

Краткий конспект
по статистической термодинамике

по лекциям профессора, доктора химических наук
Владимира Алексеевича Дурова

e-mail: durov@phys.chem.msu.ru

durov@gol.ru

www.chem.msu.ru/rus/people/durov.html

Москва

2004 – 2016 гг.

Содержание

1. Введение	2
1.1. Классическая статистическая механика	2
1.2. Квантовая статистическая механика	4
1.3. Микроканоническое распределение	5
1.4. Каноническое распределение	6
1.5. Большое каноническое распределение	8
1.6. Вычисление средних значений	9
2. Идеальные газы	12
2.1. Статистические распределения	12
2.2. Общие соотношения	14
2.3. Газ Больцмана	15
2.4. Газы Ферми и Бозе	16
3. Флуктуации	19
3.1. Флуктуации в гауссовом приближении	19
3.2. Флуктуации основных термодинамических величин	21
3.3. Термодинамические неравенства	22
4. Реальные газы	26
4.1. Общие замечания	26
4.2. Групповое представление конфигурационного интеграла	28
4.3. Уравнение с вириальными коэффициентами	29
4.4. Примеры	30
5. Твёрдые тела	33
5.1. Энергия кристаллической решётки	33
5.2. Колебания кристаллической решётки	34
5.3. Уравнение состояния кристалла	38
5.4. Дефекты	39
5.5. Переходы порядок—беспорядок	41
6. Жидкости	45
6.1. Функции распределения и корреляционные функции	45

1. Введение

1.1. Классическая статистическая механика

Определение: ансамблем Гиббса называют совокупность систем, находящихся в одинаковом макросостоянии и различающихся только по своему микросостоянию.

Основные типы ансамблей:

1) N, V, E -ансамбль ($N, V = \text{const}$, энергия лежит в малом промежутке $(E, E + \Delta E)$ – модель изолированной системы, *микроканоническое распределение Гиббса*);

2) N, V, T -ансамбль ($N, V = \text{const}$, система обменивается энергией с внешней средой – модель замкнутой системы, *каноническое распределение Гиббса*);

3) μ, V, T -ансамбль ($V = \text{const}$, система обменивается с внешней средой энергией и частицами – модель открытой системы, *большое каноническое распределение Гиббса*).

Определение: фазовым пространством называется пространство переменных p_i и q_i , где p_i – обобщённые импульсы, а q_i – обобщённые координаты. В классической статистической механике используют фазовые пространства двух типов: шестимерное M -пространство, в котором состояние каждой частицы описывается точкой, и $6N$ -мерное (N – число систем ансамбля) Γ -пространство, каждая точка которого соответствует состоянию всей системы. Фазой называются значения p и q для всех частиц системы (иначе говоря, фаза – координаты системы в Γ -пространстве).

Пример (объём M -пространства для свободной частицы, имеющей энергию $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$): обозначая классические координаты через \mathbf{q} , а импульсы – через \mathbf{p} , запишем интеграл по области M -пространства, соответствующей заданному интервалу энергии

$$\begin{aligned} d\Gamma(\varepsilon) &= \iint_{(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = V \cdot \int_{(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)} d\mathbf{p} = V \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} p^2 \sin \theta dp d\theta = \\ &= 4\pi V p^2 dp = 4\pi m V \cdot \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

где интеграл по координатам приводит к объёму (энергия свободной частицы определяется только её импульсом $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$), а для интегрирования по импульсу использован переход к сферическим координатам.

Плотность вероятности и средние значения: для определения вероятности попадания ансамбля в определённую точку Γ -пространства удобно ввести нормированные на единицу плотности вероятности

$$d\omega = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d\Gamma; \quad \int \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = 1. \quad (1.1.2)$$

Средние значения физических величин определяются в соответствии с обычными правилами теории вероятностей

$$\langle M \rangle = \int \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) M(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (1.1.3)$$

– так называемые *средние по совокупности* или *средние по ансамблю*.

Постулаты статистической термодинамики:

1. Постулат равных вероятностей: если система находится в заданном макросостоянии, то она с равной вероятностью может находиться в любом из микросостояний, отвечающих этому макросостоянию (с равной вероятностью занимает любую точку Γ -пространства, соответствующую данному макросостоянию). Таким образом, вероятность того, что система находится в состоянии (p, q) $d\omega(p, q) = \text{const} \cdot \rho(p, q) d\Gamma(p, q)$, где $d\Gamma(p, q)$ – объём малой области фазового пространства.

2. Постулат о равновесной функции распределения: равновесная функция распределения всякой физической величины является наиболее вероятной, то есть соответствует наибольшему возможному числу распределений частиц по значениям (p, q) .

Изменение плотности вероятности во времени: для описания ансамбля удобно использовать понятие *фигуративных* (изображающих) *точек* фазового пространства. Постулат равномерного распределения утверждает, что все микросостояния, соответствующие одному и тому же макросостоянию, равновероятны; в рамках такой вероятностной схемы $d\omega = \frac{\delta L}{L}$, где δL — число систем, находящихся в интересующем состоянии, а L — общее число систем в совокупности. По определению,

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{d\omega(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{d\Gamma} = \frac{1}{L} \frac{\delta L}{d\Gamma} = \frac{P(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{L}, \quad (1.1.4)$$

где $P(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ — плотность изображающих точек. Итак, $\delta L = P d\Gamma$; значит,

$$\Delta L = \int_{\Delta\Gamma} P d\Gamma \Rightarrow \frac{\partial \Delta L}{\partial t} = \int_{\Delta\Gamma} \frac{\partial P}{\partial t} d\Gamma. \quad (1.1.5)$$

С другой стороны, скорость изменения ΔL может быть представлена через потока вектора $(P \mathbf{V})$ ($\mathbf{V} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f)$)

$$\frac{\partial \Delta L}{\partial t} = - \int_{\Delta S} \mathbf{V} P dS = - \int_{\Delta\Gamma} \text{div}(P \mathbf{V}) d\Gamma, \quad (1.1.6)$$

где в последнем переходе использована теорема Гаусса-Остроградского, а дивергенция многомерного вектора \mathbf{V} определяется как сумма частных производных по всем координатам. Комбинируя (1.1.5) и (1.1.6), приходим к *уравнению непрерывности для фазовой жидкости*

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \text{div}(P \mathbf{V}) = 0. \quad (1.1.7)$$

Используя соотношения векторного анализа, запишем

$$\text{div}(P \mathbf{V}) = P \text{div} \mathbf{V} + \mathbf{V} \text{grad} P = P \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) + \mathbf{V} \text{grad} P = \mathbf{V} \text{grad} P;$$

подставляя в (1.1.7) и учитывая (1.1.4), найдём

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{V} \text{grad} P = 0 = \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial P}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial P}{\partial p_i} \right) = \frac{dP}{dt} \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (1.1.8)$$

то есть плотность вероятности постоянна во времени (она является интегралом движения). Отсюда сразу следует известное утверждение классической механики — *теорема Лиувилля*: при $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ $\text{div}(P \mathbf{V}) = 0$, то есть поток фазовой жидкости через заданную поверхность постоянен.

Таким образом, плотность вероятности не может быть произвольной функцией координат фазового пространства — она зависит только от других интегралов движения. Существуют семь основных интегралов движения механики — импульс (три компоненты), момент импульса (также три компоненты) и энергия. Первые шесть вносят вклад в энергию системы, поэтому достаточно рассматривать зависимость плотности вероятности от одного параметра — энергии.

Пример (расчёт числа состояний для системы N свободных частиц с заданной энергией): функция Гамильтона такой системы записывается как кинетическая энергия N частиц, поэтому $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$,

$$\Gamma(E) = \int_{0 \leq H \leq E} d\mathbf{p} d\mathbf{q} = V^N \cdot \int_{0 \leq \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} d\mathbf{p} = V^N \left(\frac{2\pi e \cdot 2m}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}}, \quad (1.1.9)$$

где использована асимптотическая формула для объёма сферы радиуса r в n -мерном пространстве

$$V_n = \left(\frac{2\pi e r^2}{n} \right)^{\frac{n}{2}}. \quad (1.1.10)$$

1.2. Квантовая статистическая механика

Определение: Ω -пространством называют пространство Nf квантовых чисел, характеризующих состояние системы (f – число степеней свободы одной частицы). Связь Γ - и Ω -пространств задаётся выражением

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{N! h^{Nf}}, \quad (1.2.1)$$

где множитель $N!$ связан с квантовомеханическим принципом неразличимости тождественных частиц (см. лекции по квантовой механике, 4.4), а появление постоянной Планка обусловлено соображениями размерности.

Плотность вероятности: по аналогии с классическим случаем можно ввести плотность вероятности попадания ансамбля в определённую точку Ω -пространства

$$d\omega = \tilde{\rho} d\Omega, \quad \int \tilde{\rho} d\Omega = 1, \quad \langle M \rangle = \int M \rho d\Omega \quad (1.2.2)$$

(M – оператор, соответствующий физической величине M).

Между тем, помимо вероятности распределения ансамбля по точкам Ω -пространства в квантовой механике существует вероятность, связанная с неопределённостью координат, импульсов и энергии системы. Фактически, распределение систем ансамбля можно рассматривать как квантовомеханическую неопределённость.

Проведём такое рассмотрение в случае, когда для каждой системы можно ввести собственную волновую функцию ψ , – это так называемые чистые состояния (см. лекции по квантовой механике, 4.9). ψ можно разложить по базисному набору $\{\psi_n\}$ $\psi = \sum_n C_n \psi_n$ и записать среднее значение произвольной физической величины F как

$$\bar{F} = \sum_{m,n} C_n^* C_m \mathbb{F}_{nm}, \quad \mathbb{F}_{nm} = (\psi_n, F \psi_m).$$

Величина $\mathbb{W}_{nm} = C_n^* C_m$ определяет вероятность того, что F принимает значение \mathbb{F}_{nm} ; по этой причине \mathbb{W} называют *статистической матрицей*, а задаваемый ею оператор \mathbb{W} – *статистическим оператором*. В нестационарном случае в уравнении Шредингера разделяются пространственные и временные переменные (см. лекции по квантовой механике, 2.3), а потому коэффициенты C_i просто домножаются на $e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$,

$$\frac{d}{dt} \mathbb{W}_{nm} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \mathbb{W}_{nm}.$$

Однако $(E_n - E_m)W_{mn} = \sum_l (W_{ml}H_{ln} - H_{ml}W_{ln})$, где числа $H_{ij} = (\psi_i, H \psi_j) = E_i \delta_{ij}$ задают диагональную матрицу оператора H – гамильтониана системы. Таким образом,

$$\frac{dW}{dt} = \frac{i}{\hbar}(WH - HW) = \frac{i}{\hbar}[W, H] \quad (1.2.3)$$

(квадратные скобки обозначают коммутатор). Последнее уравнение является квантовомеханическим аналогом (1.1.8), которое, с использованием скобок Пуассона $[\cdot, \cdot]_P$, может быть переписано в виде

$$0 = \frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + [P, H]_P. \quad (1.2.4)$$

Значит, можно наложить на W условие стационарности $\left(\frac{dW}{dt} = 0\right)$, которое будет означать, что $[W, H] = 0$, то есть вероятность принятия того или иного значения \mathbb{F}_{nm} является интегралом движения (её среднее значение по ансамблю постоянно во времени). Таким образом, как и в классической статистике плотность вероятности зависит только от интегралов движения и, по сути, является функцией лишь одного из них – энергии.

Замечание: указанные рассуждения верны и в случае смешанных состояний, поскольку для них определяют волновую функцию ансамбля в целом $\psi(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ (\mathbf{q} – координаты рассматриваемой системы, \mathbf{x} – координаты остальных систем ансамбля) и рассматривают плотность вероятности $\rho(\mathbf{q}) = \int \psi^*(\mathbf{q}, \mathbf{x})\psi(\mathbf{q}, \mathbf{x})d\mathbf{x}$. Величина $\rho(\mathbf{q})$ не зависит от времени, так как временные экспоненты в подинтегральном выражении сокращаются.

1.3. Микроканоническое распределение

В соответствии с определением (1.1.2) или (1.2.2), плотность вероятности задаётся как

$$\rho = \begin{cases} \rho_0, & E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0, & H < E, H > E + \Delta E \end{cases}$$

(здесь и далее буквой H обозначено значение функции Гамильтона, то есть текущая энергия системы). В соответствии с требованием нормировки плотности вероятности (1.1.2)

$$\rho_0 = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)}, \quad \tilde{\rho}_0 = \frac{1}{\Delta\Omega(E)}. \quad (1.3.1)$$

Определение: энтропией системы называется функция $S(x) = k \cdot \ln \Delta\Omega(x)$.

Свойства энтропии:

- 1) аддитивность (числа состояний $\Delta\Omega(x)$ мультипликативны);
- 2) $S(x) \leq S(x^*)$, где x^* обозначает равновесное значение параметра x (согласно постулату о равновесной функции распределения, последняя является наиболее вероятной, то есть равновесию отвечает максимальное число состояний). Для равновесного случая, согласно определению и (1.3.1),

$$S(E) = k \ln \Delta\Omega(E) = -k \ln \tilde{\rho}_0; \quad (1.3.2)$$

$\tilde{\rho}_0$ иногда называют *микроскопическим аналогом энтропии*.

С другой стороны, можно определить энтропию как $S = k \ln \Omega(E)$, где $\Omega(E)$ – полное число состояний, имеющих энергию от 0 до E . Определения неэквивалентны, однако величина $\ln \Omega(E) - \ln \Delta\Omega(E)$ мала (как показано в (1.1.9), с увеличением N $\Gamma(E)$ растёт как $E^{\frac{3N}{2}}$, то есть подавляющее большинство состояний имеют энергию, близкую к E). Таким образом, два различных способа задания энтропии приводят к очень близким значениям, а потому считаются эквивалентными.

Теперь, по аналогии с феноменологической термодинамикой (см. лекции по физической химии, 2.1), можно определить температуру, давление и химический потенциал как производные энтропии:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \ln \Delta \Omega}{\partial E}, \quad \frac{p}{T} = -\frac{\partial S}{\partial V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \quad (TdS = dE - pdV - \mu dN). \quad (1.3.3)$$

Пример (идеальный газ): используя (1.1.9), легко определить соотношения между основными термодинамическими величинами для идеального газа;

$$\frac{1}{T} = k \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT, \quad \frac{p}{T} = k \frac{N}{V} \Rightarrow pV = NkT. \quad (1.3.4)$$

Замечание: понятия энтропии и микроканонического распределения могут быть применены к неравновесным системам — для этого необходимо разбить такую систему на малые подсистемы, которые можно считать равновесными. Тогда энтропия подсистем складывается, а числа состояний умножаются.

1.4. Каноническое распределение

Удобно определить распределение для N, V, T -ансамбля, рассматривая систему, помещённую в изолированный от окружающей среды термостат, размеры которого существенно превышают размеры системы. В этом случае общая энергия H набора система+термостат неизменна. С другой стороны, можно считать взаимодействие между системой и термостатом слабым, поэтому (индексом t обозначены энергия и плотность вероятности для термостата, индексом 0 — соответствующие величины для набора система+термостат) $H^0 = H + H_t$ ($H \ll H_t$), $\tilde{\rho}^0(H^0) = \tilde{\rho}(H)\tilde{\rho}_t(H_t)$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \tilde{\rho}^0(H^0)}{dH^0} dH^0 = 0 &= \frac{d \ln \tilde{\rho}(H)}{dH} dH + \frac{d \ln \tilde{\rho}_t(H_t)}{dH_t} dH_t \Rightarrow \\ &\Rightarrow -\frac{d \ln \tilde{\rho}(H)}{dH} = \frac{d \ln \tilde{\rho}_t(H_t)}{dH_t} = \frac{1}{\theta} = -\alpha \end{aligned} \quad (1.4.1)$$

— индекс канонического распределения. Соответственно,

$$\tilde{\rho}(H) = A e^{\alpha H} = e^{\frac{F-H}{\theta}}, \quad (1.4.2)$$

где введено экспоненциальное представление $A = e^{\frac{F}{\theta}}$. Постоянная A определяется условием нормировки (1.1.2)

$$A = \left(\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega \right)^{-1} = \left(\frac{1}{N! h^{Nf}} \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\mathbf{p} d\mathbf{q} \right)^{-1} = \frac{1}{Z}, \quad (1.4.3)$$

где величину $Z = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega$ называют *статистической суммой* или *суммой по состояниям*. Плотность состояний:

$$d\omega(E) = \int_{E \leq H \leq E+dE} \tilde{\rho}(H) d\Omega \approx e^{\frac{F-E}{\theta}} d\Omega(E) = e^{\frac{F-E}{\theta}} \frac{d\Omega}{dE} \cdot dE = f(E) dE \Rightarrow f(E) = e^{\frac{F-E}{\theta}} \cdot \frac{d\Omega}{dE}.$$

В случае квантовой статистики рассуждения аналогичны, но вместо параметра E используется набор энергий состояний E_n , а интегрирование заменяется на суммирование.

Каноническое распределение Гиббса представляет собой максимум, ширина которого уменьшается с ростом N . Более точно, средняя энергия является суммой средних энергий отдельных частиц, а потому $E = \langle E \rangle \sim N$; с другой стороны, дисперсия полной энергии также

складывается из дисперсий для отдельных частиц, то есть дисперсия имеет порядок N ; ширина пика определяется величиной $\frac{\sqrt{\Delta E}}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$. Таким образом, в термодинамическом пределе

($N, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = \text{const}$) каноническое распределение эквивалентно микроканоническому с энергией $E = \langle H \rangle$, что позволяет вычислить энтропию, используя (1.3.2):

$$S(E) = -k \ln \tilde{\rho}(\langle H \rangle) = -\frac{k}{\theta}(F - E). \quad (1.4.4)$$

Проводя аналогию с феноменологической термодинамикой, придадим величине F смысл *свободной энергии Гельмгольца* и положим $\theta = kT$. Заодно отметим возможность вычисления энтропии как среднего

$$S(E) = -k \ln \tilde{\rho}(\langle H \rangle) = -k \langle \ln \tilde{\rho}(H) \rangle = -k \int \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho} d\Omega. \quad (1.4.5)$$

Возможен и несколько иной путь установления связи между плотностью вероятности канонического распределения и величинами феноменологической термодинамики: используя (1.4.3), запишем

$$\int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega = e^{-\frac{F}{\theta}} \quad (1.4.6)$$

и вычислим дифференциалы обеих частей равенства, считая, что $H = H(V)$,

$$e^{-\frac{F}{\theta}} \cdot \frac{F d\theta - \theta dF}{\theta^2} = \frac{d\theta}{\theta^2} \int H e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega - \frac{dV}{\theta} \int e^{-\frac{H}{\theta}} \frac{dH}{dV} d\Omega.$$

Переноса $e^{-\frac{F}{\theta}}$ в правую часть, получим интегралы, выражающие средние значения энергии и её производной по объёму

$$\frac{F d\theta - \theta dF}{\theta^2} = \frac{d\theta}{\theta^2} \langle H \rangle - \frac{dV}{\theta} \left\langle \frac{dH}{dV} \right\rangle \Rightarrow F dT - T dF = E dT + pT \cdot dV, \quad (1.4.7)$$

где использовано соотношение $\theta = kT$, а $\left\langle \frac{dH}{dV} \right\rangle$ придан смысл давления, взятого с обратным знаком. Используя (1.4.4), получим *уравнение Гиббса*

$$dE = T dS - p dV = T dS + \left\langle \frac{dH}{dV} \right\rangle dV = \delta Q - \delta A, \quad (1.4.8)$$

в котором каждое из слагаемых приобретает явный физический смысл: δQ это *теплота*, то есть способ изменения энергии системы, при котором меняются заселённости энергетических уровней, а δA — *работа*, при совершении которой меняются положения энергетических уровней, а не их заселённости.

1.5. Большое каноническое распределение

По аналогии с каноническим распределением будем считать, что система помещена в термостат, а $E = H^0 = H + H_t$, $N^0 = N + N_t$; $H \ll H_t$, $N \ll N_t$. Тогда плотность вероятности при фиксированном N определяется интегралом общей плотности вероятности по числу состояний термостата в малом интервале энергии $E \leq H^0 \leq E + \Delta E$:

$$\tilde{\rho}_N = \int_{E-H \leq H_t \leq E-H+\Delta E} \tilde{\rho}^0 d\Omega_t = \frac{\Omega_t(E-H, N^0-N)}{\Omega^0(E, N^0)}.$$

Используя определение энтропии $S = k \ln \Omega$, запишем

$$\tilde{\rho}_N = e^{\frac{1}{k}(S_t(E-H, N^0-N) - S^0(E, N^0))}.$$

Система мала по сравнению с термостатом, поэтому можно разложить S_t в ряд Тейлора в точке (E, N^0) и, используя (1.3.3), найти

$$\begin{aligned} S_t(E-H, N^0-N) &\approx S_t(E, N^0) - \left. \frac{\partial S_t}{\partial H_t} \right|_{E, N^0} \cdot H - \left. \frac{\partial S_t}{\partial N_t} \right|_{E, N^0} \cdot N = \\ &= S_t(E, N^0) - \frac{H}{T} + \frac{\mu N}{T} \Rightarrow \tilde{\rho}_N = e^{\frac{(S_t(E, N^0) - S^0(E, N^0)) - \frac{H-\mu N}{kT}}{k}}. \end{aligned}$$

Наконец, вводя *большой термодинамический потенциал* $J = T(S_t(E, N^0) - S^0(E, N^0))$, получим

$$\tilde{\rho}_N = e^{\frac{J - H_N + \mu N}{kT}}, \quad (1.5.1)$$

где обозначение H_N соответствует энергии системы при заданном N . Нормировка $\tilde{\rho}_N$ осуществляется как по Ω_N , так и по N , то есть

$$\sum_{N=0}^{+\infty} e^{\frac{J}{kT}} e^{\frac{\mu N}{kT}} \cdot \int e^{-\frac{H_N}{kT}} d\Omega_N = 1 \Rightarrow \Xi = e^{-\frac{J}{kT}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \cdot Z_N(T, V) = \sum_N e^{\frac{\mu N - F_N}{kT}}, \quad (1.5.2)$$

где Ξ называется *большой статистической суммой* (*большой суммой по состояниям*).

Для закрытой системы возможна простая интерпретация J при помощи соотношения

$$J = F - \mu N = F - G = -pV, \quad (1.5.3)$$

которое следует непосредственно из (1.5.2); при этом, в соответствии с уравнение Гиббса для F (см. лекции по физической химии, 2.1), $dJ = d(F - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu$, поэтому

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}, \quad S = -\frac{\partial J}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial J}{\partial V}. \quad (1.5.4)$$

Пример (одноатомный идеальный газ): запишем (1.5.2) через поступательную сумму по состояниям в расчёте на одну степень свободы z_{tr} (см. лекции по физической химии, 4.1) и воспользуемся разложением экспоненты в ряд Тейлора

$$\begin{aligned} e^{-\frac{J}{kT}} = \Xi &= \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \cdot \frac{z_{tr}^{3N}}{N!} = \sum_N \frac{1}{N!} \left(z_{tr}^3 e^{\frac{\mu}{kT}} \right)^N = \exp \left(z_{tr}^3 e^{\frac{\mu}{kT}} \right) \Rightarrow J = -kT \cdot z_{tr}^3 e^{\frac{\mu}{kT}}; \\ z_{tr}^3 &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \Rightarrow N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = -z_{tr}^3 e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = -\frac{\partial J}{\partial V} = -kT \cdot \frac{z_{tr}^3}{V} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{NkT}{V}. \end{aligned}$$

1.6. Вычисление средних значений

Определение: для произвольной величины M $\Delta M = M - \langle M \rangle$ называется *флуктуацией* M , $\Delta_D M = \langle (\Delta M)^2 \rangle$ — *средней квадратичной флуктуацией* (*дисперсией*, а иногда и просто *флуктуацией*) M , $\delta_M = \frac{\sqrt{\langle (\Delta M)^2 \rangle}}{\langle M \rangle}$ — *относительной флуктуацией* M .

Каноническое распределение: согласно определению (1.1.3), среднее значение произвольной величины M задано как интеграл

$$\langle M \rangle = \int M(\mathbf{p}, \mathbf{q}, a) \cdot e^{\frac{F-H}{\theta}} d\Omega, \quad (1.6.1)$$

где a обозначает произвольный параметр. Рассмотрим ряд соотношений, упрощающих вычисление среднего значения M .

Для начала продифференцируем по параметру a условие нормировки плотности вероятности

$$\int e^{\frac{F-H}{\theta}} d\Omega = 1 \Rightarrow \frac{1}{kT} \int e^{\frac{F-H}{\theta}} \left(\frac{\partial F}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right) d\Omega = 0 \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial a} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle. \quad (1.6.2)$$

В частности, данное соотношение позволяет связать феноменологическое и статистическое выражения для давления

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle. \quad (1.6.3)$$

Теперь продифференцируем по T соотношение (1.6.1), учитывая, что $H \neq H(T)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial T} &= \int M e^{\frac{F-H}{\theta}} \left(-\frac{1}{kT^2} (F-H) + \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} \right) d\Omega = \\ &= -\frac{1}{kT^2} \langle M(F-H) \rangle + \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} \langle M \rangle = -\frac{F}{kT^2} \langle M \rangle + \frac{1}{kT^2} \langle MH \rangle + \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} \langle M \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow kT^2 \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial T} = \langle MH \rangle - \langle M \rangle \langle H \rangle = \langle \Delta M \Delta H \rangle \end{aligned} \quad (1.6.4)$$

– первая лемма Гиббса $\left(F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \langle H \rangle \right)$. Проводя аналогичное дифференцирование по a , придём ко второй лемме Гиббса

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial a} &= \int e^{\frac{F-H}{\theta}} \left(\frac{\partial M}{\partial a} + \frac{M}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right) \right) d\Omega = \\ &= \left\langle \frac{\partial M}{\partial a} \right\rangle + \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial a} \langle M \rangle - \frac{1}{kT} \left\langle M \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow kT \left(\frac{\partial \langle M \rangle}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial M}{\partial a} \right\rangle \right) = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \langle M \rangle - \left\langle M \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle = -\left\langle \Delta M \cdot \Delta \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

(в предпоследнем переходе использовано соотношение (1.6.2)).

Леммы Гиббса могут быть полезны при вычислении флуктуаций. Пусть, например, $H = H_0 + aM$, где M имеет смысл обобщённой координаты, а a – обобщённой силы (действительно, можно записать уравнение Гамильтона $\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial M} = -a$). В этом случае (1.6.5) преобразуется к виду (M и a независимы)

$$kT \cdot \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial a} = -\langle (\Delta M)^2 \rangle; \quad (1.6.6)$$

в частности, для $H = H_0 + pV$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT \cdot \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} = kT \cdot \beta_T V \left(\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right). \quad (1.6.7)$$

С другой стороны, S канонически сопряжена к $(-T)$, поэтому

$$\langle (\Delta T^2) \rangle = kT \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{kT^2}{c_V}. \quad (1.6.8)$$

Аналогично, для случая нескольких переменных $H = H_0 + a_1 M_1 + a_2 M_2$

$$\begin{aligned} kT \cdot \frac{\partial \langle M_1 \rangle}{\partial a_1} &= - \langle (\Delta M_1)^2 \rangle, \quad kT \cdot \frac{\partial \langle M_2 \rangle}{\partial a_2} = - \langle (\Delta M_2)^2 \rangle, \\ kT \cdot \frac{\partial \langle M_1 \rangle}{\partial a_2} &= - \langle \Delta M_1 \Delta M_2 \rangle. \end{aligned} \quad (1.6.9)$$

Теперь вычислим несколько иное среднее значение:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \cdot e^{\frac{F-H}{kT}} dx_1 \dots dx_{2f}. \quad (1.6.10)$$

Заметим, что

$$\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \cdot e^{\frac{F-H}{kT}} dx_j = -kT \int x_i d \left(e^{\frac{F-H}{kT}} \right) = kT \int e^{\frac{F-H}{kT}} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} dx_j = kT \cdot \delta_{ij} \int e^{\frac{F-H}{kT}} dx_j$$

(при интегрировании по частям слагаемое, не содержащее интеграла, приравнивается к нулю, поскольку пределы интегрирования соответствуют границам сосуда, на которых $H \rightarrow \infty$). Подставляя полученный результат в (1.6.10), получим

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{kT \cdot \delta_{ij}}{N! h^{Nf}} \int e^{\frac{F-H}{kT}} dx_1 \dots dx_{2f} = kT \cdot \delta_{ij}. \quad (1.6.11)$$

Результат (1.6.11) позволяет получить ряд важных соотношений статистической механики: например,

$$\begin{aligned} E_k + U &= H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L = \sum_i p_i \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - L = \sum_i p_i \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - E_k + U \Rightarrow \\ &\Rightarrow 2E_k = \sum_i p_i \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \langle E_k \rangle = \frac{fkT}{2}, \end{aligned} \quad (1.6.12)$$

где E_k обозначает кинетическую, а U — потенциальную энергию системы. Используя аналогичные рассуждения для каждой из координат, найдём $\frac{\langle p_i^2 \rangle}{2m} = \frac{kT}{2}$, что, вместе с (1.6.12), приводит к *теореме равнораспределения* — кинетическая энергия равномерно распределена между степенями свободы системы.

Определение: *вириалом* на одну степень свободы системы называется величина

$$w_i = \frac{1}{2} \cdot q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{1}{2} \cdot q_i \frac{\partial U}{\partial q_i}. \quad (1.6.13)$$

В соответствии с (1.6.11)

$$\langle w_i \rangle = \frac{kT}{2}, \quad \langle w \rangle = \frac{fkT}{2} \quad (1.6.14)$$

— *теорема вириала*. Эта теорема является статистическим аналогом *теоремы вириала Клаузиуса* классической механики, утверждающей равенство средних по времени

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_t = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle_t. \quad (1.6.15)$$

Большое каноническое распределение: вычислим $\langle N \rangle$ для большого канонического ансамбля; для этого продифференцируем (1.5.2) по химическому потенциалу

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \sum_N \frac{N}{kT} \cdot e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N = \frac{\Xi}{kT} \cdot \langle N \rangle \Rightarrow \langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}. \quad (1.6.16)$$

Флуктуацию числа частиц несложно вычислить, дифференцируя $\langle N \rangle$ по химическому потенциалу

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_N N \Xi^{-1} e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N \Rightarrow \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \sum_N \left(\frac{N^2}{kT} \cdot e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N \Xi^{-1} - N \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \cdot e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N \right) = \\ &= \frac{\langle N^2 \rangle}{kT} - \frac{\langle N \rangle^2}{kT} \Rightarrow \langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \cdot \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = k^2 T^2 \cdot \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2}. \end{aligned} \quad (1.6.17)$$

2. Идеальные газы

2.1. Статистические распределения

Модель идеального газа описывает вещества, образованные точечными атомами (молекулами), взаимодействие между которыми сводится к упругим столкновениям. Статистическое описание идеальных газов основано на комбинаторном распределении N частиц по k энергетическим уровням. Соответственно, можно выделить три случая, которые отвечают трём статистическим распределениям, характерным для идеальных газов.

1) Газ Больцмана – различные частицы произвольным образом занимают энергетические уровни, то есть число возможных состояний $\Omega(N, k) = k^N$.

2) Газ Ферми (газ фермионов) – неразличимые частицы занимают энергетические уровни в соответствии с принципом Паули, то есть на каждом уровне не находится не более чем одна частица; $\Omega(N, k) = \frac{k(k-1) \cdot \dots \cdot (k-N)}{N!} = \frac{k!}{N!(k-N)!} = C_k^N$.

3) Газ Бозе (газ бозонов) – неразличимые частицы произвольно занимают энергетические уровни, поэтому, в соответствии с правилами комбинаторики (см. лекции по теории вероятностей, 1.2), $\Omega(N, k) = C_{N+k-1}^{k-1} = \frac{(N+k-1)!}{N!(k-1)!}$.

Замечание: газ Больцмана является предельным случаем газов Ферми и Бозе (учитывающих квантовомеханические принципы неразличимости тождественных частиц и запрета Паули) при $N \ll k$. Например, для газа Ферми, используя формулу Стирлинга, получим $\ln \Omega(N, k) = k \ln k - N \ln N - (k-N) \ln(k-N) - k + N + k - N =$

$$\begin{aligned} &= k \ln k - N \ln N - (k-N) \ln \left(k \left(1 - \frac{N}{k} \right) \right) = -N \ln N + N \ln k - (k-N) \ln \left(1 - \frac{N}{k} \right) \approx \\ &\approx N \ln \frac{k}{N} + (k-N) \frac{N}{k} \approx N \ln k - \ln N! \Rightarrow \Omega(N, k) \approx \frac{k^N}{N!}, \end{aligned}$$

где использовано разложение $\ln(1+x) \approx x$; опущено слагаемое, содержащее N^2 , и, наконец, в окончательном результате остаётся делитель $(N!)$, соответствующий принципу неразличимости тождественных частиц.

Распределение Больцмана: рассмотрим N частиц, распределённых по N энергетическим уровням E_i с заселённостями N_i . Газ идеален, поэтому $E = \sum_i N_i \varepsilon_i = \text{const}$, $N = \sum_i N_i = \text{const}$. Число состояний определяется простейшей формулой комбинаторики

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot \dots \cdot N_N!} \Rightarrow S = k \ln \Omega = k(N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i) =$$

$= k(N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i)$, где использована формула Стирлинга. Равновесное состояние характеризуется максимумом энтропии, который несложно найти, вводя множители Лагранжа α, β для условий постоянства энергии и числа частиц соответственно

$$\begin{aligned} \delta(kN \ln N - k \sum_i N_i \ln N_i - \alpha \sum_i N_i \varepsilon_i - \beta \sum_i N_i) = 0 &\Rightarrow -\sum_i (\ln N_i + k + \alpha \varepsilon_i + 1) \delta N_i = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow N_i = e^{-\frac{k+\beta+\alpha \varepsilon_i}{k}}. &\text{ По аналогии с каноническим распределением } \alpha = \frac{1}{T}, \text{ поэтому} \end{aligned}$$

$$N_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}. \quad (2.1.1)$$

Распределение Ферми-Дирака: будем рассматривать произвольный энергетический уровень E_i и заселяющие его частицы как большой канонический ансамбль. Запишем большую каноническую сумму

$$\Xi_i = \sum_{N_i} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_i)N_i}{kT}} = 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}, \quad \langle N_i \rangle = kT \frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} + 1}, \quad (2.1.2)$$

где в сумму включены два значения ($N_i = 0; 1$), разрешённые для фермионов, а средняя заселённость рассчитана в соответствии с (1.6.16).

Распределение Бозе-Эйнштейна: действуя по аналогии со случаем газа Ферми, вычислим большую статистическую сумму для i -ого уровня. Будем считать, что $e^{\frac{\mu}{kT}} < 1$ ($\mu < 0$), тогда Ξ_i запишется как сумма бесконечно убывающей геометрической прогрессии

$$\Xi_i = \sum_i e^{\frac{(\mu - \varepsilon_i)N_i}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}} \Rightarrow \langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} - 1}. \quad (2.1.3)$$

В дальнейшем будем иногда совмещать запись для распределений Ферми и Бозе, используя знак \pm — верхний символ для газа фермионов и нижний для газа бозонов. Отметим, что предел $e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \ll 1$ приводит к распределению Больцмана

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \pm 1} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}} \approx Ae^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Условия перехода к распределению Больцмана: если рассматривать энергию как параметр, изменяющийся непрерывно, то можно записать

$$dN(\varepsilon) = \frac{C(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \pm 1},$$

где $C(\varepsilon)$ — плотность энергетических уровней. Например, для частицы, находящейся в объёме V , энергетические уровни заданы как (см. лекции по квантовой механике, 2.4)

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{2mV^{2/3}} \Rightarrow n = \left(\frac{2mV^{2/3}}{h^2} \right)^{1/2} \cdot \varepsilon^{1/2}.$$

$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, поэтому общее число уровней можно оценить как объём одного из октантов сферы радиуса n (g_0 — вырожденность основного состояния)

$$\Omega(n) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi g_0 n^3 = \frac{1}{6} \pi g_0 n^3 \Rightarrow d\Omega = \frac{\pi g_0 n^2}{2} dn = \frac{\pi g_0 n^2}{2} \frac{dn}{d\varepsilon} d\varepsilon = C(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Подставляя $n(\varepsilon)$, находим

$$C(\varepsilon) = \frac{\pi n^2}{2} \cdot \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4\pi mV}{h^3} \cdot \sqrt{2m\varepsilon} = AV\sqrt{\varepsilon}, \quad A = g_0 \frac{4\pi m}{h^3} \cdot \sqrt{2m}. \quad (2.1.4)$$

Соответственно, переходя к пределу $e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \ll 1$, получим

$$dN(\varepsilon) = g_0 \cdot e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon \Rightarrow N = \int_0^{+\infty} dN(\varepsilon) = g_0 e^{\frac{\mu}{kT}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

(g_0 – вырожденность основного состояния). Теперь можно выразить химический потенциал; для перехода к распределению Больцмана необходимо, чтобы

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = g_0 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{V}{N} \gg 1, \quad (2.1.5)$$

то есть газ должен быть разрежен ($\frac{N}{V} \ll 1$), а масса и температура – достаточно велики ($m, T \gg 1$).

2.2. Общие соотношения

Уравнение состояния: запишем большую сумму по состояниям для произвольного идеального газа, частицы которого занимают энергетические уровни E_1, \dots, E_k ; используя (1.5.2) и обозначения (2.1.2), (2.1.3), получим

$$\Xi = \prod_i \Xi_i \Rightarrow J = -kT \ln \Xi = \mp kT \sum_i \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right) = \mp kT \int_0^{+\infty} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) C(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Подставляя (2.1.4) и интегрируя по частям, находим

$$\begin{aligned} J &= \mp AVkT \cdot \int_0^{+\infty} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \mp \frac{2}{3} AVkT \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) \Big|_0^{+\infty} - \\ &= -\frac{2}{3} AV \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}} d\varepsilon = -\frac{2}{3} AV \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{1 \pm e^{-\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}} = -\frac{2}{3} E, \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

где E – среднее значение энергии. С другой стороны, общее число частиц в системе постоянно, поэтому, согласно (1.5.3),

$$J = -pV = -\frac{2}{3} E \Rightarrow pV = \frac{2}{3} E \quad (2.2.2)$$

– общее уравнение состояния идеального газа.

Энтропия как функция чисел заполнения: в соответствии с определением энтропия является функцией числа состояний; с другой стороны, энтропию идеального газа можно записать через средние числа заполнения $\langle N_i \rangle = \mathfrak{N}_i$ энергетических уровней. По аналогии с выводом общего уравнения состояния и используя (1.5.4), (2.1.2), (2.1.3), можно записать

$$\begin{aligned} J &= -kT \ln \Xi = -kT \sum_i \ln \Xi_i, \quad S = -\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i kT \ln \Xi_i = k \sum_i \ln \Xi_i + kT \sum_i \frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial T} = \\ &= \pm k \sum_i \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right) + kT \sum_i \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}} \frac{\varepsilon_i - \mu}{kT^2} = \pm k \sum_i \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \sum_i \frac{\varepsilon_i - \mu}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \pm 1}. \end{aligned}$$

С другой стороны,

$$\mathfrak{N}_i = \frac{1}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \pm 1} \Rightarrow e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} = \left(\frac{1}{\mathfrak{N}_i} \mp 1 \right)^{-1}.$$

Значит,

$$\begin{aligned} S &= \pm k \sum_i \ln \left(1 \pm \left(\frac{1}{\mathfrak{N}_i} \mp 1 \right)^{-1} \right) + \frac{1}{T} \sum_i \mathfrak{N}_i \cdot kT \ln \left(\frac{1}{\mathfrak{N}_i} \mp 1 \right) = \pm k \sum_i \ln \frac{1 \mp \mathfrak{N}_i \pm \mathfrak{N}_i}{1 \mp \mathfrak{N}_i} + \\ &+ k \sum_i \mathfrak{N}_i \ln \frac{1 \mp \mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}_i} = k \sum_i ((\mathfrak{N}_i \mp 1) \ln(1 \mp \mathfrak{N}_i) - \mathfrak{N}_i \ln \mathfrak{N}_i). \end{aligned}$$

При $\mathfrak{N}_i \rightarrow 0$

$$S = k \sum_i ((\mathfrak{N}_i \mp 1)(\mp \mathfrak{N}_i) - \mathfrak{N}_i \ln \mathfrak{N}_i) = k \sum_i (\mathfrak{N}_i - \mathfrak{N}_i \ln \mathfrak{N}_i) = -k \sum_i \ln \mathfrak{N}_i!,$$

что соответствует распределению Больцмана (слагаемым \mathfrak{N}_i^2 пренебрегаем).

2.3. Газ Больцмана

Смесь идеальных газов: пусть система содержит N_1 молекул одного сорта и N_2 – другого. Обозначая $z_1(V, T)$, $z_2(V, T)$ – суммы по состояниям для двух сортов молекул (в расчёте на одну молекулу), получим

$$Z(V, T, N_1, N_2) = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \Rightarrow F = -kT \ln Z = -N_1 kT \ln \frac{z_1 e}{N_1} - N_2 kT \ln \frac{z_2 e}{N_2} =$$

$= N_1 F_1(N_1, V, T) + N_2 F_2(N_2, V, T)$. Теперь несложно вычислить химический потенциал одного из компонентов

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{V, T} = N_A \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{V, T} = -N_A kT \left(\ln \frac{z_1 e}{N_1} - 1 \right) = N_A kT + N_A F_1.$$

С другой стороны, z_1 является поступательной суммой по состояниям и линейно зависит от V , поэтому можно перейти к величине $\tilde{z}_1(p, T) = \frac{RT}{V} z_1 = \frac{p N_A}{N_1} z_1$ ($pV = n_1 kT$) и рассчитать парциальное значение свободной энергии Гельмгольца

$$F = -N_1 kT \ln \frac{\tilde{z}_1 e}{p N_A} - N_2 kT \ln \frac{z_2 e}{N_2}, \quad \bar{F}_1 = N_A \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{p, T} = -N_A kT \ln \frac{z_1 e}{N_1} = N_A F_1.$$

Таким образом, в полном согласии с феноменологической термодинамикой (см. лекции по физической химии, 2.3) $\mu_1 = \bar{F}_1 + p\bar{V} = N_A F_1 + N_A kT$.

Поправки к распределению Больцмана: вычислим второй вириальный коэффициент, соответствующий поправкам на квантовое поведение газа бозонов или фермионов. Используя (2.1.4), найдём

$$N = \sum_i \mathfrak{N}_i = \int_0^{+\infty} \mathfrak{N}_i(\varepsilon) C(\varepsilon) d\varepsilon = AV \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{-\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \pm 1}.$$

Разложение $(1 \pm x)^{-1} \approx 1 \mp x$ позволяет приближённо записать $\left(e^{-\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \ll 1 \right)$

$$\frac{1}{e^{-\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \pm 1} = \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}} \approx e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \left(1 \mp e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \right),$$

поэтому

$$\begin{aligned} N &= AV \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \mp e^{\frac{2(\mu-\varepsilon)}{kT}} \right) d\varepsilon = AV \left(e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mp e^{\frac{2\mu}{kT}} \cdot \left(\frac{kT}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right) = \\ &= AV \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \right), \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

где введена Γ -функция Римана, $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Аналогично, подставляя $\ln(1 \pm x) \approx \pm x - \frac{x^2}{2}$, в первое равенство (2.2.1), найдём

$$\begin{aligned} pV = -J &= \pm AVkT \cdot \int_0^{+\infty} \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \pm AVkT \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} \left(\pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} - \frac{1}{2} \cdot e^{\frac{2(\mu-\varepsilon)}{kT}}\right) d\varepsilon = \\ &= AV \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{5}{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}\right). \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

В нулевом приближении можно пренебречь вторым слагаемым в (2.3.1); тогда

$$e^{\frac{\mu_0}{kT}} = \frac{N}{AV \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}}}.$$

С другой стороны, более точно

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{AV \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}\right)} = \frac{e^{\frac{\mu_0}{kT}}}{1 \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}}} \approx e^{\frac{\mu_0}{kT}} \left(1 \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}}\right).$$

Подставляя в (2.3.2), найдём, сохраняя только слагаемые первого порядка по $e^{\frac{\mu_0}{kT}}$,

$$\begin{aligned} pV &\approx AV \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{5}{2}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}} \left(1 \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}}\right) \left(1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}}\right) \approx \\ &\approx NkT + NkT \left(\pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \mp \frac{1}{4\sqrt{2}}\right) e^{\frac{\mu_0}{kT}} = NkT \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \cdot NkT \cdot \frac{N}{AV \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}}} = \\ &= NkT \left(1 \pm \frac{N\lambda^3}{2\sqrt{2}V}\right), \text{ где } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \end{aligned}$$

– тепловая длина волны, то есть длина волны де-Бройля частицы, совершающей тепловое движение. Таким образом, вводя l – собственный размер молекулы, получим первую поправку уравнения с вириальными коэффициентами

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + B_2N, \quad B_2 = \pm \left(\frac{\Lambda}{2l}\right)^3.$$

2.4. Газы Ферми и Бозе

Газ Бозе: основная особенность газов бозонов состоит в их конденсации (скоплении частиц на низшем энергетическом уровне) при низких температурах. Действительно, как отмечалось в 2.1 $\mu < 0$, поэтому предельное значение химического потенциала равно нулю. При $\mu = 0$ $dN(\varepsilon) \sim \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \rightarrow \infty$, $\varepsilon \rightarrow 0$ – заселённость уровня с $\varepsilon = 0$ неограниченно возрастает – происходит *Бозе-конденсация*.

Число частиц, занимающих уровни с ненулевой энергией, можно записать, используя выражение (2.1.4) для плотности уровней при $\mu = 0$:

$$N' = \int_0^{+\infty} dN(\varepsilon) = AV \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} d\varepsilon = \left(x = \frac{\varepsilon}{kT}\right) = AV(kT)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx.$$

Этот интеграл можно вычислить, записав

$$I_t = \int_0^{+\infty} \frac{x^{t-1}}{e^x - 1} dx = \int_0^{+\infty} x^{t-1} \left(\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} \right) dx = \sum_n \int_0^{+\infty} x^{t-1} e^{-nx} dx = \Gamma(t) \cdot \sum_n \frac{1}{n^t} = \Gamma(t)\zeta(t),$$

где введена ζ -функция Римана. Используя табличные значения, найдём

$$N' = 2.61g_0 \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V.$$

Критическую температуру T_0 (температуру Бозе-конденсации) можно оценить, считая, что при достижении T_0 частиц на низшем энергетическом уровне нет, то есть $N' = N$. Отсюда несложно определить число частиц, имеющих нулевую энергию, N_0

$$N' = N \Rightarrow 2.61g_0 \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = \frac{N}{V} \Rightarrow N' = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}, N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right).$$

Основные термодинамические величины бозе-газа можно определить по аналогии с числом частиц N' :

$$E = \int_0^{+\infty} \varepsilon dN(\varepsilon) = 2.01g_0 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot kTV = 0.77NkT \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}},$$

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 1.92Nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{5E}{2T} \sim T^{\frac{3}{2}}; S = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT = 1.28Nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{5E}{3T}.$$

$F = E - TS = -\frac{2}{3}E$; химический потенциал бозе-газа равен нулю, поэтому

$$-pV = J = F - G = F - \mu N = F, pV = \frac{2}{3}E = 1.34g_0 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot kTV \Rightarrow$$

$p = 1.34g_0 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot kT$ — термическое уравнение газа Бозе ($p \sim T^{\frac{5}{2}}$).

Замечание: типичным примером газа Бозе является жидкий гелий; соответствующая статистическая теория называется двухжидкостной моделью сверхтекучести. Эта теория даёт достаточно точную оценку критической температуры, однако предсказывает непрерывность функций F , U , S , c_V в этой точке. Разрыв имеет лишь производная $\frac{\partial c_V}{\partial T}$, заставляющая рассматривать переход как фазовый переход третьего рода. Тем не менее, в эксперименте наблюдается особенность самой функции c_V при критической температуре.

Газ Ферми: при $T = 0$ N фермионов занимают N наиболее низких по энергии уровня — от $\varepsilon = 0$ до энергии $\varepsilon = \varepsilon_F$, которую называют энергией Ферми. Заполнение всех уровней с $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ равновероятно, поэтому число частиц определяется только плотностью уровней

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} C(\varepsilon) d\varepsilon = AV \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3} AV \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \varepsilon_F = \left(\frac{3}{2A} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \mu_0,$$

где μ_0 — химический потенциал газа Ферми при $T = 0$. Аналогично можно вычислить энергию и получить термическое уравнение состояния

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon C(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} AV \varepsilon_F^{\frac{5}{3}} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F, \quad pV = \frac{2}{3} E_0 = \frac{4}{9} A \varepsilon_F^{\frac{5}{3}}.$$

Решая задачу при ненулевой температуре, можно получить поправки к химическому потенциалу и энергии

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right), \quad E = E_0 + \frac{N\pi^2 k^2}{4 \mu_0} \cdot T^2;$$

в частности, $c_V \sim T$ — теплоёмкость свободного электронного газа (например, в металлах или сверхпроводниках) пропорциональна температуре.

3. Флуктуации

3.1. Флуктуации в гауссовом приближении

В этом разделе будем считать, что для произвольной переменной x буква x обозначает не само значение этой переменной, а его отклонение от равновесного значения x^* ($x := x - x^*$). В соответствии с постулатом о равновесной функции распределения (см. 1.1) энтропия равновесного состояния максимальна, то есть $x = 0$ доставляет максимум функции S . Считая, что S зависит от набора переменных \mathbf{x} и раскладывая S в ряд Тейлора до слагаемых второго порядка, получим

$$S(\mathbf{x}) \approx S(0) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbb{S}_{ij} x_i x_j, \quad \mathbb{S}_{ij} = - \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=0}, \quad (3.1.1)$$

где слагаемых, линейных относительно x_i , нет, поскольку $x = 0$ является точкой экстремума S . Плотность вероятности распределения значений \mathbf{x} ($f(\mathbf{x})$) можно связать с числом состояний $\Delta\Omega(x)$ и энтропией $S(x) = k \ln \Delta\Omega(x)$:

$$f = e^{\frac{S}{k}} \Rightarrow f(\mathbf{x}) = f(0) \cdot e^{-\frac{1}{2k} \sum_{i,j} \mathbb{S}_{ij} x_i x_j}, \quad (3.1.2)$$

причём, в соответствии со своим физическим смыслом, функция f нормирована на единицу.

Матрица \mathbb{S} является самосопряжённой, поэтому она может быть приведена к диагональному виду подобным преобразованием, осуществляемым матрицей \mathbb{L} : $\tilde{\mathbb{L}} \mathbb{S} \mathbb{L} = \mathbb{E} \Rightarrow \det \mathbb{L} = \frac{1}{\sqrt{\det \mathbb{S}}}$ (тильда обозначает транспонирование). Если $\mathbb{L} \mathbf{x} = \mathbf{x}'$, то

$$f(\mathbf{x}') = f(0) \cdot e^{-\frac{1}{2k} \sum_i (x'_i)^2}. \quad (3.1.3)$$

Эта функция по-прежнему нормирована на единицу, то есть

$$1 = \int f(0) \cdot e^{-\frac{1}{2k} \sum_{i,j} \mathbb{S}_{ij} x_i x_j} d\mathbf{x} = f(0) \cdot \det \mathbb{L} \cdot \int e^{-\frac{1}{2k} \sum_i (x'_i)^2} d\mathbf{x}' = \frac{f(0)}{\sqrt{\det \mathbb{S}}} \cdot (2\pi k)^{\frac{n}{2}},$$

где n — число компонент вектора \mathbf{x} . Таким образом, $f(0) = \frac{\sqrt{\det \mathbb{S}}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}}$.

Займёмся вычислением средних значений $\langle x_i x_j \rangle$; для этого введём сопряжённые переменные

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \sum_j \mathbb{S}_{ij} x_j \quad (3.1.4)$$

и вычислим среднее значение $\langle x_i X_j \rangle$:

$$\langle x_i X_j \rangle = \int x_i X_j \cdot f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \frac{\sqrt{\det \mathbb{S}}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}} \cdot \int x_i \cdot \sum_j \mathbb{S}_{ij} x_j \cdot e^{-\frac{1}{2k} \sum_{i,j} \mathbb{S}_{ij} x_i x_j} d\mathbf{x}.$$

Непосредственно вычислить этот интеграл также не удастся, поэтому рассмотрим ещё один:

$$\langle x_i \rangle = \frac{\sqrt{\det \mathbb{S}}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}} \int x_i \cdot e^{-\frac{1}{2k} \sum_{i,j} \mathbb{S}_{ij} (x_i - x_i^*)(x_j - x_j^*)} d\mathbf{x} = x_i^* \quad (3.1.5)$$

(здесь x_i имеют обычный смысл значений соответствующих переменных, а не их отклонений от равновесных; распределение полагается гауссовым, то есть среднее значение совпадает с равновесным). Дифференцируя (3.1.5) по x_j^* , получим

$$\delta_{ij} = \frac{\sqrt{\det \mathbb{S}}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}} x_i \cdot \int e^{-\frac{1}{2k} \sum_{i,j} \mathbb{S}_{ij} (x_i - x_i^*)(x_j - x_j^*)} \cdot \frac{1}{k} \cdot \sum_j \mathbb{S}_{ij} x_j d\mathbf{x} \Rightarrow \langle x_i X_j \rangle = k \cdot \delta_{ij}. \quad (3.1.6)$$

Подставляя (3.1.4), находим

$$k \cdot \delta_{ij} = \left\langle x_i \sum_l \mathbb{S}_{jl} x_l \right\rangle = \sum_l \mathbb{S}_{jl} \langle x_i x_l \rangle \Rightarrow \langle x_i x_l \rangle = k (\mathbb{S}^{-1})_{li} = k (\mathbb{S}^{-1})_{il} \quad (3.1.7)$$

(в переходе нетрудно убедиться простой подстановкой). Наконец,

$$\langle X_i X_j \rangle = \sum_k \mathbb{S}_{ik} \langle x_k X_j \rangle = k \mathbb{S}_{ij}. \quad (3.1.8)$$

Равенства (3.1.6), (3.1.7) и (3.1.8) позволяют вычислять флуктуации, а также средние значения произведений различных переменных (так называемые корреляторы). Кроме этого, можно вычислять и средние значения функций x_i ; например, достаточно разложить произвольную функцию $\varphi(\mathbf{x})$ в ряд Тейлора до слагаемого, линейного по x , и записать

$$\Delta \varphi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) - \varphi(0) = \sum_i \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{x}=0} \cdot x_i \Rightarrow \langle (\Delta \varphi)^2 \rangle = \sum_{i,j} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \langle x_i x_j \rangle. \quad (3.1.9)$$

Замечание: полученные выражения для флуктуаций и корреляторов верны в случае гауссова (нормального) распределения значений переменных x . Реальное распределение не является гауссовым, поэтому соотношения (3.1.6) – (3.1.8) могут давать ошибки при расчёте тех или иных моментов. Более точный путь вычисления моментов состоит в дифференцировании сумм по состояниям и средних значений, как это делалось в 1.6. Пример такого вычисления, а также сравнение его результатов с величинами, полученными из нормального распределения, будут даны в 3.2.

Между тем, существует и ещё одно, более общее ограничение гауссова подхода к расчёту флуктуаций. При подсчёте плотности вероятности x рассматривается как величина, имеющая строго определённое значение, что противоречит квантовомеханическому принципу неопределённости. В соответствии с этим принципом $\Delta E \cdot \Delta x \sim \hbar \dot{x}$, где \dot{x} обозначает классическую скорость изменения x . С другой стороны, $\dot{x} \sim \frac{x}{\tau}$, где τ – характерное время изменения x (например, время релаксации). Значит, $\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}$. Квантовыми эффектами можно пренебречь в случае $\Delta x \ll x$, то есть $\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}$ или $\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}$. Если принять $\Delta S \sim k$, то $\tau \gg \frac{\hbar}{2kT} \sim 10^{-13}$ с.

Замечание: если переменные x_i и x_j статистически независимы, то, по определению (см. лекции по теории вероятностей, 3.2) $f(x_i, x_j) = f(x_i)f(x_j)$, и $\langle x_i x_j \rangle = \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle = 0$. С другой стороны, в случае нормального распределения величины x_i и x_j статистически независимы, если $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$ (см. лекции по теории вероятностей, 3.4).

3.2. Флуктуации основных термодинамических величин

Воспользуемся схемой, развитой в 3.1, для вычисления флуктуаций основных термодинамических величин. Энергия является одной из естественных переменных энтропии, поэтому, используя (3.1.7), найдём

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{c_V} \Rightarrow \langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 c_V. \quad (3.2.1)$$

С другой стороны, $\left(-\frac{1}{T}\right)$ является переменной, сопряжённой к E , что позволяет, используя (3.1.9), вновь получить соотношение (1.6.8)

$$\left\langle \left(\Delta \frac{1}{T} \right)^2 \right\rangle = \frac{k}{c_V T^2} \Rightarrow \langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k}{c_V T^2} \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \right)^{-2} = \frac{kT^2}{c_V}.$$

Непосредственно из (3.1.6) следует, что $\langle \Delta T \rangle \langle \Delta V \rangle = 0$, то есть температура и объём статистически независимы. Несложно получить и (1.6.7)

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = k \cdot \left(-\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)^{-1} = -k \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \right)^{-1} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = kT \cdot \beta_T V.$$

Некоторые другие флуктуации будут рассчитаны в 3.3; пока же рассмотрим иной, негауссов подход к подобным расчётам. Пусть задано каноническое распределение и необходимо рассчитать различные статистические моменты для энергии. Выпишем сумму по состояниям и продифференцируем её по температуре:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial T} = \sum_i \frac{E_i}{kT^2} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{Z \langle E \rangle}{kT^2} \Rightarrow \langle E \rangle = kT^2 \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (3.2.2)$$

Теперь продифференцируем по температуре среднее значение энергии

$$\begin{aligned} Z \langle E \rangle &= \sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \Rightarrow Z \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} + \langle E \rangle \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{Z}{kT^2} \langle E^2 \rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle E^2 \rangle &= kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} + \langle E \rangle \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = \langle E \rangle^2 + kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \Rightarrow \langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 c_V, \end{aligned}$$

что совпадает с (3.2.1). Наконец, используя тот же приём, вычислим для энергии третий статистический момент

$$\begin{aligned} Z \langle E^2 \rangle &= \sum_i E_i^2 \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \Rightarrow \langle E^2 \rangle \frac{\partial Z}{\partial T} + Z \frac{\partial \langle E^2 \rangle}{\partial T} = \frac{Z}{kT^2} \langle E^3 \rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle E^3 \rangle &= \langle E^2 \rangle \langle E \rangle + kT^2 \frac{\partial \langle E^2 \rangle}{\partial T}. \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

С другой стороны, $\langle (\Delta E)^3 \rangle = \langle (E - \Delta E)^3 \rangle = \langle E^3 \rangle - 3 \langle E^2 \rangle \langle E \rangle - 2 \langle E \rangle^3 =$

$$\begin{aligned} &= kT^2 \frac{\partial \langle E^2 \rangle}{\partial T} - 2 \langle E^2 \rangle \langle E \rangle - 2 \langle E \rangle^3 = kT^2 \langle E \rangle \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} + k^2 T^4 \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial T^2} - \\ &- 4 \langle E \rangle^3 - 2kT^2 \langle E \rangle \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k^2 T^4 \frac{\partial c_V}{\partial T} + 2k^2 T^3 c_V \neq 0. \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

Отметим, что в гауссовом приближении третий центральный момент любой термодинамической величины равен нулю (энтропия зависит лишь от квадратов своих естественных переменных). Таким образом, реальное распределение термодинамических величин имеет асимметрию

– расширение в область положительных отклонений от равновесия, в то время как нормальное распределение симметрично относительно равновесного значения переменной.

Рассчитаем флуктуацию объёма, рассматривая T, p, N - (а не T, V, N -) ансамбль. Перейдём к статистической сумме, зависящей от давления и температуры,

$$Z_p(T, p) = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{pV}{kT}} \int_{\{V\}} e^{-\frac{H}{kT}} d\Omega = \sum_j \sum_i e^{-\frac{pV_j + E_i(V_j)}{kT}} = \sum_j e^{-\frac{pV_j + F(T, V_j)}{kT}}, \quad (3.2.5)$$

где V_j обозначают допустимые значения объёма системы, $\{V\}$ – состояние, соответствующие объёму V , а сумма экспонент энергии записана как экспонента свободной энергии Гельмгольца (по аналогии с (1.4.6)). Дифференцируя (3.2.5) по давлению, найдём

$$\frac{\partial Z_p}{\partial p} = \frac{1}{kT} \sum_j V_j \cdot e^{-\frac{pV_j + F(T, V_j)}{kT}} = -\frac{Z \langle V \rangle}{kT} \Rightarrow \langle V \rangle = -kT \frac{\partial \ln Z_p}{\partial p}.$$

Дифференцируя по давлению ($Z_p \langle V \rangle$), найдём

$$\begin{aligned} Z_p \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} + \langle V \rangle \frac{\partial Z_p}{\partial p} &= -\frac{Z_p \langle V^2 \rangle}{kT} \Rightarrow \langle V^2 \rangle = -kT \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} - kT \langle V \rangle \cdot \frac{\partial \ln Z_p}{\partial p} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} = kT \beta_T \cdot \langle V \rangle, \end{aligned}$$

что вновь соответствует (1.6.7).

3.3. Термодинамические неравенства

Рассмотрим произвольную систему, помещённую в термостат, но, в отличие от 1.4, не будем считать, что система находится в равновесии с термостатом. В этом случае изменение энергии системы складывается из четырёх величин – работы каких-то внешних сил R (например, других систем, находящихся в термостате); работы, совершённой средой термостата ($p_t \Delta V_t$); теплоты, переданной средой термостата ($-T_t \Delta S_t$); изменения числа частиц ($\mu_t \Delta N_t$). Алгебраически $\Delta E = R + p_t \Delta V_t - T_t \Delta S_t + \mu_t \Delta N_t$, где величины с индексом t относятся к термостату, без индексов – к системе. $V + V_t = \text{const}$, $N + N_t = \text{const}$, поэтому $\Delta V_t = -\Delta V$, $\Delta N_t = -\Delta N$; общая энтропия может только расти, то есть $\Delta S_t + \Delta S \geq 0 \Rightarrow \Delta S_0 \geq -\Delta S$. Таким образом,

$$R \geq \Delta E - T_t \Delta S + p_t \Delta V + \mu_t \Delta N, \quad (3.3.1)$$

а минимальная работа, необходимая для изменения энтропии, объёма, энергии и числа частиц системы на ΔS , ΔV , ΔE , ΔN соответственно, равна

$$R_{min} = \Delta E - T_t \Delta S + p_t \Delta V + \mu_t \Delta N. \quad (3.3.2)$$

Обозначим через E_0 и S_0 полную энергию и энтропию набора система+термостат; выведение системы из состояния равновесия требует совершения минимальной работы R_{min} ; при этом полная энтропия изменяется на

$$\Delta S_0 = -\frac{dS_0}{dE_0} R_{min} = -\frac{1}{T_0} R_{min} = -\frac{1}{T_0} (\Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V + \mu_0 \Delta N), \quad (3.3.3)$$

где нижние индексы t заменены на нули, поскольку размеры термостата существенно превышают размеры системы.

Теперь будем считать, что система – малая часть рассматриваемого тела, а термостат – всё тело; отбросим все индексы, поскольку p_0 , T_0 , μ_0 имеют смысл средних значений для тела, а ΔE , ΔS , ΔV , ΔN – флуктуаций. Вспомним о равенстве (3.1.2) и запишем

$$f(\mathbf{x}) = f(0) \cdot e^{\frac{\Delta S_0}{k}} = f(0) \cdot e^{-\frac{\Delta E - T\Delta S + p\Delta V + \mu\Delta N}{kT}}. \quad (3.3.4)$$

Раскладывая $E(S, V, N)$ в ряд до слагаемых второго порядка, заметим, что

$$\begin{aligned} \Delta E - T\Delta S + p\Delta V + \mu\Delta N &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} (\Delta N)^2 + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \Delta S \Delta N + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \Delta V \Delta N \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + \Delta N \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,S} \right) = \\ &= \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N). \end{aligned}$$

Подставляя в (3.3.4), получим

$$f(\mathbf{x}) = f(0) \cdot \exp \left(-\frac{1}{2kT} \left(\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V + \sum_i \Delta \mu_i \Delta N_i \right) \right), \quad (3.3.5)$$

где введены химические потенциалы всех фаз рассматриваемой системы.

Термодинамические неравенства: определим условия стабильности (устойчивости) термодинамической системы. По аналогии с феноменологической термодинамикой (см. лекции по физической химии, 2.2) определим стабильное состояние системы как состояние, устойчивое по отношению как к непрерывным, так и к конечным флуктуациям. Метастабильное состояние устойчиво лишь к непрерывным флуктуациям, а лабильное состояние неустойчиво. Если вернуться к модели "система в термостате", то самопроизвольному возвращению в состояние равновесия (устойчивому состоянию) соответствует $R_{min} = 0$ (не требуется работа внешних сил). Значит, (3.3.1) переписывается в виде

$$0 \geq \Delta E - T\Delta S + p\Delta V + \mu\Delta N = \Delta(E - TS + pV - \mu N),$$

то есть в состоянии равновесия величина $(E - TS + pV + \mu N)$ достигает минимума. Соответственно, при любом отклонении от равновесия $\delta(E - TS + pV + \mu N) > 0$; Заменяя левую часть неравенства разложением E в ряд Тейлора по аналогии с (3.3.5), получим

$$\delta S \cdot \delta T - \delta p \cdot \delta V + \sum_i \delta \mu_i \cdot \delta N_i > 0 \quad (3.3.6)$$

– общее условие устойчивости термодинамических систем.

(3.3.6) удобнее рассматривать для пар переменных при условии постоянства остальных. Так (если считать, что $T, V > 0$)

$$(\delta S \cdot \delta T)_{V,N} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \cdot (\delta T)^2 > 0 \Rightarrow c_V > 0; (\delta S \cdot \delta T)_{p,\mu} > 0 \Rightarrow c_p > 0 \quad (3.3.7)$$

– условия термической устойчивости.

$$-(\delta p \cdot \delta V)_{T,N} > 0 \Rightarrow \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} > 0; \beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,\mu} > 0 \quad (3.3.8)$$

– условия механической устойчивости.

$$(\delta\mu \cdot \delta N)_{T,V} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{T,V} > 0; (\delta\mu \cdot \delta N)_{S,p} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{S,p} > 0 \quad (3.3.9)$$

– условия диффузионной устойчивости. Неравенства (3.3.7) – (3.3.9) часто называют термодинамическими неравенствами.

Замечание: при выводе (3.3.6) неявно предполагалось, что рассматриваемое тело однородно; соответственно, термодинамические неравенства не выполняются для неоднородных тел. Например, если внутри тела действуют значительные электрические или гравитационные силы, то такое тело может иметь отрицательные теплоёмкости, отрицательные коэффициенты сжимаемости β_T , β_S , и т. д.

Расчёт флуктуаций: для вычисления флуктуаций можно использовать плотность вероятности (3.3.5); перепишем энтропию и давление как функции температуры, объёма и числа частиц

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N = \frac{c_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_V \Delta N, \\ \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_T \Delta N, \\ \Delta \mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N. \end{aligned}$$

Подставляя в (3.3.5), находим

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}) &= f(0) \cdot \exp \left(-\frac{c_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 \right) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_V}, \langle (\Delta V)^2 \rangle = kTV\beta_T, \langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \\ &\langle \Delta V \Delta T \rangle = \langle \Delta V \Delta N \rangle = \langle \Delta T \Delta N \rangle = 0. \end{aligned}$$

Заметим, что выражение для флуктуации числа частиц совпадает с (1.6.17).

Схожий алгоритм может быть использован для расчёта флуктуаций других термодинамических величин; переходя к переменным S, p, μ , получим (опуская не представляющие большого интереса слагаемые, содержащие μ и N)

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{T}{c_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p, \\ \Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p, \end{aligned}$$

где в последнем переходе использовано одно из уравнений Максвелла (см. лекции по физической химии, 2.1). Отсюда

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = kc_p, \langle (\Delta p)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{kT}{\beta_S V}, \langle \Delta S \Delta p \rangle = 0. \quad (3.3.10)$$

Наконец, недостающие корреляторы можно рассчитать, используя (3.1.9)

$$\begin{aligned} \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle \Delta T \Delta p \rangle &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V \Delta T \rangle = \frac{kT^2}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Аналогично

$$\langle \Delta V \Delta p \rangle = -kT, \quad \langle \Delta S \Delta V \rangle = kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = kT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (3.3.12)$$

$$\langle \Delta S \Delta T \rangle = kT, \quad \langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 c_V + kT p^2 V \beta_T. \quad (3.3.13)$$

Флуктуация объёма, содержащего N частиц

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N^2} \langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{kTV\beta_T}{N^2}. \quad (3.3.14)$$

С другой стороны, можно считать объём V постоянным и рассматривать флуктуацию числа частиц в этом объёме

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N \Rightarrow \frac{V^2}{N^4} \langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{kTV\beta_T}{N^2} \Rightarrow \langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{kTN^2\beta_T}{V} \quad (3.3.15)$$

— ещё одно соотношение для флуктуации числа частиц.

4. Реальные газы

4.1. Общие замечания

Учёт взаимодействия между молекулами газа связан с введением в сумму по состояниям новой экспоненты, содержащей потенциал взаимодействия U . Если считать, что межмолекулярное взаимодействие не влияет на внутренние степени свободы молекулы (что, вообще говоря, неверно, поскольку в результате взаимодействия у молекул могут появляться индуцированные дипольные моменты, возникать колебания водородных связей, и т. д.), то в реальном газе по сравнению с идеальными изменится лишь интеграл по координатам. Таким образом,

$$Z = Z_{ideal} \cdot \frac{Z_{conf}}{V^N}, \text{ где } Z_{conf} = \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \quad (4.1.1)$$

– *конфигурационный интеграл*, равный V^N в случае идеального газа.

Активность: запишем большую сумму по состояниям для реального газа

$$\Xi = \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \cdot \frac{z_{in}^N}{\Lambda^{3N} N!} \cdot Z_{conf}(N) = \sum_N \frac{\lambda^N}{N!} \cdot Z_{conf}(N), \quad \lambda = \frac{z_{in}}{\Lambda^3} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \quad (4.1.2)$$

– *термодинамическая активность*, а Λ – тепловая длина волны, введённая в 2.3. Соответственно, химический потенциал $\mu = -kT \ln \frac{z_{in}}{\Lambda^3} + kT \ln \lambda = \mu^0 + kT \ln \lambda$, где величина μ^0 зависит только от строения молекулы и температуры. Отметим, что в некоторых случаях активностью называют просто экспоненту $\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}$.

Для идеального газа $Z_{conf} = V^N$, а потому

$$\Xi = \sum_N \frac{\lambda^N}{N!} V^N = e^{\lambda V} \Rightarrow -pV = J = -kT \ln \Xi = -kT \lambda V \Rightarrow p = \lambda kT \Rightarrow \lambda = \frac{p}{kT} = \frac{N}{V} = \rho,$$

то есть активность идеального газа равна его числовой плотности.

Коэффициенты активности: для учёта отклонений газов от идеальности в феноменологической термодинамике обычно используют фугитивности (см. лекции по физической химии, 2.3), позволяющие записать химический потенциал реального газа в виде $\mu = \mu_f^0 + kT \ln f$. С другой стороны, в феноменологической термодинамике растворов используют понятие коэффициента активности, связывающего активность с концентрацией компонента в растворе. Учитывая, что активность идеального газа равна его числовой плотности, для реального газа запишем $\mu = \mu_\rho^0 + kT \ln(\gamma\rho)$, где γ – коэффициент активности, а μ_f^0 и μ_ρ^0 естественным образом различны.

При $p \rightarrow 0$ $f \rightarrow p$, а $\gamma \rightarrow 1$ (сильно разреженный газ можно считать идеальным), то есть

$$\mu = \mu_f^0 + kT \ln f = \mu_\rho^0 + kT \ln \gamma\rho \xrightarrow{p \rightarrow 0} \frac{\mu_f^0 - \mu_\rho^0}{kT} = \ln \frac{\rho}{p} = \ln \frac{N}{Vp} = \ln \frac{1}{kT}.$$

Подставляя это соотношение в выражения для μ , получим

$$\ln \frac{\gamma\rho}{f} = \frac{\mu_f^0 - \mu_\rho^0}{kT} = \ln \frac{1}{kT} \Rightarrow \gamma = \frac{f}{\rho kT} = \frac{fV}{NkT} \quad (4.1.3)$$

– связь коэффициента активности с фугитивностью. Для компонента смеси полученное выражение можно переписать в виде $\gamma_i = \frac{f_i V}{n_i R T} = \frac{f_i V_m}{x_i R T}$, где x_i – мольная доля i -го компонента.

В случае жидкостей, находящихся в равновесии с паром, удобно использовать равенством химических потенциалов $\mu_g = \mu_l$. Стандартные значения μ^0 определены строением молекулы и температурой, поэтому $\gamma_l \rho_l = \gamma_g \rho_g \Rightarrow \gamma_l = \gamma_g \frac{\rho_g}{\rho_l} = \frac{f}{kT \rho_l}$.

Вклад взаимодействия в термодинамические величины: в сумме по состояниям реального газа (4.1.1) разделены множитель, соответствующий идеальному газу, и множитель, отвечающий за взаимодействие. По этой причине произвольная термодинамическая величина A может быть представлена в виде $A = A^{ideal} + A^{in}$, где слагаемое A^{in} описывает вклад межмолекулярного взаимодействия.

Существуют различные способы расчёта или экспериментального определения вкладов взаимодействия A^{in} ; например, $\mu^{in} = \mu^0 + kT \ln(\gamma \rho) - (\mu^0 + kT \ln \rho) = kT \ln \gamma$. Для растворов, находящихся в равновесии с паром, $H^{in} = \sum_i x_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^{id}) = \Delta H_{cond}$ – энтальпия конденсации, где использовано уравнение Гиббса-Дюгема (см. лекции по физической химии, 2.4), позволяющее записывать экстенсивную величину H через парциальные значения \bar{H}_i (x_i – мольные доли). Наконец, в общем случае можно принять, что для произвольной величины A , зависящей от температуры и объёма, значение совпадает со значением для идеального газа при $V = \infty$. Например, при $T = \text{const}$ $dF = -pdV$, поэтому

$$F(T, V) - F(T, \infty) = \int_V^{+\infty} p dV; F^{id}(T, V) - F^{id}(T, \infty) = \int_V^{+\infty} \frac{RT}{V} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F^{in}(T) = F - F^{id} = \int_V^{+\infty} \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV. \quad (4.1.4)$$

Принцип соответствия (соответственных состояний): в феноменологической термодинамике нередко используют принцип соответствия (см. лекции по физической химии, 1.2), утверждающий возможность записи в приведённых переменных универсального уравнения состояния. Этот принцип может быть обоснован и разъяснён с позиций статистической термодинамики.

Перепишем конфигурационный интеграл (4.1.1) для случая парных взаимодействий, зависящих только от расстояния между взаимодействующими молекулами:

$$Z_{conf} = \int_{\{V\}} e^{-\varepsilon \cdot \sum_{i < j} \frac{f(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)}{kT}} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N$$

и перейдём к приведённым переменным $\mathbf{q}^* = \frac{\mathbf{q}}{\sigma}$, $V^* = \frac{V}{\sigma^3}$, $T = \frac{kT}{\varepsilon}$, где σ – равновесное расстояние между молекулами

$$Z_{conf} = \sigma^{3N} \cdot \int_{\{V^*\}} e^{-\sum_{i < j} \frac{f(|\mathbf{q}_i^* - \mathbf{q}_j^*|)}{T^*}} d\mathbf{q}_1^* \dots d\mathbf{q}_N^* = \sigma^{3N} \varphi(T^*, V^*). \quad (4.1.5)$$

Термическое уравнение состояния

$$p = kT \frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial V} = \frac{kT}{\sigma^3} \frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial V^*} = \frac{kT}{\sigma^3} \frac{\partial \varphi}{\partial V^*}. \quad (4.1.6)$$

Таким образом, термическое уравнение состояния в приведённых переменных полностью определено типом потенциала межмолекулярного взаимодействия (функцией f). Другими словами, принцип соответствия выполняется для систем с похожим взаимодействием между молекулами (например, для неразветвлённых алканов).

4.2. Групповое представление конфигурационного интеграла

Для того, чтобы преобразовать конфигурационный интеграл (4.1.1) представим потенциал U в виде суммы одинаковых парных потенциалов $U(r_{ij})$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ и введём функции Майера $f(r_{ij}) = e^{-\frac{U(r_{ij})}{kT}} - 1$:

$$Z_{conf} = \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N = \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N.$$

Подобный интеграл удобно в виде сумм, соответствующих различным группам N -частичного графа.

Определение: N -частичным графом называют совокупность N пронумерованных точек, связанных между собой линиями. l -группа – набор всех l -частичных графов, не имеющих свободных (то есть не попадающих ни на одну линию) точек. Если m_l – число l -групп в N -частичном графе, то, естественным образом, $\sum_l l m_l = N$.

Сумму в конфигурационном интеграле можно рассматривать как сумму всех N -частичных графов, если отождествить каждую функцию f_{ij} со связью между i -ой и j -ой точками графа. Введём обозначение $S_N(m_l)$ для суммы всех N -частичных графов, соответствующих m_l l -группам. Тогда, учитывая комбинаторный фактор для числа размещений N частиц по m_l ячейкам, каждая из которых содержит l частиц, получим

$$Z_{conf} = \sum_{m_l} \left(\prod_l \frac{N!}{(l!)^{m_l} \cdot m_l!} \right) \cdot S_N(m_l) \quad (4.2.1)$$

(здесь и далее в этом параграфе суммирование проводится по всем m_l : $\sum_l l m_l = N$).

Перепишем сумму, соответствующую одной l -группе (S_l), через *групповые интегралы* $b_l = \frac{1}{l!V} S(l)$; в каждой $S_N(m_l)$ есть m_l таких (одинаковых) S_l и сумма единиц по оставшимся $(N - l)$ точкам. По этой причине можно записать

$$S_N(m_l) = \prod_l (l! \cdot b_l V)^{m_l}.$$

Переписывая (4.2.1), найдём

$$Z_{conf} = \sum_{m_l} \prod_l \frac{N!}{(l!)^{m_l} \cdot m_l!} \cdot (l! V b_l)^{m_l} = \sum_{m_l} \prod_l \frac{N!}{m_l!} (b_l V)^{m_l}. \quad (4.2.2)$$

Полученное представление называют *групповым разложением конфигурационного интеграла*.

Групповые интегралы: выпишем в явном виде первые групповые интегралы; по определению,

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{V} \cdot \int d\mathbf{r} = 1, \quad b_2(T) = \frac{1}{2V} \cdot \iint f(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2V} \cdot V \cdot \int f(q_2) d\mathbf{q}_2 = \\ &= \frac{4\pi}{2} \int_0^{+\infty} f(q_2) \cdot q_2^2 dq_2 = 2\pi \cdot \int_0^{+\infty} \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) r^2 dr, \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

где совершён переход к координатам $\mathbf{q}_1 = \mathbf{r}_1$, $\mathbf{q}_2 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ (якобиан преобразования равен 1), а затем в интеграле по \mathbf{q}_2 совершён переход к сферическим координатам.

Третий групповой интеграл:

$$\begin{aligned}
b_3(T) &= \frac{1}{6V} \cdot \iiint (f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23})d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \\
&= \frac{1}{2V} \cdot \iiint f_{12}f_{23}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \frac{1}{6V} \cdot \iiint f_{12}f_{13}f_{23}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \\
&= \frac{1}{2} \cdot \iint f(q_1)f(q_2)d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \frac{1}{6} \iint f(q_1)f(q_2)f(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 = \\
&= 8\pi^2 \cdot \left(\int_0^{+\infty} f(r)r^2 dr \right)^2 + \frac{1}{6} \iint f(q_1)f(q_2)f(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2, \quad (4.2.4)
\end{aligned}$$

где введены координаты $\mathbf{q}_1 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, $\mathbf{q}_2 = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{q}_3 = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1$ (якобиан преобразования вновь равен 1) и совершён переход к сферическим координатам в одном из интегралов.

4.3. Уравнение с вириальными коэффициентами

Для того, чтобы перейти от группового разложения конфигурационного интеграла (4.2.2) к уравнению состояния, рассмотрим разложение большой канонической суммы по состояниям по степеням активности (4.1.2). Пусть

$$X = \sum_l b_l \lambda^l \Rightarrow e^{VX} = \prod_l e^{Vb_l \lambda^l} = \prod_l \sum_{m_l} \frac{1}{m_l!} (Vb_l)^{m_l} \lambda^{lm_l} = \sum_N \left(\sum_{m_l} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \right) \lambda^N,$$

где суммирование ведётся по таким m_l , что $\sum_l l m_l = N$. Сравнивая полученное выражение с (4.2.2), находим

$$e^{VX} = \sum_N \frac{Z_{conf}}{N!} \lambda^N = \Xi \Rightarrow \ln \Xi = VX = V \cdot \sum_l b_l \lambda^l. \quad (4.3.1)$$

Теперь можно, используя (1.5.4), вычислить давление

$$p = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \Rightarrow \frac{p}{kT} = \sum_l b_l \lambda^l, \quad (4.3.2)$$

где предполагается, что групповые интегралы b_l не зависят от объёма системы. Последнее утверждение, вообще говоря, неочевидно; тем не менее, как показывает вычисление трёх первых интегралов (см. 4.2), зависимость b_l от объёма действительно отсутствует.

Разложим плотность системы по степеням активности; согласно (1.6.16)

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \Rightarrow \langle N \rangle = V \cdot \sum_l l b_l \lambda^l \Rightarrow \rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \sum_l l b_l \lambda^l. \quad (4.3.3)$$

С другой стороны, можно разложить активность по степеням плотности: $\lambda = \sum_j a_j \rho^j$ и подставить это разложение в соотношения (4.3.2), (4.3.3). Окончательно найдём

$$\frac{pV}{\langle N \rangle kT} = \sum_l b_l \lambda^l \cdot \frac{1}{\sum_l l b_l \lambda^l} = \sum_j B_j \rho^j \quad (4.3.4)$$

— уравнение с вириальными коэффициентами.

Связь вириальных коэффициентов B_j с групповыми интегралами может быть найдена путём приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях ρ в выражении $\rho = \sum_l b_l \left(\sum_j a_j \rho^j \right)^l$. Так, например,

$$a_0 = 0, \quad a_1 = b_1 = 1, \quad a_2 = -2b_2, \quad a_3 = -3b_3 - 4a_2b_2 = -3b_3 + 8b_2^2.$$

Соответственно, $\lambda \approx \rho - 2b_2\rho^2 - (3b_3 - 8b_2^2)\rho^3$. Подставляя в (4.3.4) и сохраняя только слагаемые ρ , ρ^2 , ρ^3 , найдём (используя (4.2.3), (4.2.4))

$$\begin{aligned} \frac{pV}{\langle N \rangle kT} &= \frac{\rho - b_2\rho^2 - (2b_3 - 4b_2^2)\rho^3}{\rho} = 1 - b_2\rho - (2b_3 - 4b_2^2)\rho^2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow B_2 = -b_2 = -2\pi \cdot \int_0^{+\infty} f(r)r^2 dr, \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

$$B_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3} \iint f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (4.3.6)$$

Замечание: при представлении конфигурационного интеграла как суммы интегралов произведений функции Майера предполагалось существование только парных взаимодействий между частицами. В принципе, сумма парных потенциалов является достаточно точной и наиболее удобной формой разложения общего потенциала межмолекулярного взаимодействия. Впрочем, уравнение с вириальными коэффициентами можно получить и для случая произвольного потенциала, не представимого в виде суммы парных. Отметим также, что второй вириальный коэффициент соответствует интегралу от одной функции Майера (описывающей взаимодействие двух частиц); третий — интегралу от функций Майера, описывающей парные взаимодействия в системе трёх частиц, и так далее. По этой причине часто говорят, что n -ый вириальный коэффициент отписывает взаимодействия n частиц; при этом, однако, необходимо иметь в виду, что в приближении парного взаимодействия n -ый вириальный коэффициент не описывает в точности n -частичное взаимодействие, а лишь приближает его суммой парных взаимодействий.

Замечание: при разложении конфигурационного интеграла, суммы по состояниям, активности сходимости рядов не проверялась. В принципе, далеко не всегда подобные ряды сходятся; проблемы со сходимостью обычно возникают вблизи критических точек — точек фазовых переходов. По этой причине уравнение с вириальными коэффициентами нельзя считать полностью универсальным уравнением состояния вещества.

4.4. Примеры

Вириальное представление уравнения Ван-дер-Ваальса: перепишем уравнения Ван-дер-Ваальса в виде $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ и разложим $\frac{1}{V-b}$ в ряд Тейлора

$$p = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right) - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \frac{pV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots$$

Вириальные коэффициенты в случае притягивающихся жёстких сфер: рассмотрим парный потенциал

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq \sigma; \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6, & r > \sigma, \end{cases}$$

где σ – равновесное межъядерное расстояние.

Используя (4.3.5), запишем

$$\begin{aligned} B_2 &= 2\pi \cdot \int_{\sigma}^{+\infty} \left(1 - e^{-\frac{U}{kT}}\right) r^2 dr + 2\pi \cdot \int_0^{\sigma} r^2 dr = \\ &= \frac{2\pi\sigma^3}{3} + 2\pi \cdot \int_{\sigma}^{+\infty} \left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right)\right) r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} - \frac{2\pi\sigma^3}{3} \cdot \int_{\sigma}^{+\infty} \left(e^{\frac{\varepsilon}{kTx^2}} - 1\right) dx, \end{aligned}$$

где введена замена $x = \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3$. Раскладывая экспоненту в ряд, получаем

$$\begin{aligned} e^{\frac{\varepsilon}{kTx^2}} &= \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\varepsilon}{kTx^2}\right)^n \Rightarrow B_2 = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(1 - \int_{\sigma}^{+\infty} \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\varepsilon}{kTx^2}\right)^n dx = \right. \\ &= \left. \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(1 + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^n \frac{\sigma^{1-2n}}{1-2n}\right)\right). \end{aligned}$$

В частности, при малых ε можно пренебречь всеми слагаемыми в сумме – в этом случае $B_2 = \frac{2\pi\sigma^3}{3} = 4v_m$, то есть второй вириальный коэффициент равен учетверённому собственному объёму молекул.

Приближение жёстких сфер: рассмотрим N жёстких сфер, имеющих диаметр σ и размещённых на отрезке $(0, l)$. Из-за своей жёсткости сферы не могут подходить слишком близко друг к другу, то есть, например, первая (ближайшая к началу отрезка) сфера может иметь координату $\frac{\sigma}{2} \leq x_1 \leq l - \left(N - \frac{1}{2}\right)\sigma$; аналогично $\left(k - \frac{1}{2}\right)\sigma \leq x_k \leq l - \left(N - k - \frac{1}{2}\right)\sigma$. Осуществляя преобразование координат

$$y_k = x_k - \left(k - \frac{1}{2}\right)\sigma,$$

получим одинаковые пределы интегрирования по всем координатам

$$Z_{conf} = \int_0^{l-N\sigma} dy_1 \int_0^{l-N\sigma} dy_2 \dots \int_0^{l-N\sigma} dy_N = (l - N\sigma)^N,$$

где $U = 0$, поскольку $U(r) = 0$ при $r \geq \sigma$.

Давление газа жёстких сфер

$$p = NkT + kT \frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial l} = NkT \left(1 + \frac{1}{l - N\sigma}\right).$$

В соответствии с предыдущим примером $B_2 = 4v_m$ (модель жёстких сфер учитывает только собственный размер молекул).

Газ со вторым вириальным коэффициентом: вычислим внутреннюю энергию газа, второй (и только второй) вириальный коэффициент которого отличен от нуля. В конфигурационном интеграле, записанном через функции Майера, достаточно сохранить только первую сумму

$$Z_{conf} = \int \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = V^N + V^{N-2} \cdot \frac{N(N-1)}{2} \cdot \int f(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Переходя к переменным \mathbf{r}_{12} , \mathbf{r}_2 , а затем – к сферическим координатам по $\mathbf{r}_{12} = r$, получим (считая, что $N(N-1) \approx N^2$)

$$Z_{conf} = V^N + \frac{N^2 V^{N-1}}{2} \cdot 4\pi \int f(r) dr = V^N - N^2 V^{N-1} B_2.$$

Соответственно, внутренняя энергия

$$U = U^{ideal} + kT^2 \frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial T} = U^{ideal} - kT^2 \frac{N^2}{1 - N^2 B_2} \frac{\partial B_2}{\partial T}.$$

Производную B_2 по температуре несложно вычислить как

$$B_2 = -2\pi \int \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) r^2 dr \Rightarrow \frac{\partial B_2}{\partial T} = -2\pi \cdot \int \frac{U}{kT^2} \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) r^2 dr,$$

поэтому

$$U = U^{ideal} + \frac{2\pi}{1 - N^2 B_2} \cdot \int U \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) r^2 dr.$$

5. Твёрдые тела

5.1. Энергия кристаллической решётки

Полную энергию идеального кристалла можно записать в виде $E = U_0 + E_{vib} + E_{el}$, где U_0 – равновесная энергия кристаллической решётки, то есть энергия взаимодействия частиц, образующих кристалл (атомов или ионов). Отметим, что энергия решётки не совпадает с энергией атомизации (перевода кристалла в идеальный газ при $T = 0$ К) $E_0 = U_0 + E_{vib,0}$. Вычисление электронной энергии относится к задачам физики твёрдого тела; здесь же рассмотрим способы вычисления энергии решётки и колебательной энергии.

Энергия решётки может быть рассмотрена как сумма двух вкладов – дисперсионного (межо) и кулоновского (межионного) взаимодействий.

Межмолекулярные взаимодействия: пренебрегая тройными, четверными и т. д. взаимодействиями запишем энергию как сумму парных взаимодействий $U = \sum_{i,j \neq i} U_{ij}$. Соответственно, потенциальная энергия каждого атома решётки $U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$, а полная энергия $U = \frac{N}{2} U_i$.

Пренебрегая дальними взаимодействиями и используя в качестве U_{ij} потенциал Лен-нард-Джонса, получим

$$U_i = z_1 \cdot 4 \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) + z_2 \cdot 4 \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \left(\frac{1}{p_{12} R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \left(\frac{1}{p_{12} R} \right)^6 \right), \quad (5.1.1)$$

где z_1, z_2 – число атомов в первой и второй координационных сферах, R – радиус первой координационной сферы, а $(p_{12} R)$ – радиус второй координационной сферы.

Радиус первой координационной сферы можно определить из условия минимума $-\frac{\partial U_i}{\partial R} = 0$. В общем случае подобный расчёт достаточно сложен, поскольку он требует вычисления для конкретной кристаллической структуры сумм $\sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6}, \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12}$ (коэффициенты $p_{ij} = \frac{r_{ij}}{R}$ позволяют выразить все расстояния через общую единицу длины R – например, параметр элементарной ячейки). Тем не менее, подобные расчёты проведены в простых случаях – например, для ГЦК-решётки $R_0 \approx 1.10\sigma$, что находится в неплохом соответствии с экспериментальными данными для кристаллов инертных газов.

Кулоновские взаимодействия: здесь, как и для межмолекулярных взаимодействий, основной сложностью является суммирование. В общем случае

$$U_{Coul,i} = \sum_{i,j \neq i} \left(\pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{e^2}{R} \right) = -\frac{\alpha e^2}{R}, \quad (5.1.2)$$

где $\alpha = \sum_{i,j \neq i} \left(\mp \frac{1}{p_{ij}} \right)$ – постоянная Маделунга. Например, для цепочки однозарядных ионов с периодом R

$$U_{Coul,i} = -2 \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{2R} + \frac{e^2}{3R} - \dots \right) = -\frac{2e^2}{R} \cdot \ln 2.$$

Минимизация (5.1.2) по R позволяет определять равновесное межъядерное расстояние при условии доминирования электростатической энергии в общей энергии решётки. В общем случае необходимо минимизировать всю $U_0 = N(U_i + U_{Coul,i})$.

Параметр борновского отталкивания и модуль упругости: будем считать, что притяжение ионов связано в основном с кулоновскими силами, и пренебрежём слагаемым R^{-6} потенциала Леннарда-Джонса. В общем случае энергия борновского отталкивания записыва-

ется как $U_{rep,ij} = \frac{b}{r_{ij}^n}$. Обозначая $B_n = \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-n}$, получим

$$U_i = \frac{bB_n}{R^n} - \frac{\alpha e^2}{R}, \quad U_0 = N \left(\frac{bB_n}{R^n} - \frac{\alpha e^2}{R} \right).$$

Если считать, что p_{ij} не зависят от R , то легко вычислить равновесную энергию решётки

$$\frac{dU}{dR} = -\frac{nNbB_n}{R_0^{n+1}} + \frac{\alpha e^2}{R_0^2} = 0 \Rightarrow R_0^{n-1} = \frac{nNbB_n}{\alpha e^2}, \quad U_0 = -\frac{N\alpha e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (5.1.3)$$

Теперь можно оценить параметр n по модулю упругости – величине, определяемой экспериментально:

$$B_T = \frac{1}{\beta_T} = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}. \quad (5.1.4)$$

Несложно перейти от производной по V к производной по R

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \cdot \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 + \frac{\partial U}{\partial R} \cdot \frac{d^2 R}{dV^2}.$$

Связь между V и R определяется геометрией кристаллической структуры; например, в хлориде натрия (ГЦК-решётка) параметр элементарной ячейки $a = 2R_0$, а $Z_f = 4$ (число формульных единиц в элементарной ячейке), поэтому $V = \frac{Na^3}{Z_f} = 2NR_0^3$. В состоянии равновесия

$\frac{\partial U}{\partial R} = 0$; значит,

$$\frac{dR}{dV} = \frac{1}{6NR_0^2}, \quad B_T = V \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 = \frac{1}{18R_0} \frac{\alpha e^2}{R_0^3} \frac{1-n}{n} \Rightarrow n = \frac{\alpha e^2}{\alpha e^2 + 18R_0^4 B_T}. \quad (5.1.5)$$

5.2. Колебания кристаллической решётки

В соответствии с обычным подходом статистической термодинамики необходимо построить колебательную сумму по состояниям кристаллической решётки. Выражение для такой суммы на одну колебательную степень свободы (в гармоническом приближении) хорошо известно (см. лекции по физической химии, 4.2), поэтому основной задачей является определение спектра нормальных частот (фононных мод) кристалла.

Простейшая из моделей колебаний кристаллов – *модель Эйнштейна* – рассмотрена в лекциях по физической химии, 4.6; в рамках этой модели частоты всех колебаний одинаковы. Ясно, что эта модель является довольно грубой – действительно, она правильно предсказывает насыщение теплоёмкости кристалла при высоких температурах, но не даёт правильного поведения при $T \rightarrow 0$. Более удачным вариантом описания колебаний идеального кристалла является *модель Дебая*.

Фононный спектр: будем считать, что при низких частотах колебаний ν (больших длинах волн) не имеет значения дискретное строение твёрдого тела, поэтому при $\nu \rightarrow 0$ можно воспользоваться дисперсионным законом, известным из механики сплошных сред, $\nu = \frac{k_W c}{2\pi}$ (k_W – волновое число, соответствующее колебанию; c – скорость звука в среде). Будем также считать, что при низких частотах скорость звука в среде не зависит от частоты, то есть постоянна. Если кристалл имеет форму куба с ребром L , то колебания соответствуют стоячим

волнам. Записывая условие образования стоячих волн $k_W = \frac{\pi n}{L}$, найдём $\nu = \frac{nc}{2L}$.

Переходя к непрерывному фоновому спектру, определим число состояний как одну восьмую объёма шара радиуса n (см. 2.1)

$$\Omega(n) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{1}{6} \cdot \pi n^3 \Rightarrow d\Omega(n) = \frac{1}{2} \cdot \pi n^2 dn.$$

Заменяя dn на $d\nu = \frac{2L}{c} \cdot dn$, определим плотность состояний фонового спектра

$$g(\nu)d\nu = d\Omega = \frac{1}{2} \cdot \pi \left(\frac{2L\nu}{c} \right)^2 \cdot \frac{2L}{c} \cdot d\nu \Rightarrow g(\nu) = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2. \quad (5.2.1)$$

Предположим, что выражение (5.2.1), отвечающее сплошным средам, может быть использовано и для кристаллических твёрдых тел. Тем не менее, необходимо учесть два дополнительных фактора: во-первых, $\lambda > d_0$, где d_0 – межатомное расстояние (другими словами, частоты в фоновом спектре ограничены $\nu_D = \frac{c}{\lambda_0}$). Во-вторых, на плотность состояний g наложено условие нормировки $\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N$. Подставляя сюда (5.2.1), найдём

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N \Rightarrow 3N = \frac{4\pi V \nu_D^3}{c^3} \Rightarrow \nu_D = c \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad g(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3}. \quad (5.2.2)$$

В случае изотропных кристаллов c – эффективная величина скорости звука в кристалле на частотах от 0 до ν_D ; в случае анизотропных кристаллов необходимо использовать величину c , определяемую выражением $\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_{\parallel}^3} + \frac{2}{c_{\perp}^3}$.

Замечание (связь с моделью Эйнштейна): эйнштейновскую частоту можно вычислить как среднюю частоту колебаний в модели Дебая

$$\nu_E = \langle \nu \rangle = \frac{1}{3N} \int_0^{\nu_D} \nu g(\nu)d\nu = \frac{3N}{\nu_D^3} \cdot \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu = \frac{3}{4} \cdot \nu_D. \quad (5.2.3)$$

Впрочем, необходимо иметь в виду и приближённый характер модели Дебая, которая отклоняется от экспериментального (определённого по рассеянию нейтронов на фонах) фонового спектра в области высоких частот.

Общие выражения для энергии и теплоёмкости: рассмотрим термодинамику фонового газа, который относится к газам Бозе (отметим, что все приведённые здесь соотношения могут быть получены и из колебательной суммы по состояниям, как это сделано в лекциях по термодинамике, 4.2).

$$dN(\nu) = \frac{g(\nu)d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad E = \int \varepsilon(\nu)dN(\nu) = \int \frac{h\nu}{2} \cdot g(\nu)d\nu + \int \frac{h\nu \cdot g(\nu)d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{9}{8} \cdot Nh\nu_D +$$

$$+ \frac{9Nh}{\nu_D^3} \cdot \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{9Nk\theta_D}{8} + \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{9Nk\theta_D}{8} + 3Nk\theta_D \cdot D_E \left(\frac{\theta_D}{T} \right), \quad (5.2.4)$$

где введены обозначения $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$ – характеристическая температура Дебая, $x = \frac{h\nu}{kT}$,

$$D_E(x) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

– характеристическая функция Дебая для энергии. Первое слагаемое (5.2.4) можно отнести к энергии нулевых колебаний и включить в равновесную энергию решётки U_0 (см. 5.1); соответственно, общая энергия кристалла $E = E_0 + 3NK\theta_D \cdot D_E\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$.

Дифференцируя энергию по температуре, найдём

$$\begin{aligned} c_V &= \int h\nu \cdot \frac{dN(\nu)}{dT} d\nu = k \cdot \int \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} g(\nu) d\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = \\ &= 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 3Nk \cdot D_c\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad D_c\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

– характеристическая функция Дебая для теплоёмкости.

Теперь можно вычислить энтропию и свободную энергию Гельмгольца

$$\begin{aligned} S &= \int_0^T \frac{c_V}{T} dT = \int \frac{dE_{vib}}{dT} \frac{dT}{T} = \int \frac{1}{T} \cdot dE_{vib} = \frac{E_{vib}}{T} - \int E_{vib} d\left(\frac{1}{T}\right) = \\ &= \frac{E_{vib}}{T} - k \int g(\nu) \int \frac{dx}{e^x - 1} d\nu = \frac{E_{vib}}{T} - k \int g(\nu) \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) d\nu, \\ F &= E - TS = E_0 + kT \cdot \int g(\nu) \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) d\nu, \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

где через E_{vib} обозначена энергия колебательных возбуждений решётки (колебательная энергия без энергии нулевых колебаний).

Предел высоких температур ($\theta_D \ll T$): разложим функцию $\frac{x}{e^x - 1}$ в ряд Тейлора в точке $x = 0$. Путём долгого и утомительного применения правил Лопиталья можно убедиться в том, что

$$\frac{x}{e^x - 1} \approx 1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 \Rightarrow D_E\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{T}{\theta_D} - \frac{3}{8} + \frac{1}{20} \frac{\theta_D}{T}.$$

С помощью ещё более долгого и утомительного применения правил Лопиталья (или интегрирования по частям) найдём

$$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx 1 - \frac{1}{12}x^2 \Rightarrow D_c\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2.$$

Соответственно,

$$E = E_0 + 3NkT \left(1 - \frac{3\theta_D}{8T} + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right), \quad c_V = 3Nk \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right), \quad (5.2.7)$$

то есть при росте T теплоёмкость идеального кристалла выходит на насыщение со значением $3Nk$ – закон Дюлонга-Пти.

Предел низких температур ($\theta_D \gg T$): перепишем характеристическую функцию Дебая для энергии и представим $(e^x - 1)^{-1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}}$ в виде ряда Тейлора

$$D_E\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \int_{\frac{\theta_D}{T}}^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} x^3 e^{-nx} dx - \int_{\frac{\theta_D}{T}}^{+\infty} \frac{x^3 e^{-x} dx}{1 - e^{-x}}. \quad (5.2.8)$$

Теперь можно вынести суммирование за знак интеграла и, списав из таблицы интеграл, найти

$$\int_0^{+\infty} x^m e^{-nx} dx = \frac{m!}{n^{m+1}} \Rightarrow \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} x^3 e^{-nx} dx = 6 \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} = 6 \cdot \zeta(4) = \frac{\pi^4}{15},$$

где использована ζ -функция Римана и её табличное значение. С другой стороны, $\frac{\theta_D}{T} \gg 1$, поэтому

$$\int_{\frac{\theta_D}{T}}^{+\infty} \frac{x^3 e^{-x} dx}{1 - e^{-x}} \approx \int_{\frac{\theta_D}{T}}^{+\infty} x^3 e^{-x} dx \approx \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \cdot e^{-\frac{\theta_D}{T}}.$$

Подставляя в (5.2.8) и используя (5.2.4), получим

$$D_E\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 - \frac{3T}{\theta_D} \cdot e^{-\frac{\theta_D}{T}} \Rightarrow E = E_0 + 3NkT \left(\frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 - 3e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right). \quad (5.2.9)$$

Дифференцируя по температуре, найдём выражение для теплоёмкости

$$c_V = 3Nk \left(\frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 - 3 \left(\frac{\theta_D}{T} - 1\right) \cdot e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) \rightarrow \frac{3Nk \cdot 4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (5.2.10)$$

– закон T^3 Дебая.

Учёт ангармоничности колебаний: потенциальную энергию колеблющейся решётки можно записать в виде разложения в ряд Тейлора в точке $\mathbf{q} = 0$ (положении равновесия)

$$U(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} U_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \cdot \sum_{i,j,k} U_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \cdot \sum_{i,j,k,l} U_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots,$$

где принято $U(\mathbf{0}) = 0$, а слагаемые, линейные по \mathbf{q} , отсутствуют, поскольку первые производные равны нулю в точке равновесия – минимума потенциальной энергии. Фактически силовые постоянные k , используемые для расчёта $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, содержат зависимость от \mathbf{q}

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} = U_{ij} + \sum_k U_{ijk} q_k + \sum_{k,l} U_{ijkl} q_k q_l + \dots,$$

то есть носят эффективный характер. Если работать в гармоническом приближении ($k = U_{ij}$), то колебательная сумма по состояниям примет вид

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{U_{i,harm} + U_{i,3} + U_{i,4}}{kT}\right) \approx \sum_i e^{-\frac{U_{i,harm}}{kT}} \left(1 - \frac{U_{i,3}}{kT} - \frac{U_{i,4}}{kT}\right),$$

где $U_{i,harm} = \sum_j U_{ij}$, а $U_{i,3}$, $U_{i,4}$ и т. д. определены усреднением следующих слагаемых разложения U по соответствующим координатам. Таким образом,

$$Z = Z_0 - Z_0 \cdot \frac{\langle U_{i,3} \rangle_0}{kT} - Z_0 \cdot \frac{\langle U_{i,4} \rangle_0}{kT}, \text{ где } \langle \cdot \rangle_0 = \frac{\sum_i e^{-\frac{(\cdot)}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_{i,harm}}{kT}}},$$

то есть слагаемые, описывающие ангармонизм колебаний, вносят отрицательный вклад в сумму по состояниям и различные термодинамические величины. Например, эффекты ангармонизма, особенно сильно проявляющиеся при возбуждении большого числа фононов, приводят к небольшому спаду теплоёмкости (по сравнению со значением $3Nk$) при высоких температурах.

5.3. Уравнение состояния кристалла

Предположим, что производная каждой из фононных частот по объёму кристалла постоянна

$$\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} = -\gamma \Rightarrow \frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} = \frac{V}{\nu_i} \frac{\partial \nu_i}{\partial V} = -\gamma$$

(гипотеза Ми-Грюнайзена). В этом случае можно, используя (5.2.6), записать

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \frac{\gamma kT}{V} \cdot \int g(\nu) \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) d\nu = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \frac{\gamma}{V} (E - E_0) \quad (5.3.1)$$

— это *термическое уравнение состояния* кристалла или *уравнение Ми-Грюнайзена*. Заметим, что вычисление производной по объёму осуществлено с учётом того, что γ задаёт производную одной частоты ν_i , а не частоты ν как переменной непрерывного распределения. Соответственно, для вычисления производной по объёму осуществлён формальный переход к суммированию

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(kT \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) \right) = \frac{\gamma}{V} \cdot \sum_i \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} = \frac{\gamma}{V} \int \frac{h\nu g(\nu) d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Вспоминая (5.1.4), можно вычислить модуль упругости

$$B_T = V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = V \frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} + \frac{\gamma^2 + \gamma}{V} (E - E_0) - \frac{\gamma^2 c_V T}{V}. \quad (5.3.2)$$

С другой стороны, непосредственно из (5.3.1) следует

$$\alpha B_T = \frac{\alpha}{\beta_T} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\gamma c_V}{V} \quad (5.3.3)$$

— *уравнение Грюнайзена*.

Уравнения состояния в модели Дебая: подставляя (5.2.4) во второе слагаемое (5.3.1), получим термическое уравнение состояния

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \frac{3Nk\gamma\theta_D}{V} \cdot D_E \left(\frac{\theta_D}{T} \right). \quad (5.3.4)$$

Аналогично

$$B_T = \frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} + \frac{\gamma^2 + \gamma}{V} \cdot 3Nk\theta_D D_E \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3NkT\gamma^2}{V} \cdot D_c \left(\frac{\theta_D}{T} \right), \quad \alpha B_T = \frac{3Nk\gamma}{V} \cdot D_c \left(\frac{\theta_D}{T} \right). \quad (5.3.5)$$

В пределе высоких температур ($\theta_D \ll T$) (см. (5.2.7))

$$p \approx -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \frac{3NkT\gamma}{V} \left(1 - \frac{3\theta_D}{8T}\right),$$

$$B_T = \frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} + \frac{3NkT\gamma}{V} \left(1 - \frac{3(\gamma+1)\theta_D}{8T}\right), \quad \alpha B_T = \frac{3Nk\gamma}{V} \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2\right). \quad (5.3.6)$$

В пределе низких температур ($\theta_D \gg T$) (см. (5.2.9) и (5.2.10))

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} + \frac{3Nk\theta_D\gamma}{V} \cdot \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4,$$

$$B_T = V \frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} - \frac{3\pi^4 Nk\theta_D\gamma}{V} \cdot \frac{3\gamma-1}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4, \quad \alpha B_T = \frac{3Nk\gamma}{V} \cdot \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \quad (5.3.7)$$

Дополнительные замечания: заметим, что в модели Дебая $E_0 = U_0 + \frac{9}{8}Nk\theta_D$; с другой стороны,

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k} \Rightarrow \frac{\partial \theta_D}{\partial V} = -\frac{\gamma\theta_D}{V} \Rightarrow \frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{9Mk\gamma\theta_D}{8V}, \quad \frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 U_0}{\partial V^2} + \frac{9Nk\theta_D(\gamma^2 + \gamma)}{8V^2}.$$

Кроме этого, используя феноменологическую связь между c_p и c_V (см. лекции по термодинамике, 1.6), получим (с помощью уравнения Грюнайзена (5.3.3))

$$c_p = c_V + \frac{\alpha^2}{\beta_T} \cdot TV = c_V(1 + \gamma\alpha T).$$

Соответственно, при $T \rightarrow 0$ $c_p \rightarrow c_V$.

5.4. Дефекты

Существуют различные типы дефектов в кристаллах – возможен сдвиг атома из узла решётки (*дефект Френкеля*), образование вакансий и выход "лишнего" атома на поверхность (*дефект Шоттки*), образование дислокаций, беспорядок (например, в сплавах). Термодинамическое рассмотрение зависит от типа дефекта; ограничимся простейшим случаем дефектов Шоттки, то есть образованием вакансий.

Наиболее удобный способ описания вакансий – рассмотрение N, T, p -ансамбля. Как уже было отмечено в 3.2, для такого ансамбля необходимо ввести как энергетические состояния E_i , так и объёмные состояния V_j . Соответственно, сумма по состояниям может быть записана в виде

$$Z_p(T, p) = e^{-\frac{G}{kT}} = \sum_j \sum_i e^{-\frac{pV_j + E_i(V_j)}{kT}} = \sum_j e^{-\frac{pV_j}{kT}} \cdot Z(T, V_j). \quad (5.4.1)$$

Вероятность состояния с данными N_v (числом вакансий), E_i , V_j равна

$$f(N_v, E_i, V_j) = \frac{1}{Z_p(T, p)} \cdot \omega(N_v) \Omega(N_v, E_i, V_j) \cdot e^{-\frac{pV_j + E_i(V_j)}{kT}},$$

где множитель $\omega(N_v)$ равен числу размещений N_v вакансий по $(N + N_v)$ узлам решётки, а $\Omega(N_v, E_i, V_j)$ – числу возможных состояний с одинаковыми N_v , E_i , V_j . Таким образом, плотность вероятности распределения числа вакансий

$$f(N_v) = \sum_{i,j} f(N_v, E_i, V_j) = \frac{\omega(N_v)}{Z_p(T, p)} \cdot \sum_j \sum_i \Omega(N_v, E_i, V_j) \cdot e^{-\frac{pV_j + E_i(V_j)}{kT}} = \frac{\omega(N_v)}{Z_p(T, p)} \cdot e^{-\frac{G(N_v)}{kT}}.$$

Нормировка задана естественным условием $\sum_{N_v} f(N_v) = 1$, которое, с учётом (5.4.1), позволяет записать

$$\sum_{N_v} \omega(N_v) \cdot e^{-\frac{G(N_v)}{kT}} = Z_p(T, p) = e^{-\frac{G}{kT}}. \quad (5.4.2)$$

Равновесное число вакансий определено максимумом $f(N_v)$, то есть условием

$$\frac{\partial \ln f(N_v)}{\partial N_v} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} = \frac{1}{kT} \frac{\partial G}{\partial N_v} = \frac{G_v^f}{kT},$$

где через $G_v^f = \frac{\partial G}{\partial N_v}$ обозначен потенциал образования вакансии. ω – число размещений, то есть производную несложно вычислить, используя формулу Стирлинга,

$$\omega = \frac{(N + N_v)!}{N!N_v!} \Rightarrow \frac{\partial \ln \omega}{\partial N_v} = \ln \frac{N + N_v^*}{N_v^*} = \frac{G_v^f}{kT} \quad (5.4.3)$$

– это соотношение задаёт связь между равновесным числом вакансий N_v^* и потенциалом образования вакансии G_v^f .

Перейдём к вычислению свободной энергии кристалла; для этого необходимо найти сумму, стоящую в левой части (5.4.2). Запишем свободную энергию кристалла, содержащего строго N_v вакансий, как $G(N_v) = G(N_v^*) + G_v^f \Delta N_v$, $\Delta N_v = N_v - N_v^*$; тогда

$$\frac{h(N_v)}{h(N_v^*)} = \frac{\omega(N_v)}{\omega(N_v^*)} \cdot e^{-\frac{\Delta N_v G_v^f}{kT}}, \text{ где } h(N_v) = \omega(N_v) \cdot e^{-\frac{G(N_v)}{kT}}$$

Активно используя формулу Стирлинга, (5.4.3) и соотношение $\ln(1 + x) \approx x$, получим

$$\begin{aligned} \ln \frac{h(N_v)}{h(N_v^*)} &= \ln \frac{(N + N_v)!N_v^*!}{N!(N + N_v^*)!} - \frac{\Delta N_v G_v^f}{kT} = (N + N_v) \ln(N + N_v) + N_v^* \ln N_v^* - \\ &- (N + N_v^*) \ln(N + N_v^*) - N_v \ln N_v - (N_v - N_v^*) \ln \frac{N + N_v^*}{N_v^*} = -(N + N_v) \ln \frac{N + N_v^*}{N + N_v} - \\ &- N_v \ln \frac{N_v}{N_v^*} = -(N + N_v) \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{N + N_v}\right) - N_v \ln \left(1 + \frac{\Delta N_v}{N_v^*}\right) \approx -\frac{(\Delta N_v)^2}{N_v^*}. \end{aligned}$$

Таким образом, можно преобразовать (5.4.2)

$$h(N_v) = h(N_v^*) \cdot e^{-\frac{(\Delta N_v)^2}{N_v^*}} \Rightarrow e^{-\frac{G}{kT}} = \sum_{N_v} h(N_v) = \sum_{N_v} h(N_v^*) \cdot e^{-\frac{(\Delta N_v)^2}{N_v^*}} = h(N_v^*) \cdot \sqrt{\pi N_v^*}, \quad (5.4.4)$$

где последний переход осуществлён заменой суммирования на интегрирование.

Наконец, выпишем $\ln \omega(N_v^*)$ с помощью (5.4.3)

$$\begin{aligned} \ln \omega(N_v^*) &= N \ln(N + N_v^*) - N \ln N + N_v^* \ln \frac{N + N_v^*}{N_v^*} = (N + N_v^*) \frac{G_v^f}{kT} + N \ln \left(1 - \frac{N - N_v^*}{N}\right) \approx \\ &\approx N_v^* + N_v^* \cdot \frac{G_v^f}{kT} - N \left(1 - \frac{G_v^f}{kT}\right) \approx N_v^* + N_v^* \cdot \frac{G_v^f}{kT}, \end{aligned}$$

где последнее слагаемое отбрасывается из астральных соображений. Выписывая в явном виде $h(N_v^*)$ и используя (5.4.4), получим

$$G = -kT \ln \omega(N_v^*) + G(N_v^*) - \frac{kT}{2} \ln(\pi N_v^*) = G(N_v^*) - N_v^* G_v^f - N_v^* kT - \frac{kT}{2} \ln(\pi N_v^*) = G^0 - N_v^* kT,$$

где G^0 – энергия идеального (бездефектного) кристалла ($G(N_v^*) = G^0 + N_v^* G_v^f$), а последнее слагаемое считается малым по сравнению с остальными. По аналогии с G_v^f можно определить энтропию, объём, внутреннюю энергию, энтальпию образования дефекта; например,

$$S_v^f = -\frac{\partial G_v^f}{\partial T}, \quad V_v^f = \frac{\partial G_v^f}{\partial p}.$$

Дефекты в рамках модели Дебая: оценим величину G_v^f в рамках модели Дебая. Обозначим верхним индексом 0 кристалл без вакансий, а верхним индексом 1 – кристалл с одной вакансией. По определению $G_v^f = G^1 - G^0 = F^1 - F^0 + p(V^1 - V^0)$, а в соответствии с (5.2.6)

$$F^1 = E_0^1 + kT \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^1}{kT}} \right), \quad F^0 = E_0^0 + kT \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^0}{kT}} \right).$$

В пределе высоких температур $\left(\frac{h\nu}{kT} \ll 1 \right)$

$$F = E_0 + kT \sum_i \ln \frac{h\nu_i}{kT} \Rightarrow G_v^f = E_0^1 - E_0^0 + kT \sum_i \frac{\nu_i^1}{\nu_i^0} + p(V^1 - V^0), \quad S_v^f = -k \sum_i \ln \frac{\nu_i^1}{\nu_i^0}.$$

Так можно вычислять G_v^f , исходя из фононных спектров идеального кристалла и кристалла с вакансией; другой путь отыскания G_v^f состоит в измерении зависимости N_v^* от T и p .

5.5. Переходы порядок–беспорядок

Решёточные модели: рассмотрим бинарную систему, содержащую N_A атомов A и N_B атомов B ($N_A + N_B = N$). Атомы A и B могут располагаться друг относительно друга упорядоченно или беспорядочно – в зависимости от энергий взаимодействия и температуры. Например, повышение температуры может привести к разупорядочению расположения атомов, то есть фазовому переходу порядок–беспорядок. Подобные переходы реализуются в сплавах, при магнитном упорядочении, расслаивании растворов. Общий подход к рассмотрению всех этих процессов состоит во введении решёточной модели – строгого расположения атомов A и B в узлах произвольной решётки. Решёточные модели, учитывающие только взаимодействия внутри первой координационной сферы, называют моделями Изинга. В дальнейшем будем рассматривать только модели Изинга.

Конфигурационный вклад в сумму по состояниям: введём три параметра взаимодействия: U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} , а также величину $\omega = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$. Обозначая через z координационное число узла решётки, а через N_{AA} , N_{AB} , N_{BB} – число соответствующих контактов, запишем естественные соотношения

$$\begin{cases} zN_A = 2N_{AA} + N_{AB} \\ zN_B = 2N_{BB} + N_{AB} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} N_{AA} = \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB}) \\ N_{BB} = \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB}) \end{cases} \quad (5.5.1)$$

Таким образом, энергия, связанная с конфигурацией атомов в решётке, равна

$$U = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB} = \frac{N_{AA}z}{2} \cdot U_{AA} + \frac{N_{BB}z}{2} \cdot U_{BB} + \omega N_{AB}.$$

Заметим, что первые два слагаемых равны энергии чистых кристаллов, содержащих, соответственно, N_A атомов A ($U_A^0(N_A)$) и N_B атомов B ($U_B^0(N_B)$). Таким образом, конфигурационный

вклад в сумму по состояниям (множитель, связанный с расположением атомов в решётке) равен

$$Z = e^{-\frac{U_A^0(N_A)}{kT}} \cdot e^{-\frac{U_B^0(N_B)}{kT}} \cdot \sum_{N_{AB}} e^{-\frac{\omega N_{AB}}{kT}}.$$

Первые два множителя не зависят от конфигурации, поэтому окончательно можно записать

$$Z_c = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \cdot e^{-\frac{\omega N_{AB}}{kT}}, \quad (5.5.2)$$

где комбинаторный фактор $g(N_A, N_B, N_{AB})$ равен числу размещений N_A атомов A и N_B атомов B по $(N_A + N_B)$ узлам решётки с образованием N_{AB} контактов AB .

Параметры порядка: пусть в упорядоченном состоянии атомы A занимают подрешётку α , а атомы B – β . В произвольном состоянии числа атомов в подрешётках удовлетворяют соотношениям

$$N_{A\alpha} + N_{B\alpha} = N_{A\alpha} + N_{A\beta} = N_A = x_A N, \quad N_{A\beta} + N_{B\beta} = N_{B\alpha} + N_{B\beta} = x_B N = N_B \Rightarrow N_{B\alpha} = N_{A\beta}.$$

Введём вероятности заселения атомом одной из подрешёток ($p_{A\alpha} = \frac{N_{A\alpha}}{N_A}$, $p_{B\alpha}$ и т. д.) и параметр дальнего порядка

$$R = \frac{p_{A\alpha} - x_A}{1 - x_A} = \frac{p_{B\beta} - x_B}{1 - x_B}, \quad x_A = \frac{N_A}{N}, \quad x_B = \frac{N_B}{N}. \quad (5.5.3)$$

В состоянии порядка $p_{A\alpha} = p_{B\beta} = 1$, поэтому $R = 1$; в состоянии полного беспорядка $p_{A\alpha} = x_A$, $p_{B\beta} = x_B$, и $R = 0$. Соответственно, температурой перехода порядок–беспорядок называют ту температуру, выше которой $R = 0$.

С другой стороны, числа контактов позволяют определить параметр ближнего порядка $q = \frac{N_{AB}}{\frac{1}{2}zN}$ как отношение числа контактов атомов разного сорта к общему числу контактов.

Согласно (5.5.1) параметр ближнего порядка также можно записать в виде

$$q = \frac{N_{AB}}{N_{AA} + N_{AB} + N_{BB}}. \quad (5.5.4)$$

В общем случае установить связь параметров ближнего и дальнего порядка невозможно, поэтому необходимо вводить различные приближения – простейшим из них является приближение Брэгга-Вильямса или приближение среднего (молекулярного) поля.

Приближение среднего поля: будем считать, что парные вероятности равны произведениям соответствующих индивидуальных вероятностей; например, вероятность попадания атома A в α -подрешётку и атома B в β -подрешётку $p_{A\alpha B\beta} = p_{A\alpha} p_{B\beta}$, $p_{B\alpha A\beta} = p_{B\alpha} p_{A\beta}$, и т. д. Параметр ближнего порядка можно записать как вероятность попадания атомов A и B в разные подрешётки, то есть $q = p_{A\alpha B\beta} + p_{A\beta B\alpha} = p_{A\alpha} p_{B\beta} + p_{A\beta} p_{B\alpha}$. Вероятности можно выразить из (5.5.3) $p_{A\alpha} = x_A + x_B R$, $p_{B\beta} = x_B + x_A R$, а $N_{A\beta} = N_{B\alpha}$ и

$$N_{A\beta} = x_B N - N_{B\beta} = x_B N - p_{B\beta} x_B N = x_A x_B N (1 - R) \Rightarrow p_{A\beta B\alpha} = \frac{N_{A\beta} N_{B\alpha}}{x_A x_B N^2} = x_A x_B (1 - R)^2.$$

Таким образом,

$$q = 2x_A x_B + (x_A - x_B)^2 R + 2x_A x_B R^2. \quad (5.5.5)$$

В дальнейшем будем рассматривать только случай $x_A = x_B = \frac{1}{2}$. Согласно (5.5.5)

$$q = \frac{1}{2} \cdot (1 + R^2) \Rightarrow N_{AB} = \frac{1}{2} \cdot Nzq = \frac{1}{4} \cdot Nz(1 + R^2).$$

Переходя в (5.5.2) от суммирования по N_{AB} к суммированию по R , получим

$$Z_c = e^{-\frac{Nz\omega}{4kT}} \cdot \sum_{R=0}^{R=1} g(N, R) \cdot e^{-\frac{Nz\omega R^2}{4kT}}. \quad (5.5.6)$$

Комбинаторный фактор $g(N, R)$ описывает число размещений N_A атомов A на $N_{A\alpha}$ в α -подрешётке, $N_{A\beta}$ в β -подрешётке и, одновременно, N_B атомов B на $N_{B\alpha}$ атомов в α -подрешётке и $N_{B\beta}$ атомов в β -подрешётке. При $x_A = x_B$ $N_{A\beta} = N_{B\alpha} = \frac{1}{4} \cdot N(1 - R)$, $N_{A\alpha} = N_{B\beta} = \frac{1}{4} \cdot N(1 + R)$, поэтому

$$g(N, R) = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(\frac{N}{4}(1+R)\right)! \cdot \left(\frac{N}{4}(1-R)\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(\frac{N}{4}(1+R)\right)! \cdot \left(\frac{N}{4}(1-R)\right)!}.$$

Конфигурационную сумму по состояниям (5.5.6) можно оценить максимальным слагаемым, которое отвечает условию

$$\frac{\partial}{\partial R} \ln \left(g(N, R) \cdot e^{-\frac{Nz\omega R^2}{4kT}} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln g}{\partial R} - \frac{Nz\omega R}{2kT} = 0.$$

Используя формулу Стирлинга для разложения комбинаторного фактора, получим

$$\frac{N}{2} \cdot \ln \frac{1+R}{1-R} = -\frac{Nz\omega R}{2kT} = \frac{Nz\varphi R}{2kT} \Rightarrow \ln \frac{1+R}{1-R} = \frac{z\varphi R}{kT}, \varphi = -\omega.$$

Обозначая $\alpha = \frac{z\varphi R}{kT}$, получим $R = \frac{e^\alpha - 1}{e^\alpha + 1} = \text{th} \frac{\alpha}{2} = \text{th} \frac{z\varphi R}{2kT}$ – трансцендентное уравнение, не решаемое точно.

Тем не менее, уравнение несложно визуализировать, строя графики в координатах $R, \frac{\alpha}{2}$. Прямая $R = \frac{2kT}{z\varphi} \cdot \frac{\alpha}{2}$ пересекает кривую $R = \text{th} \frac{\alpha}{2}$ в точке $\alpha = 0$ и, в некоторых случаях, также в точке $\alpha \neq 0$. Две точки пересечения возникают при $T < T_c$, поэтому T_c можно найти из условия касания прямой $R = \frac{2kT}{z\varphi} \cdot \frac{\alpha}{2}$ и кривой $R = \text{th} \frac{\alpha}{2}$ при $\alpha = 0$. Используя разложение гиперболического тангенса $\text{th} \frac{\alpha}{2} \approx \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^3$, получим условие

$$\left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha^2}{8} \right) \Big|_{\alpha=0} = \frac{kT_c}{z\varphi} \Rightarrow T_c = \frac{z\varphi}{2k}, R = \text{th} \frac{T_c R}{T}. \quad (5.5.7)$$

Уравнение (5.5.7) устанавливает однозначное соответствие между параметром дальнего порядка и температурой в единицах T_c ; типичная форма зависимости представлена на рисунке. Раскладывая гиперболический тангенс в ряд Тейлора, находим

$$R = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \cdot R \right) \approx R \cdot \frac{T_c}{T} - \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \frac{R^3}{3} \Rightarrow R^2 = 3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \approx \frac{3(T_c - T)}{T},$$

где последнее равенство написано для температуры вблизи точки фазового перехода ($T \approx T_c$). Таким образом,

$$R = \left(\frac{3(T_c - T)}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$$

– критическая экспонента $(T_c - T)^\gamma$, устанавливающая поведение параметра порядка вблизи критической точки, в приближении Брэгга-Вальямса даёт $\gamma = \frac{1}{2}$. Отметим, что

$$\frac{dR}{dT} \longrightarrow -\infty, T \longrightarrow T_c - 0; \quad \frac{dR}{dT} = 0, T \longrightarrow T_c + 0,$$

то есть $\frac{dR}{dT}$ имеет разрыв в точке $T = T_c$.

(5.5.6) позволяет получить выражения для термодинамических функций

$$U = U_0 - \frac{Nz\omega R^2}{4}, \quad S = k \ln g = \frac{kN}{2} (2 \ln 2 - (1 + R) \ln(1 + R) - (1 - R) \ln(1 - R))$$

– и внутренняя энергия, и энтропия изменяются непрерывно при переходе порядок–беспорядок. Соответственно, непрерывна свободная энергия Гельмгольца. С другой стороны $c_V = \frac{dU}{dT} = -\frac{Nz\omega R}{2} \frac{dR}{dT}$, то есть теплоёмкость имеет разрыв в точке $T = T_c$. Таким образом, фазовый переход порядок–беспорядок можно отнести к фазовым переходам второго рода, поскольку испытывают разрыв не сами характеристические функции, а только их производные по температуре. При $T \longrightarrow T_c - 0$ $c_V \longrightarrow \frac{Nz\omega}{4T_c}$; при $T \longrightarrow T_c + 0$ $c_V = 0$, то есть теплоёмкость имеет конечный скачок. Заметим, что в данном случае рассчитывается только конфигурационный вклад в теплоёмкость, который, в модели Брэгга-Вильямса, отсутствует при $T > T_c$. Общая теплоёмкость системы продолжает расти и выше точки фазового перехода.

Замечание: модель Брэгга-Вильямса часто называют приближением среднего поля, поскольку заселение каждой из подрешёток рассматривают как событие, происходящее в усреднённом поле другой подрешётки. Фактически модель Брэгга-Вильямса не учитывает локальные корреляции, связанные с флуктуациями, – по этой причине, например, в точке фазового перехода исчезает не только дальний порядок, но и ближний, что, безусловно, не соответствует реальным процессам. Рассмотрение среднего поля вызывает целый ряд расхождений между результатами модели Брэгга-Вильямса и экспериментом; в частности, реальный скачок теплоёмкости бесконечен, однако неограниченный рост c_V вблизи T_c связан с резким усилением флуктуаций при приближении к температуре фазового перехода.

6. Жидкости

6.1. Функции распределения и корреляционные функции

Определение: *радиальной функцией распределения* $g(r)$ называют отношение плотности числа частиц (числовой плотности) на расстоянии r от частицы к средней числовой плотности фазы $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}$. Радиальная функция распределения может быть определена экспериментально — из данных по светорассеянию, причём интенсивность рассеянного света $I(s) = \int g(r) \frac{\sin sr}{sr} dr$, где s — переменная, связанная с углом рассеяния. Радиальная функция распределения даёт информацию о ближнем координационном окружении.

Определение: обозначим через $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N$ координаты частиц; тогда

$$P_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{Z_{conf}} \cdot e^{-\frac{U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}{kT}}$$

называют *главной корреляционной функцией*, а величины

$$P_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = \int P_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N$$

— *частными корреляционными функциями*.

Свойства корреляционных функций:

- 1) симметрия относительно перестановок переменных ($\forall s P_s(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = P_s(\mathbf{q}_j, \mathbf{q}_i)$).
- 2) условие затухания по Боголюбову $P_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \longrightarrow \prod_{i=1}^s P_1(\mathbf{q}_i)$ при $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_s| \longrightarrow \infty$.
- 3) при отсутствии взаимодействия ($U = 0$) $P_s = V^{-s}$

Связь с термодинамическими величинами: пусть между всеми частицами действуют парные взаимодействия $u(r)$, тогда среднюю энергию взаимодействия можно оценить как $\langle u_{in} \rangle = \int u(r) dN(r)$, где $dN(r) = 4\pi r^2 \cdot g(r) \rho dr$ ($4\pi r^2$ — площадь поверхности сферы радиуса r , окружающей частицу). Таким образом, $\langle u_{in} \rangle = 4\pi \rho \cdot \int_0^{+\infty} r^2 g(r) u(r) dr$, а

$$U = \frac{1}{2} N \langle u_{in} \rangle \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k T + 2\pi N \rho \cdot \int_0^{+\infty} r^2 g(r) u(r) dr.$$

Сила, действующая на окружающие частицы, $F = -\frac{du}{dr} \cdot 4\pi r^2 \rho g(r) dr$, поэтому давление $p = -\frac{du}{dr} \cdot \rho g(r) dr$, и

$$pV = N k T - \frac{4\pi}{3} \cdot \int_0^{+\infty} r^3 g(r) \frac{du}{dr} \rho dr.$$