p.958 (1911); v.40, p.67 (1913).

H.Tetrode. Ann.der Phys. v.38, p.431 (1912); v.39, p.255 (1912).

Остання умова автоматично виконується, якщо замість (T, V, N) використовувати інший набір змінних, а саме (T, P, N) . Дійсно, із (24) і рівняння стану ідеального газу (18) § 5-1 випливає, що в умовах сталості тиску $P = const$ ентропія

$$S(T, P, N) = k_0 N \ln \left[\frac{k_0 T}{P \cdot V_Q} \right] \quad (27)$$

стає адитивною функцією відносно кількості частинок N (аналогійно μ (15)).

Знаючи ентропію, можна знайти інші характеристики системи: наприклад, термодинамічні потенціали, теплоємність. Як приклад знайдемо питому теплоємність газу (тобто теплоємність одного грам-моля речовини). За означенням⁶⁵:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (28)$$

Використовуючи (24), неважко знайти

$$C_V = RT \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{m k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{3}{2} R \quad (29)$$

(тут $R = k_0 N$), тобто, як і слід було очікувати, приходимо до класичного **закону Дюлонга-Пті**.

Нагадаємо, що в адіабатичних процесах ентропія S зберігається⁶⁶. Це можливо, коли функція під знаком логарифма в (24) не змінюється поки цей процес відбувається. Оскільки $V_Q \sim T^{-3/2}$, то з (24) випливає незмінність множника $VT^{3/2}$, що можна записати у більш звичайному вигляді із цілочисельними ступенями:

$$V^2 T^3 = const. \quad (30)$$

⁶⁵ В розрахунку на одну грам-молекулу газу.

⁶⁶ Тут розглядаються системи із фіксованою кількістю частинок N

Отримане співвідношення є *умова адіабатичності* для процесів, що відбуваються в ідеальному класичному газі.

Цікаво порівняти отриманий результат (24) зі звичайним визначенням ентропії (див. §2-2)

$$S(V, T, N) = k_0 \ln \Omega(V, T, N). \quad (31)$$

Із порівняння (31) з (24) випливає, що число доступних станів ідеального класичного газу (N - частинкова задача) дорівнює

$$\Omega(V, T, N) = \left[\frac{V}{V_0 N} \right]^N. \quad (32)$$

Якщо всі частинки ідентичні, то із підрахунку кількості можливих просторових конфігурацій треба вилучити всі тотожні перестановки. При фіксованій просторовій конфігурації кількість таких перестановок дорівнює $N!$, тому число доступних станів N - частинкової системи повинно мати форму

$$\Omega(N) = \frac{1}{N!} (\Omega_1)^N, \quad (33)$$

де Ω_1 - кількість доступних станів для однієї частинки. Порівнюючи (32) з (33) і використовуючи формулу Стірлінга

$$N! \cong \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (N \gg 1) \quad (34)$$

знаходимо

$$\Omega_1 = \frac{V}{\Delta V_0}, \quad (35)$$

де введено новий «квантовий об'єм» $\Delta V_0 = e \cdot V_0$. Можна дати наступну трактовку

отриманим вище результатам. Параметр Ω_1 - то кількість клітинок об'ємом ΔV_0 , на які

можна розбити загальний об'єм V . Такий параметр доцільно розглядати як кількість «станів» для однієї частинки. При використанні введених вище означень для N -частинкової задачі загальна ентропія приймає стандартну форму (31) із кількістю доступних станів (33, 35).

Аналогічно можна показати, що статистична сума Z_N для системи N тотожних невзаємодіючих частинок в об'ємі V може бути виражена через статистичну суму Z_1 однієї частинки в тому ж об'ємі⁶⁷:

$$Z_N = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \quad (36)$$

(виключення перестановок між тотожними частинками зменшує результат в $N!$ разів.) Вільна енергія усього газу, що складається з N -частинок, при цьому дорівнює

$$F_N(T, V) = -k_0 T \ln Z_N = -k_0 T \{N \ln Z_1 - \ln N!\} \cong -k_0 T \cdot N \ln \left(\frac{Z_1 e}{N} \right). \quad (37)$$

Знаючи N -частинкову вільну енергію F_N можна знайти N -частинкову ентропію системи:

$$S_N = - \left(\frac{\partial F_N}{\partial T} \right)_V = +k_0 N \ln Z_1 - k_0 \ln(N!) + \frac{3}{2} k_0 N \approx k_0 N \ln \left(\frac{Z_1 e^{5/2}}{N} \right). \quad (38)$$

При цьому хімічний потенціал визначений із рішення N -частинкової задачі

$$\mu = \left(\frac{\partial F_N}{\partial N} \right)_{T, V} \cong -k_0 T \ln Z_1 + k_0 T \ln N = -k_0 T \ln \left(\frac{Z_1}{N} \right). \quad (39)$$

має таку ж форму, як і знайдений раніше⁶⁸ (порівняй з (8)).

⁶⁷ Виключення перестановок між тотожними частинками зменшує результат в $N!$ разів.

⁶⁸ Нагадаємо, що при $N \gg 1$ мають місце наближення: $\ln(N!) \approx N \cdot (\ln N - 1)$, $\partial \ln N! / \partial N \approx \ln N$.

Відзначимо парадоксальний результат: обчислення ентропії класичного газу в рамках виключно класичних уявлень в принципі неможливе! (в розрахунках фігурує «квантовий об'єм», який неможливо ввести без сталої Планка). Тому обчислення ентропії в «доквантові» часи приводило до складностей типу відомого «парадоксу Гиббса». Але якщо не згадувати про те, що параметр ΔV_0 має квантове походження і розглядати його як «об'єм» однієї частинки, то наведене вище обчислення ентропії нічим не відрізняється від класичного розгляду.

§ 5-3. Властивості ідеального класичного газу

Вивчаючи властивості ентропії ІКГ, розглянемо задачі про змішування однакових та різних газів. Продовжуючи матеріал попереднього параграфу, розділимо об'єм V на дві довільні частини V_a й V_b :

$$V = V_a + V_b. \quad (1)$$

При цьому в кожній частині об'єму буде зосереджено N_a й N_b часток відповідно, так що

$$N = N_a + N_b. \quad (2)$$

(всі частинки вважаються однаковими). В умовах термодинамічної рівноваги повинне виконуватись очевидне співвідношення:

$$\frac{V_a}{N_a} = \frac{V_b}{N_b} = \frac{V}{N}. \quad (3)$$

Відповідно до (22) попереднього параграфу, ентропія кожної із частин розділеної системи дорівнює

$$S_a = k_0 N_a \ln \left(\frac{V_a}{N_a V_Q} \right), \quad S_b = k_0 N_b \ln \left(\frac{V_b}{N_b V_Q} \right). \quad (4)$$

Розглянемо тепер сумарну ентропію:

$$S_\Sigma = S_a + S_b = k_0 N_a \ln \left(\frac{V_a}{N_a V_Q} \right) + k_0 N_b \ln \left(\frac{V_b}{N_b V_Q} \right). \quad (5)$$

Помітимо, що з урахуванням (3), функції, які стоять під знаком логарифмів у (5) є однаковими й рівними $\ln[V N^{-1} (V_Q)^{-1}]$. Використовуючи (4) отримуємо:

$$S_{\Sigma} = S_a + S_b = k_0 (N_a + N_b) \ln \left(\frac{V}{N \cdot V_0} \right) = k_0 N \ln \left(\frac{V}{N V_0} \right), \quad (6)$$

тобто $S_{\Sigma} = S$, де S - це повна ентропія системи, яку було знайдено в попередньому розділі (див. (22) §5-2).

Отриманий результат є тривіальним і означає, що ентропія змішування *однакових* газів, має властивість адитивності:

$$S = S_a + S_b. \quad (7)$$

Розглянемо інший випадок, що відповідає змішуванню *різних* газів. Заради спрощення аналізу, припускаємо, що молекули обох газів мають однаковий квантовий об'єм $V_{01} = V_{02} = V_0$. Як і раніш, температура і тиск обох газів вважаються однаковими: $T_1 = T_2 = T$, $P_1 = P_2 = P$.

В початковому стані газ «1» займає об'єм V_1 і містить N_1 частинок певного типу, а газ «2» займає об'єм V_2 і містить N_2 частинок іншого типу. Умови рівноваги для кожного з цих ідеальних газів:

$$PV_1 = N_1 k_0 T, \quad PV_2 = N_2 k_0 T, \quad (8)$$

звідки випливає

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}, \quad (V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2). \quad (9)$$

При виконанні умови (9) ентропія системи в початковому стані буде сумою ентропій окремих підсистем:

$$S_{\text{поч.}} = k_0 N_1 \ln \left(\frac{V_1}{N_1 \cdot V_0} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{V_2}{N_2 \cdot V_0} \right) = k_0 N \ln \left(\frac{V}{N \cdot V_0} \right). \quad (10)$$

Якщо усунути перегородку, що розділяє два об'єми, то в кінцевому стані молекули кожного з газів будуть блукати в об'ємі $V = V_1 + V_2$. Ентропія кінцевого стану визначається наступним чином:

$$\begin{aligned} S_{\text{кінц.}} &= k_0 N_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 \cdot V_0} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_2 \cdot V_0} \right) = \\ &= k_0 N_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 \cdot V_0} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 \cdot V_0} \right) \cdot \left(\frac{N_1}{N_2} \right) \right) = \\ &= k_0 (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 \cdot V_0} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

При змішуванні виникає зміна ентропії системи на величину:

$$\begin{aligned} \Delta S_M = S_{\text{кінц.}} - S_{\text{початк.}} &= k_0 (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 \cdot V_0} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right) - \\ &- k_0 (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1}{N_1 \cdot V_0} \right) = k_0 N_1 \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Використовуючи позначення

$$\Delta \Omega = \left(\frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2}} \right), \quad (N = N_1 + N_2), \quad (13)$$

останній результат можна записати в більш компактному вигляді

$$\Delta S_M = k_0 \ln(\Delta \Omega). \quad (14)$$

Величина ΔS_M характеризує *ентропію змішування*, а $\Delta \Omega$ - відповідне збільшення кількості доступних станів. У частковому випадку поділу системи (в рівноважному стані)

на дві рівні частини $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$ маємо $\Delta \Omega = 2^N$, а

$$\Delta S_M = k_0 N \ln 2, \quad (15)$$

тобто при змішуванні різних газів зміна ентропії повністю відповідає класичним розрахункам Гіббса⁶⁹.

Отримані результати мають таку трактовку: Коли два об'єми зайняті однаковими газами, то фізичний стан системи не змінюється від того що перегородка убираться, або ставиться назад. Тобто цей процес відноситься до категорії «зворотних процесів». Інша ситуація виникає у випадку змішування різних газів. Якщо при наявності перегородки гази були розміщені в різних частинах системи, то після виконаних дій (перегородку спочатку усунуто, а потім поставлено назад) стан системи змінився: тепер з кожного боку від перегородки будуть суміші однакових концентрацій. Зрозуміло, що процес змішування різних газів відноситься до категорії «незворотних процесів». Саме із-за цього ентропія змішування буде відмінною від нуля: $\Delta S_M \neq 0$.

Відомо, що *для зворотних процесів* існує зв'язок між кількістю тепла і зміною ентропії

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S . \quad (16)$$

Проте як було сказано вище, *змішування різних газів – незворотний процес!* А для незворотних процесів замість (16) має місце нерівність

$$T \cdot \Delta S > \Delta Q . \quad (17)$$

При виконанні певних вимог (повільність процесу, практична відсутність взаємодії між молекулами ідеальних газів) змішування не супроводжується виділенням теплової енергії ($\Delta Q = 0$), хоча $T \cdot \Delta S_M > 0$. Такий висновок не суперечить нерівності (17), так як процес змішування різних газів має незворотні наслідки.

Розглянемо тепер процес інжекції в систему додаткових частинок в умовах, коли V, T залишаються фіксованими. Введемо формальну функцію

⁶⁹ Якщо квантові об'єми будуть різними $V_{Q1} \neq V_{Q2}$ це, звичайно, вплине на величину ентропії змішування, але якісно не змінює загальний висновок про особливості ентропії в незворотних процесах.

$$\Delta X = \Delta E - \Delta Q, \quad (18)$$

яка характеризує зміни в системі при додаванні невеликої кількості $\Delta N \ll N$ частинок в умовах $T = const, V = const$. При цьому внутрішня енергія системи зростає на величину

$$\Delta E = \frac{3}{2}k_0T \cdot \Delta N, \quad (19)$$

але при цьому кількість тепла в системі зміниться, тому що ентропія системи також не залишиться сталою:

$$\Delta Q = T(S_{N+\Delta N} - S_N) = T \cdot \Delta S_{\Delta N}. \quad (20)$$

Тут введено позначення: S_m - рівноважна ентропія системи, що містить m частинок, а $\Delta S_{\Delta N}$ - зміна ентропії при додаванні (інжекції) ΔN частинок ззовні. Використовуючи знайдену в попередньому параграфі формулу для ентропії ідеального класичного газу (22§5-2), отримуємо в лінійному наближенні для слабо нерівноважного перерозподілу (тобто при $\Delta N \ll N$):

$$\begin{aligned} \Delta S_{\Delta N} &= k_0(N + \Delta N) \ln\left(\frac{V}{V_0(N + \Delta N)}\right) - k_0N \ln\left(\frac{V}{V_0N}\right) \cong \\ &\cong -k_0\Delta N \left[\ln\left(\frac{NV_0}{V}\right) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Знайдемо тепер величину ΔX в умовах ізотермічності процесу інжекції⁷⁰ в фіксований об'єм V :

$$\begin{aligned} \Delta X &= (\Delta E - \Delta Q)_{T=const} = \frac{3}{2}k_0T\Delta N + k_0T\Delta N \left[1 + \ln\left(\frac{NV_0}{V}\right) \right] = \\ &= k_0T \left[\ln(e^{5/2}) + \ln\left(\frac{NV_0}{V}\right) \right] \Delta N = k_0T \ln\left(\frac{NV'_0}{V}\right) \Delta N = \mu \Delta N. \end{aligned} \quad (22)$$

⁷⁰ Див. (10) § 5-2.

Функція μ зустрічалась раніше (див. (10) § 5-2) і має сенс хімічного потенціалу. Із (18), (22) випливає:

$$\Delta E \Big|_{T=const, V=const} = (T \cdot \Delta S_{\Delta N} + \mu \cdot \Delta N) \Big|_{T=const, V=const}. \quad (23)$$

Отриманий результат має таке пояснення: до вторгнення в систему додаткові частинки мали енергію $(3/2)k_0 T \Delta N$. Після інжекції частина цієї енергії перетворюється на тепло (доданок $T \Delta S_{\Delta N}$). А член $\mu \Delta N$ може трактуватися як робота по установленню термодинамічної рівноваги між «старими» частинками й «новими» (тобто тими, які було інжектровано).

Згадаємо, що в стані рівноваги хімічний потенціал μ є константою, яка не залежить від координат⁷¹. Що ж буде при вторгненні ΔN частинок в об'єм V , який попередньо був заповнений сукупністю N частинок? Якщо через невеликий отвір (клапан) в об'єм V запустити ΔN додаткових часток, то спочатку поблизу від цього отвору виникне перепад густини розподілу частинок (координатна залежність) і відповідний перепад тиску. Потім фронт перепаду густини (тиску) почне поширюватись по об'єму V , але згодом всі частинки перемішуються, середня густина газу зростає від $N_{\text{початкове}} = N/V$ до $N_{\text{кінцеве}} = (N + \Delta N)/V$ і система поступово переходить до рівноважного стану. Однак на перемішування частинок потрібно затратити енергію, зокрема, із-за того що цей процес пов'язаний із просторовим перерозподілом маси. Звідси виникає трактування доданка $\mu \Delta N$ як *енергії перемішування* частинок.

Зазначимо, що μ характеризує всю систему в цілому, а додавання навіть однієї частинки $\Delta N = 1$ приводить до зменшення середнього об'єму V_1 , що припадає на кожну з наявних у системі часток. При цьому для досягнення стану рівноваги абсолютно всі частинки системи змушені змінювати свої стани. Хімічний потенціал $\mu(V, T, N)$ - це енергія, яку повинна затратити одна додаткова частинка для встановлення рівноваги з

⁷¹ Мається на увазі, що хімічний потенціал, як і будь яка макроскопічна характеристика, визначається в результаті усереднення за фізично нескінченно малим об'ємом: $\mu = \langle \mu \rangle_V$.

усіма іншими частинками (тобто для «стискання» об'єму V_1 , що припадає на одну частинку в початковому стані) при фіксованій температурі системи.

При цьому ентропія системи зі змінною кількістю частинок залишається адитивною величиною тільки у випадку, якщо при додаванні однієї частинки одночасно об'єм з системи збільшується на величину $V_1 = \frac{V}{N}$.

Як було сказано раніше, властивості хімічного потенціалу залежать від того, в яких умовах відбувається інжекція частинок. Зафіксуємо об'єм і температуру (тобто працюємо в змінних (T, V)) і визначимо залежність швидкості зміни хімічного потенціалу μ (10 §5-2) від кількості частинок у системі. Розглянемо хімічний потенціал в двох станах (при зміні кількості частинок від N до $(N + \Delta N)$):

$$\mu(T, V, N) = k_0 T \ln \left[\frac{V'_0 N}{V} \right], \quad \mu(T, V, N + \Delta N) = k_0 T \ln \left[\frac{V'_0 (N + \Delta N)}{V} \right]. \quad (24)$$

Припускаючи, що $\Delta N \ll N$ знаходимо:

$$\Delta \mu|_{T,V} = \mu(T, V, N + \Delta N) - \mu(T, V, N) = k_0 T \ln \left(1 + \frac{\Delta N}{N} \right) \approx \frac{k_0 T}{N} \Delta N. \quad (25)$$

Формально виконуючи граничний перехід $\Delta N \rightarrow 0$ звідси неважко знайти похідну

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \cong \frac{k_0 T}{N}. \quad (26)$$

Таким чином, в умовах, що розглядаються (фіксація об'єму й температури), додавання нових частинок у систему приводить до зростання хімічного потенціалу $\Delta \mu$ (25). Це зростання пояснюється підвищенням тиску в системі при додаванні нових частинок. Тому в процесах хімічних перетворень в замкненому об'ємі ($T = const, V = const$), тільки при умові $\Delta N \ll N$ можна вважати хімічний потенціал сталою величиною. Але **в умовах фіксованого тиску** ($T = const, P = const$) відповідний хімічний потенціал $\mu(T, P)$ не залежить від кількості частинок.

Підкреслимо, що при визначенні хімічного потенціалу ІКГ внутрішніми характеристиками частинок нехтувалось. У випадку хімічних реакцій поділ/об'єднання частинок супроводжується виділенням/поглинанням енергії до/із зовнішнього середовища (тобто до/від інших частинок). Це може бути враховано як додавання до μ ще однієї складової μ_0 , яка враховує зміну енергії за рахунок хімічних реакцій.

Насамкінець ще раз підкреслимо: для того, щоб розглядати газ (достатньо розріджений !) як «класичний» досить приписати кожній його частинці «власний об'єм» ΔV_0 (замість квантового об'єму, відмінність лише в чисельному множнику). Після цього можна «забути», що ΔV_0 має квантове походження і розглядати цей об'єм просто як геометричну характеристику. В такому разі можна використовувати стандартну класичну/термодинамічну теорію газу.

§ 5-4. Ідеальний Фермі-газ. Електрони в металі.

При розгляді структури атомів/молекул, що утворюють конденсовані речовини, треба розрізняти *внутрішні (або зв'язані) електрони*, хвильові функції яких суттєво локалізовані поблизу відповідних атомних ядер, і *зовнішні електрони*. Коли атоми зближуються утворюючи кристал, зовнішні оболонки можуть настільки сильно перекриватися, що електрони отримують змогу переміщатися по всьому об'єму кристалу. Такі електрони називаються *електронами провідності*. В той же час позитивно заряджені іони утворюють кристалу гратку, яка упорядковується внаслідок перекриття хвильових функцій інших електронів (так звані «валентні зв'язки», «валентні електрони»).

Нагадаємо, що в типовому металі в 1см^3 об'єму перебуває порядку $10^{21} \div 10^{22}$ електронів провідності та іонів, що взаємодіють між собою. Навіть у бінарному наближенні

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \Psi(\{\vec{r}_n\}) + \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \Psi(\{\vec{r}_n\}) = E \Psi(\{\vec{r}_n\}) \quad (1)$$

гамільтоніан такої величезної системи частинок є надто складним для знаходження хвильової функції. Тому звичайно роблять так: нехтують взаємним впливом електронів один на одного і складну багаточастинкову задачу заміняють більш простою - про рух модельного об'єкта («квазіелектрона») у модельному («ефективному») потенційному полі $U^{ef}(\vec{r})$. При цьому рівняння для хвильової функції набуває простого вигляду:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \psi(\vec{r}) + U^{ef}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2)$$

Підгоночний параметр m^* , що фігурує в (2), називається *ефективною масою* електрона і може відрізнятися⁷² від реальної маси вільного електрона (у вакуумі). *Ефективний*

⁷² Іноді - в сотні і тисячі разів.

потенціал $U^{ef}(\vec{r})$ також відрізняється від звичайної функції $U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$, що фігурує в (1), і містить в собі інформацію про усереднений вплив іонів і всіх інших електронів на рух частинки, що розглядається. Такий спрощений підхід є **одночастинковим (одноелектронним) наближенням**. В назві модельного об'єкта «квазіелектрон» приставку «квазі» заради спрощення звичайно опускають.

Головний внесок у провідність металів забезпечується електронами зовнішніх оболонок, що утворюють зону провідності. В найпростішому випадку на дні цієї зони хвильовий вектор і швидкість руху електронів дорівнюють нулю. Якщо електронів в зоні провідності небагато і всі вони зосереджені поблизу від дна зони провідності, то їхній рух характеризуються малими швидкостями.

Внаслідок існування співвідношення невизначеності можна виділити частинки настільки повільні, що їх довжина хвилі де Бройля набагато перевищує характерну відстань між іонами/молекулами, або період кристалічної ґратки a_0 , тобто їх не можна локалізувати в просторі між сусідніми іонами. Більш точним є формулювання, що «електрону в металі» відповідає хвильовий пакет з кореляційним радіусом $r_c \gg a_0$. Для наочності його можна представити у вигляді «електронної хмари», яка накриває велику кількість іонів. При цьому виникає ефект усереднення енергії взаємодії розглянутої хмари (хвильового пакету) з оточенням (іонами). Результуюча (усереднена по простору) потенційна енергія

$$U^{ef}(\vec{r}) = \langle U(\vec{r} - \vec{r}') \rangle \quad (3-a)$$

може розглядатися як результат усереднення по координатах \vec{r}' в області $|\vec{r}' - \vec{r}| \leq r_c$ хвильового пакету, де координата \vec{r} береться у центрі «електронної хмари» (хвильового пакету). У випадку кристалів визначений таким чином ефективний потенціал залишається періодичною функцією координат

$$U^{ef}(\vec{r} + \vec{a}) = U^{ef}(\vec{r}), \quad (3-b)$$

однак внаслідок усереднення глибина модуляції зменшується. Зрозуміло: чим більший об'єм займає «електронна хмара», тим меншим буде градієнт усередненої потенційної

енергії. Тому при виконанні умови $r_c \gg a_0$ в нульовому наближенні можна покласти (наближено)

$$U^{\text{ef}}(\vec{r}) \approx U_0 = \text{const}. \quad (4)$$

В такому випадку електрони зовнішніх оболонок⁷³ можна вважати «вільними» в усьому просторі, що обмежений об'ємом провідника, і відносити їх до категорії «електронів провідності».

Теорія металів, що базується на моделі вільних електронів (які розглядалися як класичні частинки), з'явилася задовго до розробки основ квантової механіки. Найбільш відомі роботи Пауля Друде. Ці ранні теорії мали ряд видатних успіхів і в той же час кілька великих провалів. До успіхів теорії Друде можна віднести виведення в аналітичній формі закону Ома і закону Відемана-Франца. А одним з найбільш великих провалів цієї моделі є велика розбіжність між передбаченим теоретично і експериментально вимірюваним значенням електронного внеску в теплоємність. Труднощі класичних моделей можуть бути розв'язані тільки в межах квантової теорії.

Розглянемо зразок кристалової речовини, що має форму паралелограма із сторонами $L_x \times L_y \times L_z$. У рамках одночастинкової моделі кожен електрон рухається незалежно, а хвильова функція одного з них (який ми беремо для розгляду) визначається рівнянням Шредінгера⁷⁴:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = (E - U_0) \psi(\vec{r}). \quad (5)$$

З огляду на те, що енергія визначається з точністю до константи, надалі будемо вважати $U_0 = 0$. Розв'язок рівняння (5) має вигляд плоских хвиль

$$\psi(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (6)$$

⁷³ Більш точно: електрони формують зону провідності і валентну зону.

⁷⁴ Теорія Зоммерфельда (1928 р.)

причому енергія вільного електрона і його хвильовий вектор \vec{k} пов'язані між собою співвідношенням:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (7)$$

Константу A неважко знайти з умови нормування

$$\int_V |\psi(r)|^2 dV = 1. \quad (8)$$

Остання еквівалентна вимозі, щоб електрон не залишав об'єму металу. Крім умови (8), ще треба накласти граничні умови. Коли електрон не виходить за межі об'єму зразка, то умова неперервності хвильової функції вимагає, щоб

$$\psi(\vec{r})|_{\Gamma} = 0 \quad (9)$$

на всій поверхні металу Γ . Однак, з математичних міркувань більш зручно використовувати інший вигляд граничних умов – так звані циклічні **граничні умови Борна-Кармана**:

$$\psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z) = \psi(x, y, z). \quad (10)$$

Обговорюючи область справедливості умов (10), зазначимо, що всі фізичні ефекти можна розділити на дві групи:

- об'ємні ефекти (не залежать від розмірів і форми зразків),
- поверхневі й розмірні ефекти (залежать від розмірів і форми зразків).

Зрозуміло, об'ємні ефекти не повинні залежати від граничних умов. Тому для них заміна «правильної» граничної умови (9) на штучну (10) не повинна позначатися на результатах розрахунку об'ємно-нормованих параметрів (наприклад, коефіцієнта поглинання, теплоємності, електричного опору та ін.). Однак перевагою (10) є спрощення проміжних викладок, що і обумовлює популярність використання граничних умов Борна-Кармана.

Надалі обмежимося дослідженням тільки об'ємних ефектів. Хвильова функція $\psi(\vec{r})$, що задовольняє (9), буде мати вигляд

$$\psi(\vec{r}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin\left(\frac{\pi n_x}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L_z} z\right), \quad (11)$$

де n_x, n_y, n_z позитивні цілі числа. В той же час рішення (5) для вільної частинки, що задовольняє граничній умові (10), має більш простий вигляд (6), де

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z, \quad (12)$$

а n_x, n_y, n_z – довільні цілі числа (як позитивні, так і негативні). Використовуючи (12), можна записати хвильову функцію у вигляді

$$\psi(\vec{r}) = C_0 \exp\left\{i2\pi \left[n_x \left(\frac{x}{L_x}\right) + n_y \left(\frac{y}{L_y}\right) + n_z \left(\frac{z}{L_z}\right) \right]\right\}. \quad (13)$$

Розв'язки типу (11) відповідають стоячим хвилям у кристалі, а (13) – біжучим хвилям. Надалі будемо користуватися граничними умовами (10) і розв'язками типу (6, 13).

Електрон у стані, що описується біжучою хвилею (13), має енергію

$$E \equiv E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (14)$$

(для простоти тут поклали $L_x = L_y = L_z$). При такому описі стан "n" вільного електрона характеризується квантовими числами n_x, n_y, n_z , до яких треба додати квантове число $m_s = \pm 1/2$ проекції спіна електрона. Скорочено можна записати: $n = \{n_x, n_y, n_z; m_s\}$. При цьому в основному стані $E_0 = 0$ може перебувати тільки два електрони із квантовими числами

n_x	n_y	n_z	m_s
0	0	0	$+\frac{1}{2}$
0	0	0	$-\frac{1}{2}$

Перший ненульовий енергетичний рівень $E_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*L^2}$ може бути заповнено дванадцятьма

способами:

n_x	n_y	n_z	m_s
± 1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
0	± 1	0	$\pm \frac{1}{2}$
0	0	± 1	$\pm \frac{1}{2}$

Можна підрахувати, що наступний рівень енергії має 24 способи заповнення (тобто має 24-кратне виродження), а всі інші електрони будуть заповнювати ще більш високо вироджені рівні. Зрозуміло, при температурі $T = 0^0$ К електрони повинні мати найнижчу енергію. При цьому будуть заповнені тільки стани з енергією від нуля до деякої верхньої межі E_F^0 . А більш високо розташовані рівні енергії з $E > E_F^0$ будуть при цьому порожніми.

Рівень енергії E_F^0 , що у твердих тілах відокремлює заповнені рівні від незаповнених, називається **рівнем Фермі**.

Крім квантових чисел n_x, n_y, n_z , стани електронів у металі можуть бути охарактеризовані дозволеними значеннями хвильового вектора \vec{k} . Кожному стану в оберненому (формально-математичному) просторі хвильових векторів відповідає одна точка. При цьому на одиницю об'єму оберненого простору припадає число дозволених значень хвильових векторів

$$\rho_0 = \frac{2}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} = \frac{V}{4\pi^3}, \quad \left(\Delta k_i = \frac{2\pi}{L_i}, V = L_x L_y L_z \right), \quad (15)$$

що називається *густиною станів* в k -просторі (враховано, що кожному дозволеному значенню вектора \vec{k} відповідає два стани електрона з протилежно напрямленими спінами). При $T = 0^0$ К в рамках нашої моделі будуть заповнені тільки електронні стани з

$$|k| \leq k_F \quad (16)$$

всередині сфери радіуса k_F .

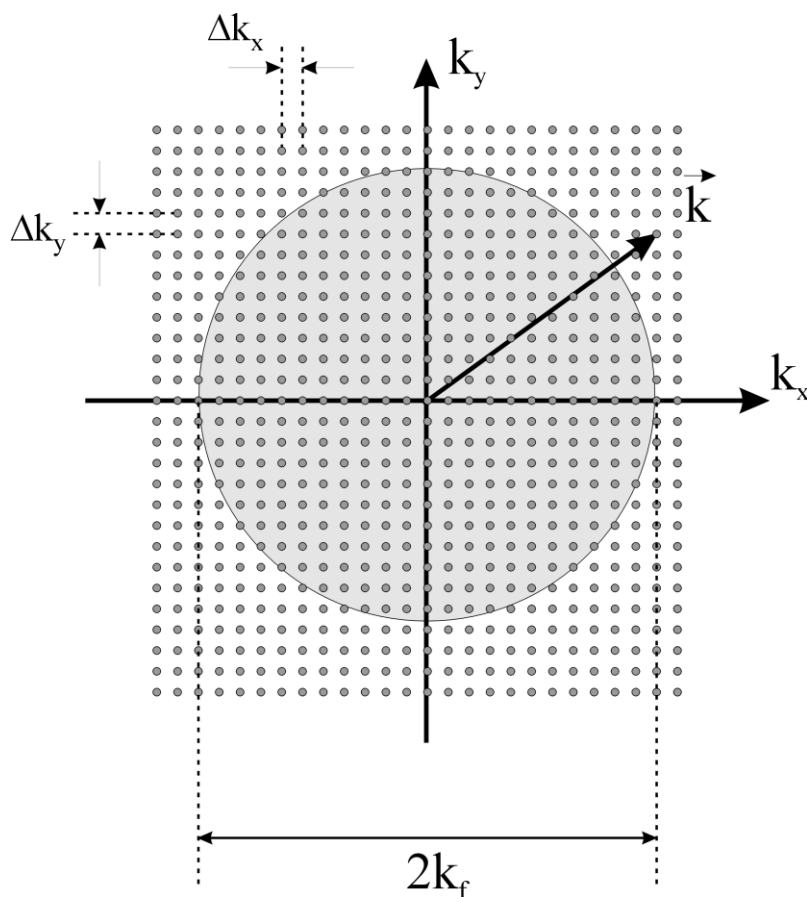


Рис. 5-4. Сфера Фермі в оберненому просторі

Введемо означення: ізоенергетична поверхня в k -просторі, що відповідає рівню енергії Фермі E_F^0 , називається *поверхнею Фермі*. При розгляді багатьох процесів

(наприклад, електропровідності, електронного внеску в теплоємність) досить враховувати тільки стани поблизу від поверхні Фермі (між якими можуть відбуватися переходи).

Істотно, що при цьому всі рівні енергії поблизу від рівня Фермі є сильно виродженими.

Тому така система електронів називається *виродженим електронним газом*.

В межах розглянутої вище моделі металу поверхня Фермі являє собою сферу радіуса k_F , яка називається *сферою Фермі* (Рис.4-4). Покажемо, що при температурі $T = 0$ можна зв'язати між собою енергію Фермі E_F^0 і концентрацію вільних електронів $N = N_0 Z_0$. Дійсно, нехай у розглянутому зразку металу є

$$N_s = N_0 Z_0 V \quad (17)$$

електронів. Якщо врахувати густину станів (15), то всередині сфери Фермі радіусу k_F розміщується

$$N_s^* = \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 \right) \rho_0 = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (18)$$

частинок. Зрівнявши між собою величини (17-18) $N_s = N_s^*$ неважко знайти радіус сфери Фермі

$$k_F = (3\pi^2 N_0 Z_0)^{1/3} \quad (19)$$

і енергію Фермі для електронів у металі

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 N_0 Z_0)^{2/3}}{2m^*}. \quad (20)$$

Для оцінки розглянемо одновалентний метал ($Z_0 = 1$), що кристалізується в простій кубічній ґратці з періодом a_0 і має концентрацію електронів $N_0 = 1/a_0^3$. При цьому з (20) одержуємо:

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m^* a_0^2} \cong \frac{5}{m^*} \left(\frac{\hbar}{a_0} \right)^2. \quad (21)$$

Покладаючи $a_0 = 5 \text{ \AA}$, $m^* \cong 10^{-27} \text{ г}$, знаходимо, що за порядком величини енергія Фермі для електронів у металі становить $E_F^0 \sim 3 \text{ eV}$.

Наведені вище розрахунки стосуються тільки електронів провідності. Нагадаємо, що крім них існують ще «валентні електрони». Останні головним чином беруть участь у створенні валентних зв'язків, які формують просторову структуру кристалевої ґратки, і на такі явища як провідність, теплоємність практично не впливають.

Але наявність електронів провідності може впливати на теплоємність. Розглянемо цю проблему більш детально. За визначенням $C_V = (dQ/dT)_V$. З огляду на перший початок термодинаміки $dQ = dE + PdV$ і за умови фіксованості об'єму $C_V = (dE/dT)_V$. Надалі електронну частину енергії системи будемо позначати як U^{el} . При цьому електронний внесок у теплоємність $C_V^{el} = (dU^{el}/dT)_V$. Таким чином, для визначення C_V^{el} необхідно вивчити особливості температурної залежності $U^{el}(T)$.

Зробимо оцінку внеску вільних електронів у теплоємність металів з огляду на їх квантову (фермієвську) статистику. Врахуємо, що при підвищенні температури від 0°K до T енергія кожної вільної частинки збільшується на $\Delta\epsilon_0 \approx 3k_0T/2$. В області кімнатної температури $T \sim 300^\circ\text{K}$, а відповідна енергія $\Delta\epsilon_0 \sim 0,02 \text{ еВ}$. Але, як показано вище, навіть при $T \sim 0^\circ\text{K}$ енергія електронів в області рівня Фермі становить величину $\sim 3 \text{ eV}$. Оскільки

$$\frac{\Delta\epsilon_0}{E_F^0} \sim \frac{1}{150} \ll 1, \quad (22)$$

то тепла енергія виявляється занадто малою, щоб змінити стан глибоколежачих (по відношенню до рівня Фермі) електронів. Дійсно, оскільки для них всі сусідні рівні енергії зайняті, то принцип Паулі забороняє переходи між повністю заповненими станами під впливом теплового збудження.

Однак термічне збудження може змінювати енергію тих електронів, які перебувають поблизу від рівня Фермі E_F^0 . Для них малої додаткової енергії $\Delta\epsilon_0 \approx k_0T$ може бути достатньо, щоб перейти із станів, що розташовані трохи нижче рівня Фермі

(заповнені стани) у стани, що розташовані вище рівня Фермі (порожні стани) (Рис.4-5). Кількість електронів, що можуть здійснювати переходи під дією термічного збудження, за порядком величини дорівнює:

$$\Delta n_{el} \approx N \frac{k_0 T}{E_F^0}, \quad (N = N_0 Z_0). \quad (23)$$

Таким чином, врахування квантового характеру руху електронів приводить до такого висновку: при підвищенні температури від $0^\circ K$ до T основна маса електронів не змінює свого стану⁷⁵. Лише мала доля частинок $\Delta n_{el} \ll N$ підвищує свою енергію на (приблизно) $k_0 T$.

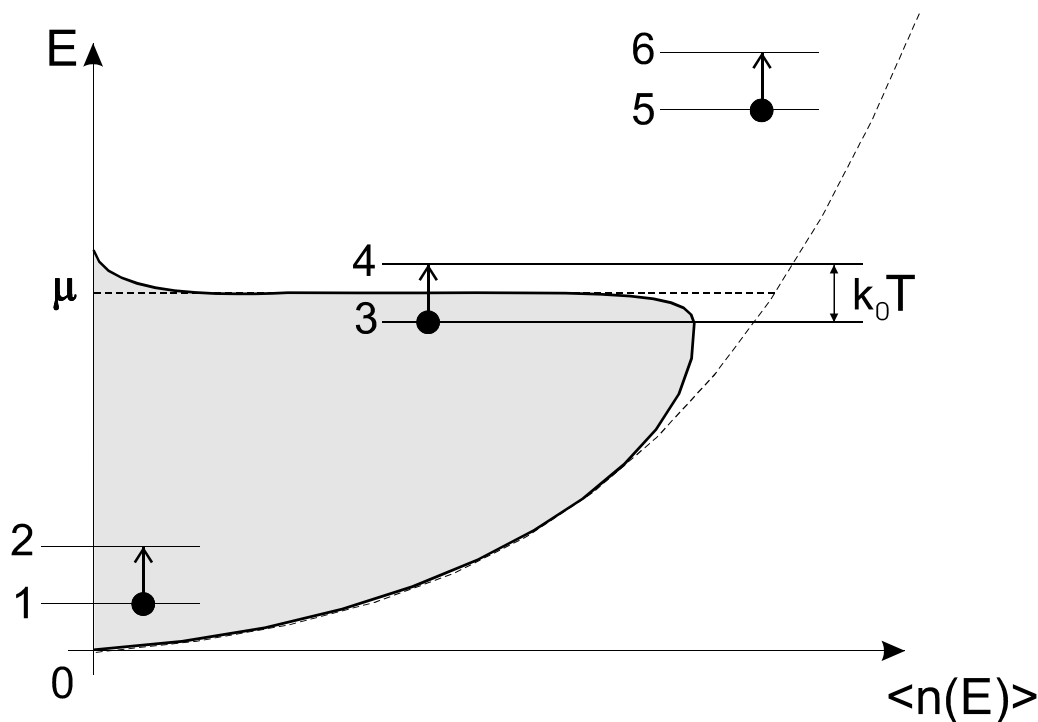


Рис. 5-5. Електроний внесок в теплоємність металу. Перехід між рівнями 1-2 заборонено принципом Паулі; перехід між 5-6 - неактуальний (нема електронів). Суттєві тільки переходи 3-4 поблизу від рівня Фермі. Сірий колір - область заповнених станів.

⁷⁵ Зрозуміло, при температурі $T \ll E_F^0 / k_0$.

При цьому загальна енергія електронів у розрахунку на одиницю об'єму дорівнює

$$U^{el} \approx U_0^{el} + \Delta n_{el}(T) \cdot k_0 T, \quad (24)$$

де U_0^{el} – енергія електронів при $T = 0^\circ K$. Використовуючи (23,24) можна наближено знайти внесок електронів у теплоємність металів:

$$C_V^{el} = \left(\frac{\partial U^{el}}{\partial T} \right)_V \approx 2k_0 N_0 Z_0 \left(\frac{k_0 T}{E_F^0} \right). \quad (25)$$

Як бачимо, він виявився пропорційним температурі T . Для зручності оцінок введемо **температуру Фермі** T_F як параметр у співвідношенні

$$E_F^0 = k_0 T_F. \quad (26)$$

Неважко знайти, що при $E_F^0 \sim 3eV$ температура Фермі досягає значень порядку $T_F \sim 20.000^\circ K$.

Відповідно до класичної теорії, іонна (атомна) складова теплоємності металу визначається універсальною формулою

$$C_V^{ion} = \frac{3}{2} k_0 N_0. \quad (27)$$

Використовуючи результати (25, 27) оцінимо відношення внесків теплоємностей різних типів – електронного й граткового (іонного)

$$\frac{C_V^{el}}{C_V^{ion}} = 2 Z_0 \left(\frac{T}{T_F} \right) \ll 1. \quad (30)$$

Як бачимо, у повній відповідності з експериментом при кімнатній температурі ($T \approx 300^\circ K$) електронний внесок у теплоємність металів виявляється дуже малим. Але зауважимо, що твердження про малість електронного внеску в теплоємність порівняно з гратковим насправді справедливе тільки для достатньо високих температур. Можна показати, що при малих температурах використані вище класичні формули для визначення теплоємності іонної (атомної) гратки стають невірними. Як показав Дебай, в області дуже низьких (криогенних) температур насправді $C_V^{atom} \propto T^3$, тобто зменшується зі спаданням температури швидше, ніж електронний внесок. Саме тому для деяких

речовин можна знайти область температур (при малих T), коли електронний внесок у теплоємність є суттєвим.

§5-5. Теплове випромінювання.

Прикладом бозе-частинок є фотони. Потоки фотонів характеризуються специфічними законами розподілу, що залежать від способів генерації випромінювання. При цьому можуть виникати нові якості макроскопічного масштабу. Однією з таких якостей (які не характерні для окремих фотонів, а виникають тільки при наявності великої кількості частинок) є когерентність. Граничними випадками фотонних полів є лазерне випромінювання (когерентне) і теплове випромінювання (некогерентне). Більш складними прикладами є так звані «переплутані стани» і «стиснені» (глауберовські) стани.

Обмежуючись класичним описом некогерентних електромагнітних полів⁷⁶, розглянемо випромінювання абсолютно чорного тіла (АЧТ). Плоску поверхню S , що розжарена до температури T , поділяємо на дрібні ділянки, що випромінюють незалежно. Так як таких ділянок має бути дуже багато, то флуктуації вимірюваних характеристик АЧТ (показників детектора) мусять мати гаусів характер.

Якщо перед детектором розмістити вузькополосний світлофільтр з центральною частотою пропускання ω_0 , то детектор буде вимірювати характеристики (квазі)монохроматичного поля. Більш точно умова вузькополосності може бути сформульована таким чином:

$$\Delta\omega \ll \omega_0 \quad (1)$$

(тут ω_0 - центральна частота області вимірювань). Для того, щоб врахувати явища інтерференції від багатьох випромінювачів (багатьох ділянок « n » поверхні S) треба розглядати не інтенсивність, а поле. Внесок в сумарну напругу поля, що реєструється детектором, дають різні незалежні елементарні випромінювачі (тобто маленькі ділянки АЧТ)

$$E(t) = \sum_n A_n(\vec{r}_n, t) \exp[i(\omega_0 t + \varphi_n)]. \quad (2)$$

Тут A_n - внесок в сумарну амплітуду від ділянки “ n ” джерела випромінювання з координатами \vec{r}_n . Маючи на увазі майбутній аналіз, суму (2) зручно привести до вигляду:

$$E(t) = A(t) \cdot \cos[\omega_0 t + \varphi(t)] = [A(t) \cos \varphi(t)] \cos \omega_0 t - [A(t) \sin \varphi(t)] \sin \omega_0 t. \quad (3)$$

Для некогерентних процесів випромінювання фотонів з різних ділянок \vec{r}_n розжареної площини відбувається незалежно, тому амплітуда $A(t)$ і фаза $\varphi(t)$, що фігурують в (3), повинні розглядатись як випадкові функції. Перепишемо поле (3) у вигляді

$$E(t) = a(t) \cos \omega_0 t - b(t) \cdot \sin \omega_0 t, \quad (4)$$

де введено величини

$$a(t) = A(t) \cos \varphi(t), \quad b(t) = A(t) \sin \varphi(t), \quad (5)$$

які називаються **квадратурними компонентами**.

Далі нас будуть цікавити флуктуації амплітуди A і фази φ . Як видно із (4,5), параметр φ входить у поле як аргумент тригонометричних функцій (тобто нелінійно). Проте квадратурні компоненти a, b входять у поле E лінійно. Звичайно, розглядати лінійні властивості простіше. Це наводить на думку, що спочатку треба розглянути властивості пари “ $a-b$ ”, а не “ $A-\varphi$ ”.

Нехай поле $E(t)$ описує стаціонарний випадковий процес. Для нього усередненні за реалізаціями середні значення

$$\langle E(t) \rangle = \langle a(t) \rangle = \langle b(t) \rangle = 0. \quad (6)$$

⁷⁶ Квантові властивості бозе полів проявляються, зокрема, у флуктуаціях (див. § 4-2).

Але (див. §1-3) поняття «стаціонарність» випадкових функцій включає в себе ще і властивості кореляторів. Для подальшого аналізу розглянемо кореляційну функцію другого порядку⁷⁷

$$B(\tau) = \langle E(t)E(t+\tau) \rangle = \langle EE_\tau \rangle, \quad (7-a)$$

яка може бути записана у такому вигляді:

$$B(\tau) = \frac{1}{2} [\langle aa_\tau \rangle + \langle bb_\tau \rangle] \cos \omega_0 \tau + \frac{1}{2} [\langle ba_\tau \rangle - \langle ab_\tau \rangle] \sin \omega_0 \tau + \frac{1}{2} [\langle aa_\tau \rangle - \langle bb_\tau \rangle] \cos (2\omega_0 t + \omega_0 \tau) - \frac{1}{2} [\langle ba_\tau \rangle + \langle ab_\tau \rangle] \sin (2\omega_0 t + \omega_0 \tau) \quad (7-b)$$

(заради спрощення запису, аргументи функцій, що входять у корелятор, опускаються, а наявність зміщення в часі вказується як нижній індекс τ). Для стаціонарного процесу результат не повинен залежати від t . Це може бути тільки тоді, коли мають місце рівності

$$\left. \begin{aligned} \langle aa_\tau \rangle &= \langle bb_\tau \rangle, \\ \langle ab_\tau \rangle &= -\langle ba_\tau \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Розглянемо випадок $\tau = 0$. Тоді із (8) випливає, що в будь який момент часу

$$\langle a^2(t) \rangle = \langle b^2(t) \rangle = \sigma^2 = const, \quad (9)$$

$$\langle a(t)b(t) \rangle = 0. \quad (10)$$

Остання рівність (10) означає, що функції a, b не корелюють між собою (в один і той же момент часу).

Звернемо увагу, що квадратурні компоненти формуються в результаті спільної дії величезної кількості окремих випромінювачів (маленьких шматочків розжареної

⁷⁷ Аналогічно можна розглянути і корелятори вищих порядків. Наприклад:

$$\langle E(f)E^*(f)E(f+\tau)E^*(f+\tau) \rangle.$$

поверхні). Як наслідок кожна із функцій a, b описується незалежними гаусовими розподілами з густиною імовірності:

$$\rho(a) = C_a \exp\left(-\frac{a^2}{2a_p^2}\right), \quad \rho(b) = C_b \exp\left(-\frac{b^2}{2b_p^2}\right) \quad (11)$$

(тут a_p і b_p – параметри функцій). Звідси неважко знайти:

$$\left. \begin{aligned} \langle a^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} a^2 \cdot \rho(a) da = a_p^2, \\ \langle b^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} b^2 \cdot \rho(b) db = b_p^2 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

або, враховуючи (9), визначимо спільний параметр:

$$a_p^2 = b_p^2 = \sigma^2 \quad (13)$$

Із умов нормування

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(a) da = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(b) db = 1 \quad (14)$$

для обох розподілів маємо однаковий наслідок:

$$C_a = C_b = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \quad (15)$$

Як відомо, для незалежних (некорелюючих між собою) випадкових функцій загальна імовірність факторизується

$$\rho(a, b) = \rho(a) \cdot \rho(b). \quad (16)$$

Користуючись (10-14), знаходимо:

$$\rho(a, b) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{a^2 + b^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (17)$$

Знаючи $\rho(a, b)$ можна знайти розподіл в інших змінних $\rho(A, \varphi)$, оскільки відомий зв'язок між змінними (5). Зрозуміло, що імовірність $\rho(A, \varphi)$ повинна лінійно залежати від $w(a, b)$, але може бути ще множник переходу. Для його знаходження переходимо в (17) до нових змінних A, φ і вимагаємо, щоб умови нормування збігалися:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(a, b) da db &= \int_0^{+\infty} \int_{-\pi}^{+\pi} \rho(a(A, \varphi), b(A, \varphi)) \frac{\partial(a, b)}{\partial(A, \varphi)} dA d\varphi = \\ &= \int_0^{+\infty} \int_{-\pi}^{+\pi} \rho(A, \varphi) dA d\varphi = 1. \end{aligned} \quad (18)$$

(тут враховано, що $A \geq 0$, а $|\varphi| \leq \pi$). Детермінант перетворення знаходиться за звичайним правилом:

$$\frac{\partial(a, b)}{\partial(A, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial a}{\partial A} & \frac{\partial b}{\partial A} \\ \frac{\partial a}{\partial \varphi} & \frac{\partial b}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -A \sin \varphi & A \cos \varphi \end{vmatrix} = A \quad (19)$$

(a, b – стовпчики, A, φ – рядки). Тоді із порівняння сусідніх членів (18) випливає:

$$\rho(A, \varphi) = A \rho(a(A, \varphi), b(A, \varphi)) = \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{a^2 + b^2}{2\sigma^2}\right],$$

або

$$\rho(A, \varphi) = \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (20)$$

Так як у розподілі (20) залежності від φ немає, то з формальної точки зору можна сказати, що змінні розділяються:

$$\rho(A, \varphi) = \rho(A) \cdot \rho(\varphi). \quad (21)$$

Інтегруючи (20) по всіх можливих значеннях A , неважко знайти функцію $\rho(\varphi)$:

$$\rho(\varphi) = \int_0^{\infty} \rho(A, \varphi) dA = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_0^{\infty} A \cdot e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} dA = \frac{1}{2\pi}. \quad (22)$$

Як і слід було очікувати, фаза теплового поля (некогерентного випромінювання) рівномірно розподілена в інтервалі $[-\pi, +\pi]$. При цьому з (20-22) випливає, що амплітуда поля теплового випромінювання розподілена за законом:

$$\rho(A) = \frac{A}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right). \quad (23)$$

Отриманий результат (23) - це так званий **розподіл Релея** (Рис.4-1). Як неважко перевірити, максимум цього розподілу відповідає амплітуді $A_{\max} = \sigma$, а ширина розподілу характеризується величиною

$$\sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle} = \sigma \sqrt{3 - \frac{\sqrt{\pi}}{4}} \cong 1.6\sigma. \quad (24)$$

Зауважимо, що умова нормування розподілу Релея (23) виконується автоматично:

$$\int_0^{\infty} \rho(A) dA = 1.$$

Перейдемо тепер до розгляду флуктуацій інтенсивності. Взагалі кажучи, середня інтенсивність у більшості випадків вимірюється як усереднення за часом. Але за теоремою ергодичності те ж саме маємо і при усередненні за ансамблем значень (A, φ) , тобто $\langle E(t) \rangle_t = \langle\langle E \rangle_A \rangle_{\varphi}$. (Нагадаємо, що ансамбль включає в себе сукупність систем у різних станах, а стан системи характеризується незалежними величинами A і φ).

Повністю усереднений (за A і φ) потік випромінювання (на частоті ω_0) є сталим:

$$I_0 = C_1 \langle\langle E^2 \rangle_A \rangle_{\varphi} = C_1 \langle A^2 \rangle_A \langle \cos^2(\omega_0 t + \varphi) \rangle_{\varphi} = C_1 \frac{1}{2} \langle A^2 \rangle_A \quad (25)$$

(константа $C_1 = C/4\pi$).

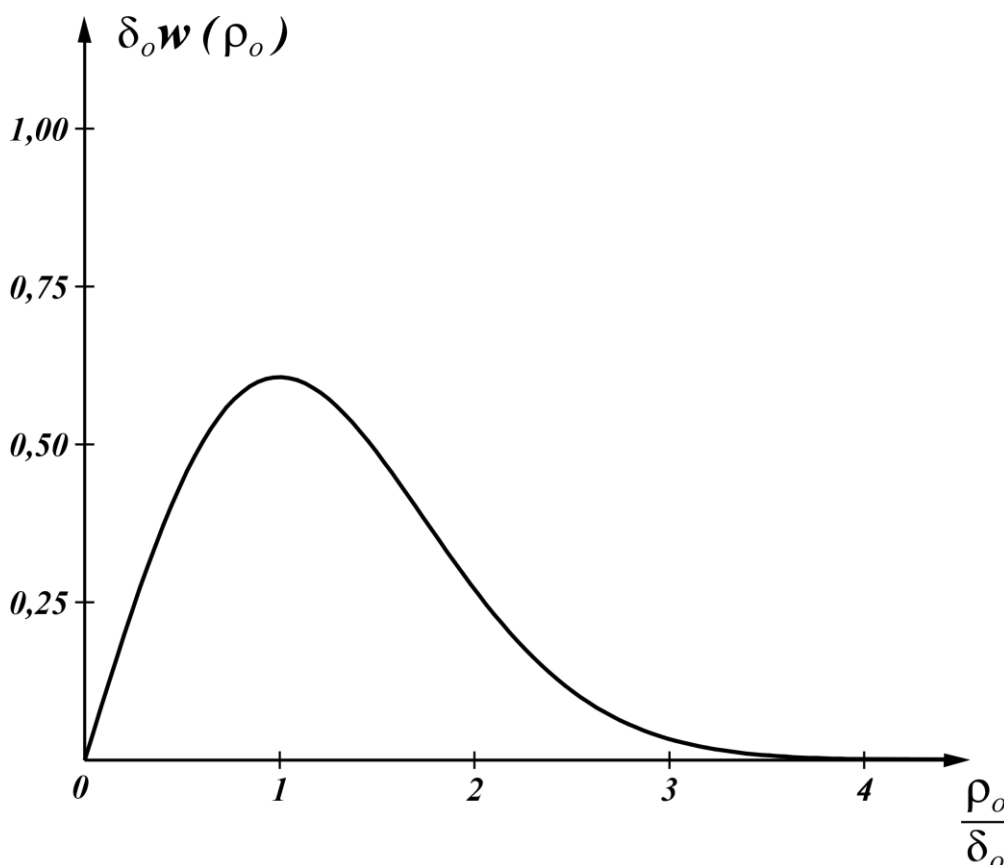


Рис. 4-1. Розподіл Релея

Надалі будемо орієнтуватися на прилади, що фіксують миттєві значення самої амплітуди, але не фіксують фази. Наприклад, плоска хвиля падає на фотодетектор із шорстким катодом, причому глибина “шорсткості” не менша від λ . Просторова залежність фази має звичайний вигляд $\varphi = kx + \varphi_0(t)$, де $\varphi_0(t)$ – початкова фаза. При цьому усереднення за просторовою координатою стає еквівалентним усередненню по фазі (таке усереднення має бути розглянуте в єдиний момент “ t ”):

$$\langle I(t) \rangle_x = C_1 \langle E^2(x,t) \rangle_x = C_1 A^2(t) \langle \cos^2(\omega_0 t + kx + \varphi_0(t)) \rangle_x. \quad (26)$$

Якщо взяти до уваги, що $\langle \cos^2 \varphi(x,t) \rangle_x = 1/2$, то в кожний момент часу результат вимірювань інтенсивності буде визначатись лише функцією $A(t)$. Це дає можливість увести поняття “*миттєвої інтенсивності*”, яке відповідає такому усередненню:

$$I(t) = C_1 \langle E^2(t) \rangle_{\phi} = C_1 \frac{1}{2} A^2(t). \quad (27)$$

Зрозуміло, що виміряні таким чином значення миттєвої інтенсивності будуть флюктувати. Враховуючи однозначну відповідність між A та I , легко зрозуміти, що густина імовірності $\rho(I)$ фіксації детектором інтенсивності I відповідає розподілу

$$\rho(I) = f(I) \exp\left[-\frac{I}{C_1 \sigma^2}\right], \quad (28)$$

де $f(I)$ – поки що невизначена допоміжна функція. Для її знаходження згадаємо, що $I = C_1 A^2 / 2$, а умова нормування $\int_0^{\infty} \rho(I) dI = 1$. Виходячи із розподілу інтенсивності маємо

$$\int_0^{\infty} \rho(I) dI = \int_0^{\infty} \rho(I) d\left(C_1 \frac{1}{2} A^2\right) = \int_0^{\infty} C_1 f(I) \exp\left[-\frac{I}{C_1 \sigma^2}\right] A \cdot dA = 1. \quad (29)$$

Але існує також умова нормування амплітудного розподілу $\int_0^{\infty} \rho(A) dA = 1$, яку запишемо

у вигляді, що схожий на (29):

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{I}{C_1 \sigma^2}\right) \cdot A \cdot dA = 1. \quad (30)$$

Порівнюючи (29-30) отримуємо $C_1 f(I) = \sigma^{-2}$, звідки випливає

$$\rho(I) = \frac{1}{C_1 \sigma^2} \exp\left(-\frac{I}{C_1 \sigma^2}\right). \quad (31)$$

Розрахуємо середню інтенсивність

$$I_0 = \langle I \rangle = \int_0^{\infty} \rho(I) \cdot I \cdot dI = C_1 \sigma^2 \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = C_1 \sigma^2. \quad (32)$$

Це дає можливість позбутися невідомої константи C_1 і переписати (31) в кінцевому вигляді:

$$\rho(I) = \frac{1}{I_0} \exp\left[-\frac{I}{I_0}\right] \quad (33)$$

Отриманий результат (33) визначає закон флуктуацій густини інтенсивності теплового випромінювання.

Знайдемо, нарешті, середньоквадратичну дисперсію інтенсивності теплового випромінювання $\langle \Delta I^2 \rangle$. Використовуючи означення центрального моменту другого порядку, знаходимо:

$$\langle (\Delta I)^2 \rangle = \langle I^2 \rangle - I_0^2 = I_0^2 \left\{ \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx - 1 \right\} = I_0^2. \quad (34)$$

При цьому відносна дисперсія флуктуацій інтенсивності гранично вузькополосних частин випромінювання теплового шуму

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta I)^2 \rangle}}{I_0} = 1. \quad (35)$$

Як бачимо, фактично весь (квазі)монохроматичний сигнал вирізаний з поля теплового випромінювання – то суцільні флуктуації. Але при аналізі експериментальних даних теплового випромінювання в широкій області частотного спектру, рівень відносних флуктуацій буде зменшуватись тим більше, чим ширша частотна область сигналу.

Звичайно, у випадку квантового опису полів поняття «фаза» не вводиться. Але розглянуті вище властивості флуктуацій інтенсивності класичних теплових полів повністю узгоджуються із властивостями відповідного квантового опису (див. § 4-2), бо «інтенсивність» і «кількість фотонів» - то прямо пропорційні величини.

ІСТОРИЧНА ДОВІДКА

На початковому етапі теоретичного опису теплових процесів великі труднощі були пов'язані із розумінням природи «тепла». Довгий час панувала теорія «теплороду» як різновиду матерії, що переносить тепло. За допомогою цієї теорії можна було пояснювати деякі експерименти. Але теорія теплороду була неспроможна пояснити дуже суттєві явища. Наприклад, ще Румфорд (1798 р.) цікавився процесом нагрівання при свердлінні стволів гармат, коли при виконанні чисто механічної роботи вода закипала. Це прямо суперечило теорії теплороду.

Модель ідеального газу була запропонована Дж.Герпатом (J.Herapath) в 1847 р. В ній використовувався не зовсім визначений термін «кількість корпускул». Тільки в 1860 р. на з'їзді хіміків в місті Карлсруе (Німеччина) було дано чітке визначення поняттям «атом» та «молекула».

Ідеї молекулярної теорії газів зустрічалися в роботах багатьох вчених. Але свій сучасний вигляд ця теорія починає набувати після публікації «Гідродинаміки» (1738 р.) Даніїла Бернуллі, де було теоретично обґрунтовано закон Бойля-Маріотта. Проте тільки починаючи з робіт Клаузіуса (1857 р.), відповідні ідеї почали набувати значної популярності.

Найбільший вплив на подальший розвиток кінетичної теорії газів справили роботи Максвелла (закон розподілу частинок по швидкостям, 1860 р.) і Больцмана (функція розподілу молекул у зовнішньому полі, 1871 р.).

Однак, навіть наприкінці ХІХ століття молекулярно-кінетична теорія ще не була загально визнаною. Головними супротивникам цієї теорії були австрійський філософ і фізик Ернест Мах («Принципи теорії теплоти», 1896 р.) та німецький фізико-хімік, лауреат Нобелівської премії 1909 р. Вільгельм Оствальд. Головним захисником молекулярно-кінетичної ідеології в цей час був Людвіг Больцман, який поклав багато сил і нервів на публічні дискусії. Проте перемогти вплив опонентів Больцман був не в змозі. Але після виникнення квантової механіки все змінилося. Ідеї Больцмана зараз є загально визнаними, вони гарно узгоджуються із квантово-механічним описом матерії, а теорії Маха і Оствальда остаточно забуті і згадуються лише істориками.

Людвіг БОЛЬЦМАН (Ludwig
BOLTZMANN, 1844 - 1906)

Австрійський фізик, один з фундаторів статистичної фізики. Член Віденської Академії наук з 1895 р.

Людвіг Едуард Больцман народився у Відні (Австро-Угорська імперія) 20 лютого 1844 року в родині дрібного чиновника Імперського міністерства фінансів. Блискучі здібності Людвіга почали проявлятися дуже рано. Юний Больцман проявляв великі музичні здібності, брав уроки гри на фортепіано у відомого композитора Антона Брукнера.

Однак як спеціальність він вибрав зовсім не музику. В 1863 році Людвіг вступив до Віденського університету, де почав вивчати математику й фізику. У 1866р. він закінчив університет і захистив дисертацію (наковий керівник – Й. Стефан). На посаді професора працював в університетах м. Грац, університеті Відню, Мюнхенському та Лейпцігському університетах.

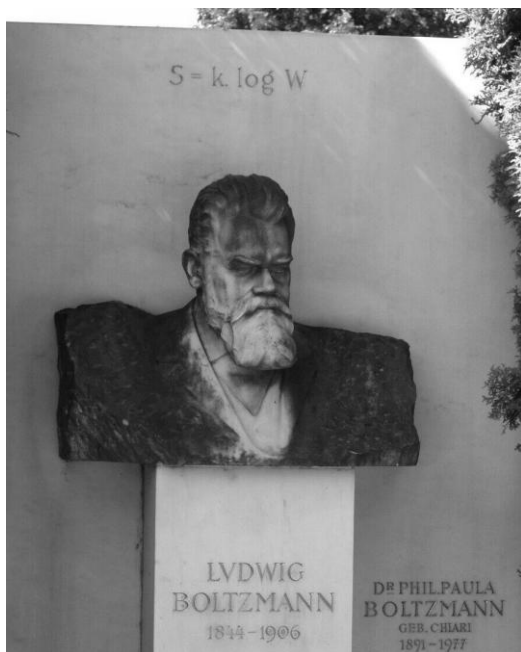
Свого часу Больцман із захватом прийняв теорію електромагнітного поля Максвелла. На початку наукової кар'єри він був не тільки теоретиком, але й експериментатором. Працюючи над теорією світла, Больцман знайшов математичне доведення закону випромінювання абсолютно чорного тіла (1884), установлений перед цим на основі аналізу експериментальних даних (Й. Стефан, 1879). Зараз це співвідношення відомо як «закон Стефана-Больцмана». В цей же період він вивів кінетичне рівняння газів, яке є основою сучасної фізичної кінетики.

Серед сучасників Л. Больцман був відомий як один із лідерів «атомістів», які рішуче відстоювали право молекулярно-атомістичної теорії на існування, а

енергію вважав основою фізики. Але його ідеї зустрічали великій опір, зокрема з боку його головного опонента В.Оствальдом.

В 1877 році в журналі "Віденські фізичні записки" з'явилася стаття Больцмана, в якій було встановлено співвідношення між ентропією системи та імовірністю її різних станів.

В релігійному плані Больцман не був ортодоксальним католиком, хоча не був й атеїстом. Він вважав, що атеїзм - це особливий різновид віри: віри в те, що Бог не існує. Пояснюючи своє відношення до Бога, він часто цитував вислів Спінози: «Бог є Природа».



Наприкінці своєї наукової кар'єри багаторічна боротьба за власні ідеї і заперечення їх вченим світом мали наслідком глибоку депресію літнього вченого. Будучи не в силах продовжувати страшенну боротьбу, 5 вересня 1906 р. він покінчив життя самогубством.

Тільки після виникнення і утвердження квантової механіки його ідеї було остаточно визнано.

Похований на Центральному цвинтарі Відня. За його бажанням як магічний символ на надгробку було викарбовано саму знамениту з його формул – визначення ентропії.

Отто САКУР (Otto SACKUR), німецький фізик-теоретик. Народився 28 вересня 1880 р. Вивчав хімію в університеті Бреслау (зараз м.Вроцлав, Польща), науковий керівник - Річард Абегг. Розробив новий варіант доведення закону випромінювання Планка. Розвинув теорію квантування руху частинок в потенційному полі. На цій основі успішно описав властивості ідеального класичного газу. Знайшов ентропію ідеального класичного газу. В 1911-1912рр незалежно від О.Сакур аналогічний вираз для ентропії отримав Хьюго Мартін Тетроде (1895-1931). Зараз цей результат відомий як формула Сакура-Тетроде.

Під час першої світової війни займався дослідження на військову тематику. Загинув 17 грудня 1914 р. внаслідок вибуху в лабораторії.

Пауль Карл Людвіг ДРУДЕ,

(Paul Karl Ludwig DRUDE, 1863 – 1906)

Відомий німецький фізик. Народився

12 липня 1863 р. у м.Брауншвейг (Німеччина).

В 1822р. закінчив Геттінгенський університет. Науковий керівник – проф.В.Фогт. З 1894 р. професор Лейпцігського університету. З 1900р. працює у Гісенському, а з 1905 р. у Берлінському університеті. Найбільш відома наукова розробка - модель металу як газу вільних електронів. Розвинув теорію електронної провідності металів на основі класичних уявлень.

Займався дослідженнями в області оптики. Запропонував новий підхід до теорії дисперсії світла в діелектриках. Пояснив причину появи аномальної дисперсії діелектричної проникності в околі смуг поглинання.

Член Берлінської Академії Наук. З 1900 р. редактор журналу «Annalen der Physik». Помер у м.Берлін 5 липня 1906 р.

Уільям ТОМСОН, ЛОРД КЕЛЬВІН

(William THOMSON, 1st baron KELVIN,
1824 – 1907)

Видатний англійський/шотландський
фізик.

Народився 26 червня 1824 р. у Белфасті (Північна Ірландія) в сім'ї вчителя математики. У школі виявив себе вундеркіндом, закінчив навчання достроково і в 10 років поступив на навчання до університету Глазго. Після закінчення університету Глазго, продовжив освіту в Кембріджському університеті. Стажувався в Парижі у відомого фізика-експериментатора А.Реньо. Коли Уільяму виповнилося 22 роки (студентський вік !) він отримав посаду професора на кафедрі експериментальної фізики в університеті Глазго, на якій працював 53 роки, до кінця життя.

Був піонером практичного використання електрики. Його лабораторія та приватний будинок першими в Британії одержали електричне освітлення. Започаткував першу в Англії телефонну лінію, яка з'єднувала університет і завод Уайта. Вибір лінії зв'язку визначався тим, що на цьому заводі виконувалися замовлення Томпсона на виготовлення різних фізичних приладів, а також виготовлялося спеціальне технічне обладнання для реалізації інженерних проектів.

Наукові інтереси Томсона були дуже широкими. Займаючись питаннями термодинаміки прийшов до висновку про можливість введення абсолютної термодинамічної шкали (1848). В 1851 р. запропонував своє формулювання «другого початку термодинаміки» (аналогічно і незалежно аналогічний висновок зробив Р.Клаузіус). Активно боровся із застарілою точкою зору, що тепло - це «теплород», тобто особливий вид рідини. Розробляв докази того, що «повинна існувати деяка еквівалентність між механічною роботою й теплотою» і, як висновок: «теплота являє собою не речовину, а динамічну форму механічного ефекту ». Тобто фактично підійшов до розгляду теплоти як особливої форми енергії.

В галузі електрики першим знайшов залежність періоду власних коливань контуру від його ємності та індуктивності («формула Томсона», 1853). Зробив значний внесок в розвиток електротехніки. Приймав участь у розробці проектів прокладки перших трансатлантичних кабелів телеграфного/телефонного зв'язку. Вирішив важливу для моряків проблему компенсації впливу магнетизму залізного корпусу корабля на орієнтацію магнітної стрілки компасу.

Як визнання великих наукових заслуг, у 1892 р. рішенням Королівської ради Уільяму Томсону було вирішено присвоєно титул барона. Традиційно цей титул відбиває географічні назви, які пов'язані із розташуванням замків, чи маєтків власника титулу. Але у Томпсона не було ані замку, ані маєтку. Тому титул (барон Кельвін) утворили від назви річки Кельвін, біля якої він жив. Як визнання особливих наукових заслуг його ім'ям названа одиниця виміру абсолютної температури – «кельвін». Останній час життя провів в м.Ларгс (Шотландія), де помер 17 грудня 1907 р.

Джон Вільям СТРАТТ, ЛОРД РЕЛЕЙ,

(John William STRUTT, lord RAYLEIGH, 1842 – 1919)

Видатний англійський фізик. Народився 12 листопада 1842 р. у містечку Ленгфорд-Гров (графство Ессекс) в аристократичній родині.

Його батько - Джон Стретт, другий барон Релей, лорд Англії. В школі не навчався, за звичаями аристократичних кіл одержав домашню освіту. У 18 років вступив до Кембриджського університету. Після закінчення університету в 1865 р. залишився працювати в Трініті-коледж. Але в 1871 році вирішив повернутися до родового маєтку Терлін-Плейс і створив в ньому приватну фізичну лабораторію. В 1873 р. після смерті батька успадкував титул лорда.

В 1887 р. був обраний на посаду професора експериментальної фізики Кембриджського університету, а в 1908р. обраний на почесну посаду президента Кембриджського університету. Займався дослідженнями в області термодинаміки, електромагнетизму, оптики, акустики. В 1885р. довів існування особливих поверхневих хвиль, які згодом отримали назву «хвилі Релея». Першим став розрізняти різні типи швидкостей – фазову та групову.

Розробив теорію молекулярного розсіювання світла. Сформулював закон залежності інтенсивності розсіяного світла від частоти ($I \propto \omega^4$ - «закон Релея», 1871р.). Першим пояснив відомий ефект - блакитний колір неба. З цим пов'язана назва розсіювання: «Релеївське розсіювання (англ. Rayleigh scattering)». Зараз так називається розсіювання світла тілами з розмірами, багато меншими за довжину хвилі, або розсіювання світла на флуктуаціях густини речовини.

Займався хімічними дослідженнями. Відкрив новий хімічний елемент – аргон (разом з У.Рамзаєм, 1894). За цю роботу був відзначений Нобелівською премією по фізиці (1904). Ще раніше сформулював закон температурної залежності спектральної потужності випромінювання абсолютно чорного тіла (закон Релея–Джинса, 1900 р.).

З 1873р. член Лондонського королівського товариства, пізніше - секретар (1884-1896), а протягом 1905-1908рр – його президент.

Помер у родовому маєтку Терлін-Плейс (графство Ессекс) 30 червня 1919 р.

Гл.6. Реальні гази

§ 6-1. Моделі реальних газів

В моделі ідеального класичного газу (ІКГ) розмірами (атомів, молекул) і взаємодією між ними повністю нехтується. Нагадаємо, що рівняння стану ІКГ

$$PV = Nk_0T \quad (1)$$

не має підгоночних параметрів. При виконанні певних умов (достатньо малий тиск, достатньо висока температура) така модель гарно узгоджується з експериментом. Але якщо ці умови порушуються, то можуть виникати великі розбіжності при порівнянні теоретичних розрахунків із даними вимірювань. Гази, які не задовольняють рівнянню (1) (в актуальному для розгляду діапазоні параметрів) відносять до категорії *реальних газів* (РГ). З точки зору молекулярної моделі речовини властивості газу залежать від взаємодії і характеристик (в тому числі – розмірів) молекул. Саме цим реальні гази відрізняються від ІКГ.

Найбільш відомим рівнянням стану РГ є рівняння Ван-дер-Ваальса (1873):

$$\left(P + \frac{a_0 N^2}{V^2}\right) \cdot (V - b_0 N) = Nk_0T. \quad (2)$$

На відміну від ІКГ, модель Ван-дер-Ваальса (ВдВ) базується на таких припущеннях:

- а) кожна молекула займає кінцевий об'єм b_0 . Молекули є недеформованими, тому стиснути такий газ до об'єму, що менший $V_{\min} = Nb_0$ неможливо,
- б) сила міжмолекулярної взаємодії близька до закону

$$f_{\text{взаємод}} \sim \frac{1}{r^6}. \quad (3)$$

В останньому випадку результати взаємодії можуть трактуватися як поява внутрішнього тиску

$$P_{\text{вн}} \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2. \quad (4)$$

Дійсно, при відомій кількості частинок N в об'ємі V середня відстань між молекулами

$$l_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

Підставляючи (5) в (3) (після заміни r на l_0) отримуємо (4).

Область застосування рівняння ВдВ (2) значно ширша ніж (1) і включає перехід з газового стану у конденсований. Але опис останнього на сучасному рівні вимагає залучення методів квантової механіки, що значно ускладнює теорію і робить її непривабливою з практичної точки зору. Тому тривають пошуки опису властивостей реальних газів через змінні і параметри, типові для класичної термодинаміки.

Взаємодія між атомами (молекулами) здебільшого визначається станом їх зовнішніх оболонок. Якщо навіть обмежитись обговоренням тільки міжатомних взаємодій, то стан оболонок можна описати не менше ніж трьома квантовими числами n, l, l_z (без врахування спіну). Беручи до уваги різноманітність міжатомних взаємодій ($1s - 1s, 1s - 2p, 2p - 3d$ і т.д.) можна зрозуміти, що для опису різних одноатомних речовин потрібні різні рівняння). При розгляді міжмолекулярних взаємодій ситуація ще ускладнюється, бо потрібно враховувати несферичність оболонок таких молекул. Все це призводить до неможливості знаходження єдиного універсального рівняння стану, справедливого для усіх реальних газів.

Натомість зараз існує ціла низка рівнянь РГ, область застосування кожного з яких обмежена речовинами певних типів в обмежених областях параметрів стану (P, V, T). Найбільш вживаними рівняннями стану реальних газів (крім ВдВ) є такі:

1) Рівняння Бергло (1898):

$$\left[P + \frac{a_0}{T} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] \cdot [V - N \cdot b_0] = Nk_0T; \quad (6)$$

2) Перше рівняння Дітерічі (1899):

$$P(V - Nb_0) = Nk_0T \cdot \exp \left[-\frac{a_0 \cdot N}{k_0T \cdot V} \right]; \quad (7)$$

3) Друге рівняння Дітерічі (1900):

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \right] (V - Nb_0) = Nk_0T; \quad (8)$$

(схоже на взаємодію типу $f_{\text{взаємод}} \sim \frac{1}{r^5}$).

4) Рівняння Редліха-Квонга (1949):

$$\left[P + \frac{a_0 \cdot N^2}{\sqrt{T} \cdot V(V+N \cdot b_0)} \right] \cdot (V - N \cdot b_0) = Nk_0T \quad (9)$$

5) Рівняння Соаве-Редліха-Квонга (1972):

$$\left[P + \frac{a_0 \cdot N^2}{V(V+N \cdot b_0)} \right] \cdot (V - N \cdot b_0) = Nk_0T; \quad (10)$$

6) Рівняння Ленг-Робінсона (1975):

$$\left[P + \frac{a_0 \cdot N^2}{V(V+N \cdot b_0) + b_0(V-N \cdot b_0)} \right] \cdot (V - N \cdot b_0) = Nk_0T. \quad (11)$$

Як бачимо, в усіх запропонованих рівняннях стану фігурує два підгоночних параметри: a_0 і b_0 . Тому ці рівняння відносяться до категорії «двопараметричних».

Запропоновано також цілий ряд багатопараметричних (3÷5 параметрів) наближень (рівняння Барнера-Адлера, Сугі-Лю, Біти-Бріджмена та ін). Але вони мають вузьке коло розповсюдження внаслідок складності обчислень і обмеженість кола речовин, для яких існують виміряні таблиці параметрів.

Однією із стандартних задач є така: Як знаючи рівняння стану знайти статистичну суму Z ?

Обговоримо цю задачу на прикладі газу ВдВ. Перш за все, зауважимо, що без додаткової інформації ця задача не має однозначного рішення. Як додаткову умову в багатьох випадках можна використовувати відому (експериментально визачену) температурну залежність $C_V(T)$. В багатьох випадках можна обмежитись найпростішим наближенням $C_V = C_V^0 = const$ (у визначеній температурній області між T_0 і T).

Зважаючи на однозначний зв'язок між статистичною сумою Z і вільною енергією,

$$F = -k_0 T \ln Z \quad (12)$$

доцільно зосередитись на знаходженні $F(V, T)$. Надалі використовуються співвідношення які були отримані в попередніх розділах:

А) зв'язок «тиск-вільна енергія»

$$P(V, T) = - \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right)_T, \quad (13)$$

Б) зв'язок «теплоємність-вільна енергія»

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (14)$$

В рамках моделі ВдВ із (2) знаходимо залежність тиску від температури і об'єму:

$$P = \frac{RT}{(V-b_N)} - \frac{a_N}{V^2}, \quad (15)$$

(тут позначено: $R = Nk_0$, $a_N = a_0N$, $b_N = b_0N$).

Розглянемо перехід системи з початкового стану (T_0, V_0) до кінцевого стану (T, V) .

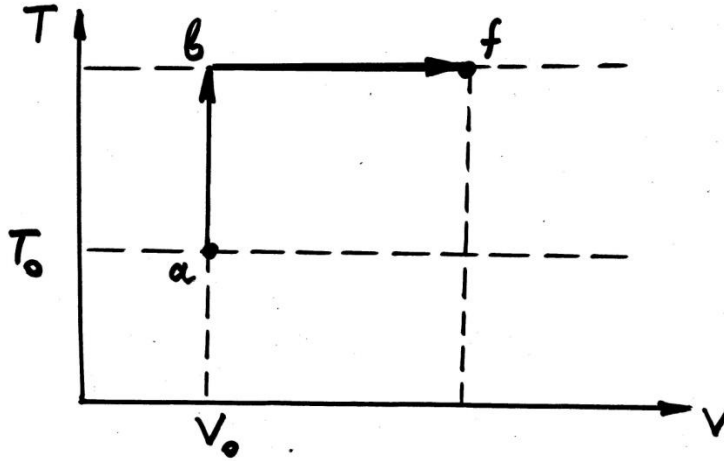


Рис.6-1. Шлях інтегрування.

Загалом, зміна вільної енергії не повинна залежати від шляху, яким реалізується перехід між початковим і кінцевим станами. Заради простоти інтегрування обираємо наступний. Нехай перший крок від «а» до «b» відбувається при сталому об'ємі V_0 . Тому інтегрувати можна лише по температурі від (T_0) до (T) . Із (14) при умові $C_V = C_V^0 = const$ можна записати

$$C_V^0 = -T \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \right)_{V=V_0}, \quad (16)$$

звідки після подвійного інтегрування отримуємо⁷⁸

⁷⁸ $\int \ln x \cdot dx = x(\ln x - 1)$

$$\begin{aligned}
 F(T, V_0) - F(T_0, V_0) &= - \int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^{T_1} \frac{C_V^0}{T_2} dT_2 \right] \cdot dT_1 = - C_V^0 \int_{T_0}^T \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) \cdot dT_1 = \\
 &= C_V^0 T_0 \int_1^{T/T_0} \ln x dx = C_V^0 \left[(T - T_0) - T \cdot \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right]. \quad (17)
 \end{aligned}$$

Тепер потрібно пройти шлях від «b» до «f», для чого (13) інтегрується по об'єму від V_0 до V при сталій температурі T :

$$F(T, V) - F(T, V_0) = - \int_{V_0}^V P(V_1, T) dV_1 \quad (18)$$

Зробимо це підставляючи (15) до (13):

$$F(V, T) - F(V_0, T) = - \int_{V_0}^V P(V_1, T) \cdot dV_1 = - \int_{V_0}^V \frac{RT}{(V_1 - b_N)} \cdot dV_1 + a_N \int_{V_0}^V \frac{dV_1}{V_1^2}$$

звідки випливає

$$F(T, V) = -RT \cdot \ln \left(\frac{V - b_N}{V_0 - b_N} \right) + a_N \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) + F(T, V_0). \quad (19)$$

Залишилось підставити в (19) функцію $F(T, V_0)$, що визначається (17). В результаті знаходимо вільну енергію для довільного стану в координатах (T, V) :

$$\begin{aligned}
 F(T, V) &= C_V^0(T - T_0) - C_V^0 T \cdot \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - RT \ln \left(\frac{V - b_N}{V_0 - b_N} \right) + a_N \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) + \\
 &+ F(T_0, V_0) \quad (20)
 \end{aligned}$$

При необхідності, використовуючи зв'язок (12) і результат (20) можна знайти статистичну суму Z .

У такий же спосіб можна знаходити вільну енергію і статистичну суму для інших реальних газів, для яких відомі рівняння стану.

§ 6-2. Процес Джоуля-Томпсона

Для ілюстрації застосування методу термодинамічних потенціалів (ТДП) у розрахунках практично важливих величин, розглянемо процес Джоуля-Томпсона. Технічно його можна реалізувати в установці, що показана на Рис.6-2.

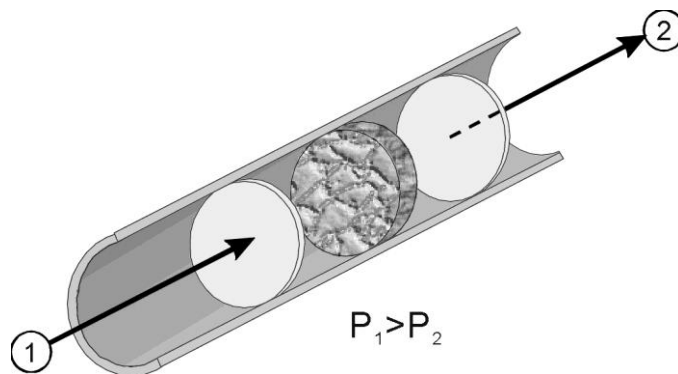


Рис.6-2. Схема установки для спостереження ефекту Джоуля-Томпсона.

Газ з області із більшим тиском P_1 просочується через теплоізоляційну пористу перегородку П в область з меншим тиском $P_2 < P_1$. Для підтримки сталості тисків служать поршні D_1 і D_2 на переміщення яких витрачається деяка робота. При виконанні умов, про які буде сказано нижче, у такому процесі здійснюється охолодження газу, що знаходить практичне застосування у криогенній техніці. Кількісною мірою ефекту зміни температури служить похідна $\partial T / \partial P$.

Нехай в початковому стані ($t = 0$) робочий газ розподільно між об'ємами при таких значеннях параметрів:

$$\text{Об'єм 1: } V_1^0, P_1^0, T_1^0, E_1^0 \quad (1)$$

$$\text{Об'єм 2: } V_2^0, P_2^0, T_2^0, E_2^0, \quad (2)$$

Вважається, що $P_1^0 > P_2^0$. Далі поршні зсуваються в кінцеве положення ($\Delta V_1 \neq 0, \Delta V_2 \neq 0$) так, що в процесі зсуву тиск в об'ємах 1, 2 не змінюється $P_1^k = P_1^0, P_2^k = P_2^0$. При цьому виконується робота (поршень 1 виконує роботу над газом – внесок в роботу додатній, газ 2 виконує роботу по переміщенню поршня, тобто дає від'ємний внесок в роботу). Оскільки система теплоізольована, то в кожній частині $\Delta S_{1,2} = 0$ і $\Delta P_1 = \Delta P_2 = 0$. Завдяки цьому ентальпія системи не змінюється:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0. \quad (3)$$

Взагалі кажучи, функція H повинна задаватися в змінних S і P . Цікавлячись однак похідною $\partial T / \partial P$ (яка характеризує технічну ефективність процесу) тут і далі ми розглядатимемо H як функцію інших змінних, а саме, T і P . Як результат процесу виникає перепад температур $\Delta T = T_2 - T_1$ за умови перепаду тисків $\Delta P = P_2 - P_1$. Враховуючи малість останніх величин

$$|\Delta T| \ll T_{1,2}, |\Delta P| \ll P_{1,2} \quad (4)$$

представимо зміну ентальпії у вигляді розкладу:

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) \Delta P. \quad (5)$$

В граничному випадку $\Delta T \rightarrow 0, \Delta P \rightarrow 0$ можна перейти до диференційної форми:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0, \quad (6)$$

Такий підхід дозволяє визначити похідну температури, що цікавить нас

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (7)$$

через похідні від ентальпії. Для знаходження останніх виходитимемо з відомого визначення (див. (14) §3-05):

$$dH = TdS + VdP. \quad (8)$$

Спочатку розглянемо знаменник (7). Розділивши (8) на dT при фіксованому P (тобто при умові $dP = 0$) отримуємо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (9)$$

За відомим визначенням теплоємність при постійному тиску дорівнює

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P; \quad (10-a)$$

(оскільки $dS = dQ/T$). Це означає, що (9) можна переписати у більш простому вигляді

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P. \quad (10-b)$$

Чисельник (7) перетворюємо аналогічним чином:

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dP}\right)_T + V\left(\frac{dP}{dP}\right)_T. \quad (11)$$

Нагадаємо, що ТДП Гіббса можна записати у двох формах:

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{і} \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (12-a)$$

де

$$S(T, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (12-b)$$

Розглядаючи другу похідну

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \cdot \partial T} = \frac{\partial}{\partial P} \underbrace{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)}_{=-S} = \frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)}_{=V} \quad (12-в)$$

Отримуємо співвідношення Ейлера:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

При цьому (11) може бути записано у вигляді

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (14)$$

Підставляючи (11), (14) у (7) знаходимо загальну формулу для швидкості зміни температури в процесі Джоуля-Томпсона:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P}. \quad (15)$$

Для подальших розрахунків потрібно задати рівняння стану системи. Розглянемо спочатку найпростіший випадок ідеального газу. З рівняння стану

$$PV = RT, \quad V = RT/P \quad (16)$$

неважко знайти

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}. \quad (17)$$

При цьому

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left(\frac{TR}{P} - V \right) = 0. \quad (18)$$

Таким чином, у випадку ідеального класичного газу при адіабатично - ізобаричному розширенні температура системи не змінюється. Це твердження відоме як закон Джоуля (1860).

Перейдемо тепер до дослідження реального газу, який описується рівнянням Ван-дер-Ваальса (1873):

$$\left(P + \frac{a_0 N^2}{V^2}\right)(V - Nb_0) = RT, \quad R = Nb_0. \quad (19)$$

Для знаходження похідної $(\partial V/\partial T)_P$ не витратимо час на рішення (19) щодо V , а використовуємо іншу методику: продиференціюємо обидві сторони рівняння (19) по T за умови $P = const$:

$$\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R. \quad (20)$$

Виносячи $(\partial V/\partial T)_P$ як загальний множник за дужки,отримуємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)}. \quad (21)$$

Ван-дер-Ваальсівські константи a, b здебільшого розглядаються як малі параметри. Це дозволяє розкласти (21) ряд Тейлора. Обмежуючись лінійним наближенням по a і b отримуємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cong \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right). \quad (22)$$

Підставляючи (22) у (15) знаходимо температурну ефективність процесу Джоуля-Томпсона для газу Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right) - V \right] = \frac{1}{C_P} \left[\frac{2a}{RT} - b \right] \quad (23)$$

Отриманий результат зручно записати у такому вигляді:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{b}{C_P T} (T_i - T). \quad (24)$$

Тут введено параметр, який називається «температурою інверсії»:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{2a_0}{b_0} = \frac{2a_0}{\kappa_0 b_0}. \quad (25)$$

Фізичний сенс температури інверсії – це межа, на якій температурний коефіцієнт ефекту Джоуля Томпсона змінює знак. Наприклад, якщо в аналізованому

процесі перепад тиску $dP < 0$, то при $T < T_i$ газ охолоджується, а при $T > T_i$ - нагрівається (тут $T = (T_1 + T_2)/2$ - середня температура системи, причому різниця між T_1 і T_2 вважається малою). Зазначимо, що вивчаючи температурну залежність коефіцієнта $\partial T / \partial P$, ми можемо знайти температуру інверсії і відповідно відношення а/б.

§6-3. Вплив тиску на ефект температурної інверсії.

Розглянемо особливості температурної інверсії в процесі Джоуля-Томпсона більш докладно. Користуючись результатами (15), (21) попереднього параграфу §6-2 отримуємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\left[RT - \frac{RTV}{(V-b)} + \frac{2a}{V^2}(V-b)\right]}{C_p \left[\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)\right]}. \quad (1-a)$$

де введено позначення

$$a = a_0 N^2, \quad b = b_0 N. \quad (1-b)$$

За означенням температура інверсії T_i знаходиться із умови

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0, \quad (2)$$

яка внаслідок (1) веде до рівняння

$$RT_i \left(1 - \frac{V}{V-b}\right) + \frac{2a}{V^2}(V-b) = 0. \quad (3)$$

Після простих перетворень неважко знайти із (3) температуру інверсії в загальному вигляді як функцію об'єму:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V}\right)^2. \quad (4)$$

Звичайно, коли виконується невірність

$$V \gg b = b_0 N, \quad (5)$$

то із (4) випливає результат (25 §6-2). Але в умовах великого тиску стає суттєвою залежність температури інверсії від P .

Розглянемо рівняння Ван-дер-Ваальса (19 §3-5) при $T = T_i$ та скористуємось результатом (4):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_i = \frac{2a}{b} \left(\frac{V - b}{V}\right)^2 \quad (6)$$

Рішенням (6) є нелінійна залежність $P = P(V, T_i)$. Для спрощення викладок перейдемо до нової змінної

$$X = \frac{V - b}{V} \quad (7)$$

При цьому об'єм V виражається через "x" таким чином

$$V = \frac{b}{1 - x}, \quad (8)$$

а температура інверсії

$$T_i = \frac{2a}{Rb} x^2. \quad (9)$$

Користуючись (7-9) можна переписати (6) в нових змінних, що веде до квадратичного рівняння:

$$3x^2 - 4x + \left(1 + P \frac{b^2}{a}\right) = 0 \quad (10)$$

Останнє має такі розв'язки:

$$x = \frac{1}{3} \left[2 \pm \sqrt{1 - 3P \frac{b_0^2}{a_0}} \right] \quad (11)$$

(див. (1-а)). Використовуючи (9), (11) тепер неважко отримати залежність температури інверсії від тиску P :

$$T_i(P) = \frac{8a_0}{9k_0b_0} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3P \frac{b_0^2}{a_0}} \right)^2. \quad (12)$$

(нагадаємо, що газова стала $R = k_0 N$). Зручно ввести перенормовані змінні:

$$\tau_i = \frac{9k_0 b_0}{8a} T_i, \quad \pi_0 = \frac{3b_0^2}{a_0} P. \quad (13)$$

Використовуючи які можна записати залежність “температура інверсії–тиск” в універсальному вигляді:

$$\tau_i(\pi_0) = \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \pi_0} \right)^2. \quad (14)$$

Як бачимо, в загальному випадку кожному (нормованому) тиску π_0 відповідає дві гілки τ_i - «верхня» (знак плюс в (15)) та «нижня» (знак мінус в (14)). З ростом тиску ці гілки зближуються і при критичному значенні $\pi_0^c = 1$ зливаються разом на рівні

$$T_i^c = \frac{9Rb}{8a} = \frac{9k_0 b_0}{8a_0} \quad (15)$$

Це означає, що в області високого тиску при $\pi_0 > 1$ ефект інверсії взагалі не існує і коефіцієнт Джоуля-Томпсона $(dT/dP)_H$ завжди більше нуля, що має наслідком тільки нагрів газу при розширенні.

Що стосується попереднього розрахунку температури інверсії (див (25) §6-2), то він повністю відповідає більш точній залежності (14) при таких умовах:

- малий тиск ($\pi \ll 1, P \ll a_0 / 3b_0^2$),
- верхня гілка рішень (знак “плюс” в (14)).

На закінчення нагадаємо, що отримані вище результати справедливі лише для моделі Ван-дер-Ваальса. Але ряд речовин краще описується в рамках інших моделей реальних газів (див. §6-1, рівняння Дитериччі, Бертло та ін.). Для них конкретні формули для залежності T_i в кількісному вимірі можуть суттєво відрізнятися, але в якісному плані поведінка $T_i(P)$ залишається такою ж, як і для моделі Ван-дер-Ваальса.

Додатки

А. Грецький алфавіт

Α, α – альфа	Ι, ι – йота	Ρ, ρ – ро
Β, β – бета	Κ, κ – капа	Σ, σ – сігма
Γ, γ – гама	Λ, λ – лямбда	Τ, τ – тау
Δ, δ – дельта	Μ, μ – мю	Υ, υ – іпсилон
Ε, ε – епсилон	Ν, ν – ню	Φ, φ – фі
Ζ, ζ – дзета	Ξ, ξ – ксі	Χ, χ – хі
Η, η – ета	Ο, ο – омікрон	Ψ, ψ – псі
Θ, θ, ϑ – тета	Π, π – пі	Ω, ω – омега

Б. Формула Стірлінга

При великих $N \gg 1$ факторіал $N!$ може бути записаний у зручній формі, доведення якої починається з розгляду допоміжного інтеграла

$$G_N = \int_0^{\infty} \exp[f_N(x)] dx, \quad (\text{Б-1a})$$

де

$$f_N(x) = N \cdot \ln(x) - x. \quad (\text{Б-1б})$$

Інтегрування функції (Б-1) веде до такого результату:

$$G_N = \int_0^{\infty} \exp(-x) \cdot x^N dx = N! , \quad (\text{Б-2})$$

Звернемо увагу: функція x^N - зростає з ростом x , а функція $\exp(-x)$ - спадає. В результаті підінтегральний вираз в (Б-2) має максимум при $x_0 = N$. При великих N головний внесок в інтеграл дає область, де функція $f_N(x)$ має великі значення. Для цього випадку доцільно зробити розклад $f_N(x)$ в ряд Тейлора в околі максимуму $x_0 = N$, а саме:

$$f_N(x) = f_N(N) - \frac{(x-N)^2}{2N}. \quad (\text{Б-3})$$

(врахували, що в максимумі перша похідна $df_N(x)/dx = 0$). Так як при $N \gg 1$ підінтегральний вираз в (Б-1) швидко спадає при віддалені від максимуму в обидва боки, можна границі інтегрування розширити до нескінченості. В цьому випадку інтеграл (Б-1) має таку апроксимацію:

$$G_N = N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{2N}\right) dz \quad (\text{Б-4})$$

У виразі (Б-4) залишається взяти інтеграл Пуасона, після чого отримуємо:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (\text{Б-5})$$

Ступенева функція (Б-5), що є апроксимацією N – факторіала при $N \gg 1$, називається *формулою Стірлінга*.

В. Пуасонівські інтеграли

Нагадаємо метод знаходження інтегралу Пуасона

$$I_0^P(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\gamma x^2) dx, \quad (\text{Б-1})$$

де γ – дійсна константа. Застосовується такий штучний прийом: спочатку розглядається квадрат від одновимірного інтеграла Пуасона:

$$[I_0^P(\gamma)]^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\gamma x^2) dx \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\gamma y^2) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\gamma(x^2 + y^2)] dx dy \quad (\text{B-2})$$

і використовується перехід до циліндричної системи координат (двовимірне представлення):

$$[I_0^P(\gamma)]^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \exp[-\gamma R^2] R dR d\varphi = 2\pi \int_0^{\infty} \exp[-\gamma R^2] d\left(\frac{R^2}{2}\right) = \pi \int_0^{\infty} \exp(-\gamma \xi) d\xi = \frac{\pi}{\gamma} \quad (\text{B-3})$$

І враховується незалежність підінтегрального виразу від кута φ (вище зроблено заміну змінної $R^2 = \xi$). Звідси неважко знайти простий інтеграл Пуасона:

$$I_0^P(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\gamma x^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad (\text{B-4})$$

Диференціюючи n разів по γ обидві сторони (B-4), користуючись парністю підінтегрального виразу і покладаючи після цього $\gamma = 1$ знаходимо:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1) \sqrt{\pi}}{2^{n/2} \cdot 2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{B-5})$$

Для випадку непарних ступенів коефіцієнта перед експонентою, враховуємо що $d(x^2) = 2x \cdot dx$. В результаті отримуємо:

$$\int_0^{\infty} x^{2m+1} e^{-x^2} dx = \frac{m!}{2}, \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{B-6})$$

Інтеграли (B-5,6) часто зустрічаються в задачах, де використовуються гаусові розподіли.

Г. Кумулянти.

Для густини імовірності $p(u)$ можна ввести характеристичну функцію $\Theta(x)$ у такий спосіб:

$$p(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(x) e^{-iux} dx \quad (\Gamma-1)$$

(фактично це Фур'є-розклад розподілу ймовірностей). Логарифм останньої в свою чергу можна подати у вигляді розкладу в ряд Тейлора:

$$\ln \Theta(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\kappa_m}{m!} (ix)^m, \quad (\Gamma-2)$$

Коефіцієнти κ_m , що фігурують в (Г-2), зветься кумулянтами (семі-інваріантами) m -того порядку. При цьому характеристична функція має представлення:

$$\Theta(x) = \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\kappa_m}{m!} (ix)^m \right]. \quad (\Gamma-3)$$

У відповідності із **теоремою Марцинкевича**⁷⁹ умова невід'ємності густини розподілу $p(u) \geq 0$ може бути забезпечена лише у двох випадках: при кількості відмінних від нуля членів розкладу (Г-3) $N = 2$, або $N = \infty$.

Якщо система складається із великої кількості незалежних підсистем, то при $m \geq 3$ всі $\kappa_m = 0$ (кількість ненульових членів розкладу $N = 2$). В цьому випадку

$$p(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\kappa_0 + ix(\kappa_1 - u) - \frac{x^2}{2} \kappa_2 \right] dx = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \kappa_2}} \exp \left[-\frac{(u - \kappa_1)^2}{\kappa_2} \right], \quad (\Gamma-4)$$

тобто має місце **гаусів розподіл**.

⁷⁹ Marcinkewicz J. Math.Z., v.44, p.612, (1938).

Література

1. F. Reif, R. A. Sevenich. Statistical Physics (Berkeley Physics Course—V.5), 1971
2. C.Kittel. Elementary Statistical Physics. Dover Books on Physics, 2004.
3. L.Landau, E.Lifshitz. Statistacal Physics. Pergamon Press, 1970.
4. А.М.Федорченко. Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки. К.: Видавництво Київського державного університету ім.Тараса Шевченка, 1973.
5. К.Б.Толпыго. Термодинамика и статистическая физика. Издательство Киевского государственного университета, 1966.
6. В.В.Дацюк, М.Ф.Ледней, І.П.Пінкевич. Термодинаміка і статистична фізика. Видавництво Київського національного університету ім.Тараса Шевченка, 2012.
7. Franz J. Vesely. Statistical Physics, University of Vienna, Vienna, 2005.
8. P.Eastman. Introduction to Statistical Mechanics, 2015.
9. K.Likharev. Statistical physics and thermodynamics. Stony Brook University, 2013.
10. R.Frigg, and C.Werndl, Philosophy of Statistical Mechanics, The Stanford Encyclopedia of Philosophy (Winter 2024 Edition), Edward N. Zalta & Uri Nodelman (eds.).
11. L.P.Kadanoff. Statistical Physics. Statics, Dynamics and Renormalization, University of Chicago, 2000.
12. R.H.Swendsen An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics, Published in the United States by Oxford University Press Inc., New York, 2012
13. В.В.Мартинюк, О.М.Жагловська. Статистична фізика. Вінниця, ВНТУ, 2014.
14. М.В.Дудик. Термодинаміка і статистична фізика. Умань, УДПУ, 2015.