

## Краткий конспект лекций по дисциплине: «Квантовая статистика и уравнения состояния вещества»

### Лекции 1, 2.

Тема: Основные положения и принципы статистической физики

План:

1. Понятие чистого и смешанного состояний.
2. Равновесное состояние. Квазистатический процесс.
3. Давление. Химический потенциал. Внутренняя энергия, механическая работа, диффузионная работа, теплота.
5. Статистический вес. Энтропия.
6. Микроканоническое распределение.

Оператор Гамильтона системы, находящейся во взаимодействии с окружающей средой, обозначим  $\hat{H}_0$ . Оператор  $\hat{H}_0$  зависит от свойства изучаемой системы, взаимодействия частиц друг с другом в системе и взаимодействия частиц системы с частицами из других систем и с внешними полями.

В общем случае, оператор Гамильтона системы  $\hat{H}_0$  имеет следующую структуру:

$$\hat{H}_0 = \hat{H} + \delta\hat{H}.$$

Оператор  $\hat{H}$  объединяет не зависящие от времени, стационарные взаимодействия в системе, в то время как слагаемое  $\delta\hat{H}$  характеризует и зависящие от времени взаимодействия.

Полагаем, что квантовые стационарные состояния в макроскопических телах существуют. Они описываются оператором Гамильтона  $\hat{H}$ . При моделировании макроскопической системы, т.е. при выборе структуры оператора Гамильтона  $\hat{H}$ , мы должны учесть все характерные особенности реальной физической системы, реального взаимодействия в системе, которые отличают данную систему от других.

Сама возможность существования макроскопических тел (систем), как пространственно распределенных устойчивых скоплений частиц (ядер и электронов), свидетельствует о наличии стационарных состояний системы, устойчивых к слабым внешним возмущениям. Будем полагать, что оператор Гамильтона  $\hat{H}$  и является оператором, описывающим сам факт существования стационарной системы.

Волновая функция стационарного состояния  $\psi(q)$  и энергия этого состояния  $E$  определяются из уравнения Шредингера для стационарных состояний

$$\hat{H}\psi_n(q) = E_n\psi_n(q).$$

Таким образом, задача свелась к нахождению собственных функций  $\psi_n(q)$  и собственных значений  $E_n$  стационарного оператора Гамильтона  $\hat{H}$ .

Каждому значению энергии соответствует квантовое состояние, описываемое волновой функцией  $\psi_n$ . Причем в сложных системах уровни энергии вырождены, т.е. каждому значению энергии  $E_n$  соответствуют несколько состояний, несколько волновых функций. Число таких состояний назовем кратностью вырождения и обозначим  $g(E_n)$ .

Если известна волновая функция состояния, то можем вычислить среднее значение физической величины в этом состоянии:

$$F = \langle F \rangle_i = \int \psi_i^* \hat{F} \psi_i dV.$$

Для системы получили набор стационарных состояний  $\psi_n$ -состояний с

бесконечным временем жизни, между которыми нет переходов. Если система в какой-то момент времени попадает в стационарное состояние с энергией  $E_n$ , определяемое волновой функцией  $\psi_n$ , то и останется в этом состоянии неограниченно долго, никуда не переходит. Остаются неизменными, не зависящими от времени, не только энергия, но и средние значения любых физических величин в этом стационарном состоянии.

В таких случаях говорят, система находится в чистых состояниях, описываемых собственными функциями стационарного оператора Гамильтона  $\hat{H}$ , зависящего только от динамических переменных изучаемой системы. Для описания чистых состояний системы достаточно знания волновой функции. Такими, например, являются состояния отдельных ядер, атомов, молекул.

Стационарные состояния макроскопических систем (тел) называют и микроскопическими состояниями.

Не учтенное в операторе  $\hat{H}$  слагаемое  $\delta\hat{H}$  заставит систему переходить из одного стационарного состояния в другое стационарное состояние. Вместе с этим будет меняться набор квантовых чисел, задающих состояние системы, меняются значения физических величин, характеризующих систему. Причем переход осуществляется между стационарными состояниями одной и той же системы, и в результате временной эволюции системы оператор  $\hat{H}$  остается неизменным.

Если за время своего существования система может находиться в любом из разрешенных стационарных состояний  $\psi_n$ , то состояние такой системы надо указать не только заданием возможных значений волновой функции  $\psi_n$ . Необходимо указать вероятность попадания системы в то или иное состояние  $\omega_n$ . В таких случаях говорят, что система находится в смешанном состоянии.

Если одновременно с заданием всего доступного набора стационарных состояний, задать и вероятности реализации этих состояний, то структура смешанного состояния известна.

Если в системе реализуются все допустимые стационарные состояния, то вероятность найти систему в произвольном состоянии равна единице:

$$\sum_n \omega_n = 1.$$

Вероятность реализации состояния  $\omega_n$  является и вероятностью найти значение  $\langle F \rangle_n$  в процессе эволюции системы, в процессе наблюдения за системой. Это означает, что наблюдаться будет среднее по состояниям

$$\bar{F} = \sum \omega_n \cdot \langle F \rangle_n = \sum \omega_n \int \psi_i^* \hat{F} \psi_i dV,$$

где суммирование идет по всем доступным состояниям.

Здесь величина  $\omega_n$  приобретает еще один смысл – это вес, с которым среднее значение физической величины  $\langle F \rangle_n$  в состоянии  $\psi_n$  входит в наблюдаемую величину  $\bar{F}$ .

Если  $\psi_n$  является собственной функцией и оператора  $\hat{H}$ , и оператора  $\hat{F}$ , то  $\langle F \rangle_n = F_n$ , поэтому

$$\bar{F} = \sum \omega_n F_n.$$

Среднее значение физической величины, найденное с помощью вероятности состояния  $\omega_n$ , называется статистическим средним.

Понятие смешанного состояния дает возможность следующей трактовки равновесного состояния системы.

В замкнутой и изолированной системе, хотя и имеются слабые возмущения  $\delta H$ , не происходит изменений ни в стационарных состояниях, ни в вероятности распределения по этим состояниям. Если структура смешанного состояния определяется вероятностью  $\omega_n$ , то это означает, что предоставленная самой себе система пребывает в состоянии с наибольшей вероятностью (в наиболее вероятном состоянии). Такое состояние макроскопически мы и воспринимаем как равновесное. Вероятность данного равновесного состояния больше чем любого другого возможного состояния.

Другими словами, равновесное состояние, это состояние, соответствующее максимуму вероятности и

$$\delta\omega_n = 0.$$

Среднее значение физической величины определено так, что в него каждое состояние вносит долю, пропорциональную вероятности состояния. Значит, наиболее вероятное состояние будет вносить основную, максимальную долю в среднее значение. Поэтому и среднее значение будет максимально близким к наиболее вероятному значению, т.е. равновесному значению.

Если равновесное состояние - это наиболее вероятное состояние, то квазистатический переход из одного состояния в другое означает переход в состояние, вероятность пребывания в котором больше вероятности пребывания в начальном состоянии. Процесс перехода заканчивается по мере достижения нового равновесного состояния.

Таким образом, процесс квазистатического перехода в новое равновесное состояние – это переход в наиболее вероятное состояние. Значит, условие перехода будет иметь следующий вид:

$$\delta\omega_i > 0.$$

Это неравенство задает направление квазистатического процесса: замкнутая, изолированная система может переходить из одного равновесного состояния только в другое более вероятное равновесное состояние.

Для статистического описания макроскопической системы нужны ее стационарные состояния. Энергетический спектр стационарных состояний  $E_n$  замкнутой системы определяется оператором Гамильтона системы  $\hat{H}$ .

Средняя энергия всей системы зависит от энергий состояний  $E_n$  и от вероятности распределения по состояниям  $\omega_n$ :

$$E \equiv \overline{E_n} = \sum \omega_n E_n. \quad (1)$$

Средняя энергия системы – это внутренняя энергия системы, т.к. определяется только энергией стационарных состояний системы и вероятностью распределения по этим состояниям. Эта энергия не включает ни кинетическую энергию движения системы как целого, ни потенциальную энергию всей системы во внешних полях.

Определение (1) позволяет выяснить, чем может быть вызвано изменение энергии системы на микроскопическом уровне, и связать эти изменения энергии с макроскопическими наблюдаемыми физическими величинами.

Взаимодействия системы с другими системами могут приводить как к изменению спектра энергии  $E_n$ , так и к изменению вероятности распределения по состояниям  $\omega_n$ . Причины изменения энергетического спектра стационарных состояний системы надо искать в изменении оператора Гамильтона системы. Оператор Гамильтона системы в общем случае может измениться при изменении внешнего параметра  $\mathcal{X}$ , или при изменении числа частиц  $N$ .

В общем случае зависимость энергии системы от внешнего параметра характеризуется давлением

$$P = \sum_n \omega_n \left( - \frac{\partial E_n}{\partial V} \right), \quad (2)$$

а химический потенциал

$$\mu = \sum_n \omega_n \frac{\partial E_n}{\partial N} \quad (3)$$

характеризует зависимость энергии от числа частиц.

Это позволило получить статистические определения механической работы  $\Delta W \equiv -P\Delta V$  - энергии затраченной на изменение внешнего параметра, и диффузионной (химической) работы  $\Delta W_\mu \equiv \mu\Delta N$  - энергии затраченной на изменение числа частиц в системе.

Из закона сохранения энергии следует, что изменение внешнего параметра, например объема  $\Delta V$ , (механическое воздействие), изменение числа частиц  $\Delta N$  (диффузионное или материальное воздействие), изменение вероятности распределения по состояниям (тепловое воздействие)  $\Delta\omega$  приводят к изменению внутренней энергии:

$$\Delta E = \sum E_n \Delta\omega_n + P\Delta V + \mu\Delta N.$$

Выяснили, что величина, на которую меняется энергия системы при изменении вероятности распределения по состояниям на  $\Delta\omega_n$ , является статистическим определением теплоты

$$\Delta Q = \sum E_n \Delta\omega_n.$$

Но еще не найден макроскопический параметр, характеризующий зависимость средней энергии от вероятности распределения, характеризующий чувствительность энергии к изменению вероятности, к тепловому воздействию.

Теперь переходим к поиску явного вида вероятности состояния  $\omega_n$  для замкнутой изолированной системы. Причем, надо  $\omega_n$  найти, не решая динамические уравнения квантовой механики. Это означает, что для вычисления  $\omega_n$  не достаточно уже известных постулатов квантовой механики.

В замкнутой системе энергия является заданным параметром, так же как объем и число частиц. Макроскопическая система с энергией  $E$  может оказаться в любом из стационарных состояний, энергии которых  $E_n$  попадают в интервал  $E < E_n < E + \delta E$ . Число таких доступных стационарных состояний  $\Gamma(E)$  мы назвали статистическим весом системы с энергией  $E$ .

Чтобы найти  $\Gamma(E)$ , достаточно просуммировать все состояния с энергиями  $E_n$  из интервала

$$E < E_n < E + \delta E,$$

учитывая, что при каждой энергии  $E_n$  имеется  $g_n(E_n)$  состояний:

$$\Gamma(E) = \sum_n 1 = \sum_n a(E - E_n) = \sum_{E < E_n < E + \delta E} g(E_n),$$

где

$$a(E - E_n) = \begin{cases} 1, & \text{при } |E - E_n| < \delta E \\ 0, & \text{при } |E - E_n| > \delta E \end{cases}$$

В макроскопической системе из большого числа частиц, число состояний  $\Gamma(E)$  в интервале энергии  $E < E_n < E + \delta E$  будет велико. Причем все энергии из этого интервала макроскопически не различимы.

Кажется естественным допустить, что ни одно из  $\Gamma(E)$  состояний системы макроскопически не выделено. Все квантовые стационарные состояния замкнутой системы с энергией  $E_i$  из слоя  $\delta E$  равновероятны.

Это и есть искомый дополнительный постулат, который называют или законом равновероятности (равнораспределения) квантовых состояний, или принципом равных априорных вероятностей, или принципом Толмена.

Принцип равных вероятностей позволяет связать вероятность стационарного состояния  $\omega_n(E)$ , доступного замкнутой системе с энергией  $E$ , с числом стационарных состояний с данной энергией  $\Gamma(E)$ .

В силу сформулированного выше принципа Толмена, вероятность попасть в любое из этих стационарных состояний равна:

$$\omega_n(E) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & \text{при } E < E_n < E + \delta E \\ 0 & \text{при } E_n > E + \delta E \text{ или } E_n < E \end{cases} \quad (4)$$

Используя функцию  $a(E - E_n)$  (3), можно записать (10) и компактно:

$$\omega_n(E) = \frac{1}{\Gamma(E)} a(E - E_n). \quad (5)$$

Если в слой  $\delta E$  попадает только один энергетический уровень  $E = E_n$ , то:

$$\omega_n(E) = \frac{1}{\Gamma(E)} \delta_{E, E_n}. \quad (6)$$

В изолированной, замкнутой системе распределение вероятности по состояниям из интервала энергий  $E, E + \delta E$  определяется только числом состояний в этом интервале  $\Gamma(E)$  и одинаково для всех таких состояний.

Выражения (4) - (6) дают вероятность того, что замкнутая система с энергией  $E$  находится в одном из микросостояний (стационарных состояний) с любой энергией  $E_n$ , лежащей в интервале  $E < E_n < E + \delta E$ .

Эти выражения называются микроканоническими распределениями Гиббса или микроканоническими распределениями по состояниям.

Можем найти и вероятность попадания в любое стационарное состояние с определенной энергией  $E_n$  из интервала  $E, E + \delta E$ , т.е. вероятность распределения по энергии:

$$\omega(E_n) = \frac{1}{\Gamma(E)} g(E_n), \quad (7)$$

где величина  $g(E_n)$  равна числу квантовых состояний системы с энергией  $E_n$  (по сути, это кратность вырождение состояния с энергией  $E_n$ ). Выражение (7) является микроканоническим распределения по энергии.

Энтропия определена для системы с фиксированным значением энергии, через полное число состояний системы при заданной энергии

$$\sigma = \ln \Gamma.$$

Микроканоническое распределение связало вероятность состояния  $\omega_n$  с полным числом состояний  $\Gamma$ . Значит, энтропия системы  $\sigma$  и вероятность состояния системы  $\omega_n$  должны быть взаимозависимыми:

$$\sigma = -\sum \omega_i \ln \omega_i.$$

Величину

$$\sigma_i = -\ln \omega_i$$

можно трактовать как энтропию состояния, записанную через вероятность состояния. Это гиббсовское или больцмановское определение энтропии.

### Лекции 3, 4.

*Тема:* Статистическая термодинамика замкнутых изолированных систем

*План:*

1. Формализм микроканонического распределения.
2. Закон возрастания энтропии.
3. Начала термодинамики.
4. Теплоемкость.

Статистический метод описания замкнутой, изолированной макроскопической системы сводится к следующему формализму:

- а) Задать оператор Гамильтона системы  $\hat{H}$ .
- б) Решить стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (1)$$

При этом можно ограничиться поиском энергий стационарных состояний  $E_n(N, V)$ , кратности вырождения  $g_n(E_n)$  и значений физических величин в этих состояниях  $F_n$ .

в) Найти число стационарных состояний, доступных системе состоящей из  $N$  частиц, занимающей объем  $V$  и имеющей энергию  $E$ , которое называется статистическим весом  $\Gamma(E) \equiv \Gamma(E, N, V)$ .

- г) найти статистическую энтропию равновесной системы

$$\sigma(E, V, N) = \ln \Gamma(E, V, N). \quad (2)$$

д) При необходимости, решив трансцендентное уравнение (2) относительно величины  $E$ , найти другую функцию состояния – энергию системы, т.е. зависимость энергии системы от энтропии  $\sigma$ , объема  $V$ , числа частиц  $N$

$$E = E(\sigma, V, N). \quad (3)$$

е) Используя или функцию состояния энтропия, или функцию состояния энергия, найти требующиеся наблюдаемые величины и термодинамические соотношения.

Наблюдаемые величины - давление и химический потенциал – служат усредненной характеристикой влияния механического и диффузионного воздействия на систему. Они были введены через энергии стационарных состояний системы (см. лекция 2). Использование микроканонического распределения упрощает эти расчеты и связывает эти величины с энергией и энтропией системы.

Для оценки зависимости между энтропией и энергией была введена макроскопически наблюдаемая величина – температура.

Если в качестве функции состояния использовать энергию системы, то получим описание системы в переменных  $\sigma, V, N$ . Тогда наблюдаемые величины можно вычислить уже как производные энергии  $E(\sigma, V, N)$  по независимым переменным

$\sigma, V, N$ .

Статистическая температура равна производной энергии по энтропии при постоянных значениях  $V$  и  $N$ :

$$\theta = \frac{\partial E}{\partial \sigma}. \quad (4)$$

Давление вычисляется как производная энергии по объему при постоянной энтропии:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (5)$$

Производная энергии по числу частиц при постоянной энтропии дает химический потенциал:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}. \quad (6)$$

Если описываем систему в переменных  $E, V, N$ , то вычисления наблюдаемых величин для микроканонического распределения вероятности сводятся к вычислению производных энтропии по соответствующим переменным. Статистическая температура, как производная энтропии по энергии при постоянном  $V$  и  $N$ :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}, \quad (7)$$

Давление выражается через производную энтропии по объему при постоянной энергии:

$$P = \theta \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} = \theta \frac{\partial \sigma}{\partial V}. \quad (8)$$

Химический потенциал равен производной энтропии по числу частиц при постоянной энергии:

$$\mu = -\theta \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = -\theta \frac{\partial \sigma}{\partial N}, \quad (9)$$

поэтому является мерой зависимости энтропии, а значит и числа состояний, от числа частиц. Он характеризует скорость изменения энтропии (числа состояний) при изменении числа частиц.

Температура, давление и химический потенциал системы являются параметрами, определяющими условие равновесия в системе: замкнутая, изолированная система находится в равновесии, если температура, давления и химические потенциалы равны во всех ее частях (подсистемах).

Существование температуры – параметра, единого для всех частей системы, находящейся в равновесии, в феноменологической термодинамике иногда называют первым постулатом или нулевым началом термодинамики.

Температура, давление и химический потенциал регулируют состояние равновесия взаимодействующих систем (подсистем). Если равновесие нарушилось, то будут происходить: теплообмен между частями системы, изменения объемов подсистем и обмен частицами между подсистемами, до тех пор, пока не выровняются температура, давления и химические потенциалы.

Если между подсистемами с разными температурами имеется тепловое взаимодействие (тепловой контакт), то подсистема с большей температурой теряет энергию, а подсистема с меньшей температурой получает энергию.

Если существует механическое взаимодействие между подсистемами с разными давлениями, то подсистема с большим давлением увеличивает свой объем, а подсистема с

меньшим давлением уменьшает свой объем.

Если между подсистемами с разными химическими потенциалами имеется материальное (диффузионное) взаимодействие, то подсистема с большим химическим потенциалом отдает частицы подсистеме с меньшим химическим потенциалом.

Средняя энергия системы

$$E(V, N) = \sum \omega_n \cdot E_n(V, N) \quad (10)$$

-это внутренняя энергия системы, т.к. определяется только энергией стационарных состояний системы и вероятностью распределения по этим состояниям. Внутренняя энергия системы со статистической точки зрения, представляет собой просто энергию системы, вычисленную как статистическое среднее (10).

При этом нет необходимости дополнительных постулатов о возможности существования энергии системы.

Определение (10) дает очевидные способы изменения энергии системы. Это может быть следствием изменения вероятности распределения, объема (или любого другого внешнего параметра) и числа частиц:

$$dE(V, N) = \sum E_n \Delta \omega_n - PdV + \mu dN. \quad (11)$$

Было выяснено, что та часть изменения энергии, которая связана с изменением вероятности распределения

$$\Delta Q = \sum E_n \Delta \omega_n \quad (12)$$

в феноменологической термодинамике именуется теплотой.

В таком случае выражение (11) является формулировкой первого начала термодинамики. При выводе (11) мы исходили из положения, что энергия замкнутой системы сохраняется. При этом понятие внутренней энергии и тепловой формы передачи энергии явилось следствием сложного строения любого тела и следствием существования тела в смешанном состоянии. Поэтому первое начало термодинамики в статистическом подходе не требует отдельного доказательства и является законом сохранения энергии, выраженным через термодинамические термины.

Если мы имеем замкнутую систему, то ее состояние задается энергией  $E$ , объемом  $V$ , числом частиц  $N$ . Исходя из микроканонического распределения вероятности по стационарным состояниям замкнутой системы, удалось сосчитать изменение энтропии при переходе системы из состояния с параметрами  $E, V, N$  в состояние с параметрами  $E + dE, V + dV$  и  $N + dN$ . Было получено

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} (dE + PdV - \mu dN). \quad (13)$$

Это означает, что теплота (12) является энергией, связанной с изменением энтропии системы – это энергия, затраченная на изменение энтропии системы при постоянной температуре

$$\Delta Q = \theta d\sigma. \quad (14)$$

Если энергия системы меняется в равновесном (квазистатическом) процессе только за счет теплопередачи на величину  $\Delta Q$ , то энтропия системы изменится на величину

$$d\sigma = \frac{\Delta Q}{\theta}. \quad (15)$$

Мы воспроизвели одну из ранних формулировок второго начала термодинамики. Причем, если это выражение в термодинамике было определением энтропии, то у нас выражение (15) является следствием статистического определения энтропии (2).

В замкнутой, изолированной системе остаются постоянными энергия, внешние параметры и вообще любые величины, от которых зависят число состояний системы и энтропия системы. Тогда в равновесном состоянии такой системы энтропия постоянна



$$\delta\sigma = 0.$$

Если же замкнутая система оказалась в неравновесном состоянии, то она переходит в состояние с большей вероятностью, с большим числом состояний, а значит и с большей энтропией  $\delta\sigma > 0$ .

Таким образом, во всех замкнутых, изолированных системах статистическая энтропия не убывает, она либо остается постоянной, либо возрастает

$$\delta\sigma \geq 0. \quad (16)$$

Мы получили современную формулировку второго начала термодинамики.

Если начальные и конечные состояния были равновесными, то при этом изменение энтропии равно (8).

Но если начальное состояние было неравновесным, а конечное состояние равновесное, т.е. при неравновесном процессе получим неравенство

$$d\sigma > \frac{\Delta Q}{\theta} = \frac{1}{\theta}(dE + PdV - \mu dN). \quad (17)$$

Обычно равенство (13) и неравенство (17) записывают одним выражением

$$d\sigma \geq \frac{1}{\theta}(dE + PdV - \mu dN). \quad (18)$$

Это выражение называют основным термодинамическим равенством – неравенством. В феноменологической термодинамике оно было также известно, как обобщение экспериментальных данных.

Теперь о третьем начале термодинамики. Как уже отмечалось, в феноменологической термодинамике определением энтропии является соотношение (15). Но это термодинамическое определение энтропии не дает однозначное значение для величины энтропии системы. Чтобы найти энтропию в каком либо состоянии системы, надо проинтегрировать выражение (15). А для этого надо знать значение энтропии для начального состояния системы.

В термодинамике значение энтропии при нулевой абсолютной температуре постулировалось равное нулю. Этот постулат и являлся третьим началом термодинамики или теоремой Нернста.

В статистической физике энтропия однозначная функция состояния (2), поэтому вообще нет необходимости в самом третьем начале термодинамики. Но положительным моментом в этом начале является то, что оно обобщает имеющий экспериментальный материал о поведении энтропии произвольной системы при малых энергиях и температурах. Поэтому выясним предсказания статистического определения энтропии при малых энергиях.

Число состояний  $\Gamma$  всегда больше или равно единице, поэтому энтропия  $\sigma = \ln \Gamma$  всегда больше или равно нулю и растет с ростом  $\Gamma$ . Если состояние с наименьшей энергией (основное состояние системы) реализуется единственным образом (нет вырождения), то число таких состояний равно единице  $\Gamma = 1$ . Тогда и наименьшее возможное значение энтропии равно нулю  $\sigma = 0$ .

По определению энтропия неотрицательная величина, так как  $\Gamma \geq 1$ . Энтропия растет с увеличением числа состояний. Число состояний растет с увеличением энергии. Значит, энтропия есть возрастающая функция энергии. В таком случае производная энтропии по энергии, входящая в правую часть определения температуры (7), положительная величина. Поэтому статистическая температура  $\theta$  может быть только положительной величиной. Это означает, что состояние с  $\theta = 0$  соответствует основному состоянию системы с низшим значением энергии.

Таким образом, из определения статистической энтропии следует: если состояние с наименьшей энергией, т.е. с  $\theta = 0$ , реализуется единственным образом и  $\Gamma = 1$ , то и

$$\sigma = 0.$$

Мы пришли к выводу, являющемуся одной из формулировок теоремы Нернста, предложенной М. Планком в 1911г.

Нужно иметь, однако, в виду, что нижнее состояние может быть вырожденным. Тогда  $\Gamma > 1$  и энтропия окажется не равным строго нулю. Поэтому надо понимать, что речь идет о том, что  $\sigma \rightarrow 0$  при  $\theta \rightarrow 0$ , т.е. речь идет о поведении энтропии при низких температурах. В действительности, температуры, низкие по сравнению с первым возбужденным уровнем, фактически не достижимы. Само состояние  $\theta = 0$  для статистической системы недостижимо, т.е. принципиально всегда  $\theta \neq 0$ , как бы мало оно не было.

Надо отметить, что теорема Нернста в авторской формулировке звучала так: при стремлении абсолютной температуры к нулю разность энтропии системы в двух произвольных состояниях для любого вещества стремится к нулю независимо от внешних параметров.

Таким образом, статистическое определение энтропии (2) не содержит неоднозначность и позволяет найти объяснение 3-ему началу. С точки зрения статистического подхода теорема Нернста становится формальным следствием определения энтропии. И только указывает на характер вырождения основного состояния системы.

Итак, все начала термодинамики являются следствиями основных положений статистической физики.

В соответствии с определением (2) статистическая энтропия является безразмерной величиной, поэтому статистическая температура  $\theta$ , определенная выражением (4), будет иметь размерность энергии. Если необходимо довести расчеты до чисел с использованием привычной температурой в градусах, то во все статистические формулы нужно подставить

$$\theta = kT \quad \text{и} \quad \sigma = S/k,$$

где  $T$  - абсолютная температура в градусах,

$S = k \ln \Gamma$  - термодинамическая энтропия по Больцману,

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = \frac{1}{11600} \text{ эВ/К} - \text{ постоянная Больцмана.}$$

На практике интересуются не зависимостью наблюдаемых величин от энергии или энтропии, а зависимостью от температуры. В рамках микроканонического распределения можно перейти к описанию системы с использованием температуры в качестве независимой переменной.

Решив трансцендентное уравнение (7) относительно величины  $E$ , найдем энергию системы в переменных  $\theta, N, V$ :

$$E = E(\theta, V, N). \quad (19)$$

Остается во всех величинах, вычисленных в переменных  $E, N, V$  сделать замену (19). Этим и заканчивается переход к переменным  $\theta, N, V$ . Это эквивалентно применению преобразования Лежандра к функции энтропия  $\sigma(E, N, V)$ , для перехода от независимой переменной  $E$  к переменной  $\theta$ .

Параметром, характеризующим зависимость энергии и энтропии системы от температуры, является теплоемкость. Теплоемкость равна количеству теплоты, необходимой для изменения температуры системы на единицу

$$C = \frac{dQ}{d\theta}.$$

Это экспериментально наблюдаемая макроскопическая величина.

Связь теплоемкости с энтропией имеет вид

$$C = \frac{dQ}{d\theta} = \theta \frac{d\sigma}{d\theta}.$$

Если объем и число частиц в системе остаются неизменными, теплоемкость будет определяться только зависимостью энергии от температуры

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_V.$$

Теплоемкость отражает чувствительность энтропии и энергии системы, а значит и наблюдаемых свойств системы, к тепловому воздействию.

В конечном счете, теплоемкость со статистической точки зрения характеризует чувствительность вероятности распределения к такому макроскопическому параметру, как температура.

## Лекции 5, 6.

*Тема:* Типовые модели статистических систем в термостате

*План:*

1. *Каноническое распределение.*
2. *Большое каноническое распределение.*
3.  *$\theta - p$  распределение.*
4. *Свойства вероятностей распределений, сумм состояний системы и свободных энергий.*

Статистическое описание исходит из того, что любая сложная система в равновесном состоянии обладает стационарными состояниями. Решая стационарное уравнение Шредингера, может быть найдена зависимость энергии стационарных состояний  $E_i$  и число стационарных состояний (статистический вес)  $\Gamma$  от объема  $V$  или другого внешнего параметра системы  $x$ , числа частиц в системе  $N$ . Это обычная, если не иметь в виду сложность ее решения, задача квантовой механики изолированной системы.

Макроскопическая система может находиться в любом из этих стационарных состояний, т.е. состояние такой системы будет смешанным. Число стационарных состояний, доступных системе с энергией  $E$  при числе частиц  $N$  и объеме  $V$ , мы назвали статистическим весом  $\Gamma(E, V, N)$ . Задача сводится к поиску вероятности распределения системы по этим стационарным состояниям.

Для замкнутой изолированной системы проблема была решена принципом Голмена, позволившим получить микроканоническое распределение вероятности. Результаты статистического описания изолированной системы с использованием микроканонического распределения были рассмотрены.

Микроканоническое распределение вероятности позволило найти и способ вычисления вероятности распределения по состояниям системы, находящейся во взаимодействии с другими телами.

Рассмотрим случай, когда система является мало частью составной изолированной замкнутой системы. Были предложены три модели для описания таких систем.

Первая модель – это каноническая система. Это малая система, взаимодействие которой с окружающими телами сводится только к тепловому взаимодействию с термостатом. Такое взаимодействие позволяет поддерживать температуру системы равной температуре термостата  $\theta$ . Других взаимодействий (механических, диффузионных) нет, поэтому система обменивается энергией с термостатом при постоянном числе частиц и постоянном объеме. Получаемая или отдаваемая энергия приводит к переходу системы из одного стационарного состояния в другое. Значит, вероятность распределения

канонической системы - это вероятность обнаружить систему в разных стационарных состояниях с разными энергиями.

Если для канонической системы, т.е. при заданном значении числа частиц  $N$  и объеме  $V$ , решено уравнение Шредингера и найден спектр энергий  $E_i$  и число состояний  $\Gamma(E_i)$ , то этого достаточно для записи суммы состояний канонической системы:

$$Z(\theta, V, N) = \sum_{E_i} \Gamma(E_i) e^{-E_i/\theta} = \sum_i e^{-E_i/\theta}.$$

Удобно использовать и такую тождественную форму записи суммы состояний:

$$Z = e^{\ln Z} = e^{-\frac{A}{\theta}},$$

где введено обозначение

$$A(\theta, V, N) = -\theta \ln Z,$$

для величины, называемой энергией Гельмгольца.

Тогда вероятность распределения канонической системы по энергиям можно записать следующими способами:

$$\begin{aligned} \omega(E_i) &= \frac{1}{Z} e^{-E_i/\theta} \Gamma(E_i) = \frac{1}{\sum_{E_i} \Gamma(E_i) e^{-E_i/\theta}} e^{-E_i/\theta} \Gamma(E_i) = \\ &= e^{(A-E_i)/\theta} \Gamma(E_i). \end{aligned}$$

По своему смыслу эти выражения являются вероятностью того, что энергия канонической системы равна  $E_i$ , или вероятностью канонической системе реализовать любое состояние с энергией  $E_i$ .

Для вероятности распределения канонической системы по состояниям получим:

$$\omega_i(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-E_i/\theta} = e^{(A-E_i)/\theta}.$$

Это вероятность  $i$ -го состояния канонической системы, или вероятность канонической системе оказаться в одном из состояний с энергией  $E_i$ .

И в вероятность состояния и в сумму состояний канонической системы энергия состояния системы  $E_i$  и температура  $\theta$  входят через величину

$$z_i = e^{-E_i/\theta},$$

называемую фактором Больцмана.

Аргументами функций  $\omega_i(E_i)$ ,  $\omega(E_i)$ ,  $Z$  и  $A$  являются независимые переменные системы  $\theta$ ,  $V$ ,  $N$ . Причем температура – это параметр, который задается термостатом, а объем и число частиц – это величины характеризующие систему и их значения определены системой.

Вероятность распределения канонической системы называют каноническим распределением, каноническим распределением Гиббса, каноническим распределением вероятности, вероятностью канонического распределения Гиббса.

Есть другие названия и у энергии Гельмгольца  $A$ : гельмгольцева энергия, свободная энергия Гельмгольца, свободная энергия, свободная энергия при постоянном объеме, функция работы, изохорно-изотермический потенциал, изохорный потенциал. Для обозначения используют и символ  $F$ .

И у суммы состояний канонической системы  $Z$  есть другие названия: статистическая сумма, статистическая сумма канонического распределения, сумма

состояний канонического распределения, каноническая сумма состояний.

Для случаев, когда взаимодействие системы с другими телами не может ограничиться только тепловым взаимодействием, статистическая физика предлагает еще две модели описания взаимодействия системы и термостата.

Если между системой и другими телами кроме теплового взаимодействия имеется еще и диффузионное взаимодействие (материальный контакт), то системе предоставляется возможность обмена с термостатом не только энергией, но и частицами. Это большая каноническая система. Термостат в этой модели является и источником энергии, и источником частиц, что позволяет поддерживать не только постоянной температуру малой системы  $\theta$ , но поддерживает и постоянным химический потенциал этой системы  $\mu$ . При этом в самой системе меняется и число частиц, и энергия. Системе становятся доступными стационарные состояния с разными энергиями и разным числом частиц.

Для большой канонической системы при заданном объеме  $V$  решаем уравнение Шредингера для каждого возможного значения числа частиц  $N_i$  и для каждого такого случая получим спектр энергии  $E_i$  и число состояний  $\Gamma(E_i, N)$ . Энергия будет зависеть от числа частиц:  $E_i = E_i(N_i)$ .

Используя найденные величины, записываем сумму состояний большой канонической системы:

$$Z_\mu(\theta, \mu, V) = \sum_{E_i} \sum_{N_i} \Gamma(E_i, N_i) e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta} = \sum_i \sum_{N_i} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta},$$

где  $\mu$  - химический потенциал системы.

Полезно и здесь через сумму состояний ввести величину, называемую энергией Ландау:

$$\Omega(\theta, \mu, V) = -\theta \ln Z_\mu.$$

Тогда сумма состояний большой канонической системы переписывается так

$$Z_\mu = e^{-\Omega/\theta}.$$

Запишем через энергию Ландау и вероятность распределения большой канонической системы по энергиям и частицам:

$$\begin{aligned} \omega(E_i, N_i) &= \frac{1}{\sum_{E_i} \sum_{N_i} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta} \Gamma(E_i, N_i)} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta} \Gamma(E_i, N_i) = \\ &= \frac{1}{Z_\mu} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta} \Gamma(E_i, N_i) = \\ &= e^{\frac{\Omega - E_i + \mu N_i}{\theta}} \Gamma(E_i, N_i) = e^{-(E_i - \Omega - \mu N_i)/\theta} \Gamma(E_i, N_i). \end{aligned}$$

Это вероятность большой канонической системы содержать  $N_i$  частиц и иметь энергию  $E_i$ .

Для вероятности распределения большой канонической системы по состояниям  $i$ , получим следующие формулы:

$$\omega_{iN}(E_i, N_i) = \frac{1}{Z_\mu} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta} =$$

$$= \frac{1}{\sum_i \sum_{N_i} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta}} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta} = e^{-(E_i - \mu N_i - \Omega)/\theta}.$$

С такой вероятностью большая каноническая система содержит  $N_i$  частиц и при этом находится в состоянии  $i$ .

Аргументами функций  $\omega_{iN}(E_i, N_i)$ ,  $\omega(E_i, N_i)$ ,  $Z_\mu$  и  $\Omega$  являются независимые переменные большой канонической системы  $\theta, \mu, V$ . Сама большая каноническая система определяет однозначно величину объема, а температура и химический потенциал задаются и поддерживаются постоянными термостатом.

Вероятность распределения большой канонической системы называют и большим каноническим распределением Гиббса, и распределением Гиббса с переменным числом частиц, и распределением большой канонической системы,  $\theta - \mu$ -распределением.

Энергию Ландау  $\Omega$  называют еще большим термодинамическим потенциалом, или потенциалом Ландау, или свободной энергией Ландау, или потенциал “омега”  $\Omega$ . Известно, что сам Ландау предлагал функцию  $\Omega$  назвать верховным потенциалом.

Для суммы состояний большой канонической системы  $Z_\mu$  существуют и такие названия: большая статистическая сумма, большая сумма, большая сумма состояний, сумма Гиббса, сумма состояний Гиббса, статистическая сумма большого канонического распределения, статистическая сумма  $\theta - \mu$ -распределения, сумма состояний  $\theta - \mu$ -системы.

Величину

$$e^{(-E_i + \mu N_i)/\theta}$$

называют фактором Гиббса. Пользуются и величиной

$$\lambda = e^{\mu/\theta},$$

называемой активностью или абсолютной активностью.

Последняя модель – это  $\theta - P$ -система, которая применяется для описания теплового и механического взаимодействия малой системы с окружающими телами. В этом случае, термостат наделяется способностью поддерживать не только постоянную температуру, но и постоянное давление в системе  $P$ .

В результате такого взаимодействия с термостатом, малая система с постоянным числом частиц меняет свою энергию  $E_i$  и свой объем  $V_i$  (или другой параметр  $x$ ). Возможные стационарные состояния системы: зависимость энергии  $E_i$  от объема  $V_i$  и зависимость числа состояний от энергии и объема  $\Gamma(E, V_i)$ , находим из уравнения Шредингера с заданным числом частиц  $N$ .

Зная спектр энергии  $E_i$  и число состояний  $\Gamma(E, V_i)$ , можем вычислить сумму состояний  $\theta - P$ -системы:

$$Z_P(\theta, P, N) = \int \sum_{E_i} \Gamma(E_i, V_i) e^{-(E_i + PV_i)/\theta} dV = \int \sum_i e^{-(E_i + PV_i)/\theta} dV_i.$$

Представим  $Z_P$  в следующем виде

$$Z_P = e^{\ln Z_P} = e^{\frac{-\theta \ln Z_P}{-\theta}} = e^{\frac{-1}{\theta} G}.$$

В этой записи суммы состояний  $Z_P$  использовано обозначение для величины

$$G(\theta, P, N) = -\theta \ln Z_P,$$

называемой энергией Гиббса.

Тогда выражение для вероятности распределения  $\theta - P$ -системы по энергиям и объемам запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned}\omega(E_i, V_i) &= \frac{1}{Z_P} \Gamma(E_i, V_i) e^{-(E_i + PV_i)/\theta} = \\ &= \frac{1}{\int \sum_{E_i} \Gamma(E_i, V_i) e^{-(E_i + PV_i)/\theta} dV_i} \Gamma(E_i, V_i) e^{-(E_i + PV_i)/\theta} = \\ &= e^{\frac{G - (E_i + PV_i)}{\theta}} \Gamma(E_i, V_i) = e^{-(E_i + PV_i - G)/\theta} \Gamma(E_i, V_i).\end{aligned}$$

Это вероятность  $\theta - P$ -системы обладать энергией  $E_i$  и объемом  $V_i$ .

Теперь вероятность распределения  $\theta - P$ -системы по состояниям  $i$  и объемам  $V_i$  будет иметь вид:

$$\begin{aligned}\omega_{iV}(E_i, V_i) &= \frac{1}{Z_P} e^{-(E_i + PV_i)/\theta} = \\ &= \frac{1}{\int \sum_i e^{-(E_i + PV_i)/\theta} dV_i} e^{-(E_i + PV_i)/\theta} = \\ &= e^{-(E_i + PV_i - G)/\theta}.\end{aligned}$$

Другими словами, это вероятность  $\theta - P$ -системы иметь объем  $V_i$  и находиться при этом в  $i$ -м состоянии.

Независимыми переменными  $\theta - P$ -системы являются температура  $\theta$ , давление  $P$  и число частиц в системе  $N$ . Температура и давление для такой системы являются внешними параметрами, которые поддерживаются, задаются термостатом. Число частиц в  $\theta - P$  системе – это внутренний параметр, он определяет рассматриваемую систему.

Полученные вероятности распределения  $\theta - P$ -системы также имеют несколько названий: вероятности  $\theta - P$  распределения,  $\theta - P$  распределение, расширенное распределение Гиббса, расширенное каноническое распределение Гиббса.

Сумму состояний  $\theta - P$ -системы  $Z_P$  называют и статистической суммой  $\theta - P$ -распределения, и статистической суммой  $\theta - P$ -системы, и суммой состояний  $\theta - P$ -распределения, и расширенной суммой состояний, и суммой состояний расширенного канонического распределения.

Исторически величина  $G$  называлась, а иногда продолжает называться, и потенциалом Гиббса, и термодинамическим потенциалом Гиббса, и просто термодинамическим потенциалом, и свободной энтальпией, и свободной энергией при постоянном давлении, и изобарным потенциалом, и изобарно – изотермическим потенциалом. Для обозначения этой функции также использовались различные символы:  $Z, F, \Phi$ .

Для записи вероятностей стационарных состояний были введены новые величины: энергия Гельмгольца  $A(\theta, V, N)$ , энергия Ландау  $\Omega(\theta, \mu, V)$  и энергия Гиббса  $G(\theta, P, N)$ . Они однозначно связаны с соответствующими суммами состояний. Все они имеют размерность энергии (статистической температуры), являются функциями состояния своей системы и зависят от соответствующих независимых переменных. Для

них существует и общее название – свободные энергии.

Смысл всех этих свободных энергий, их связь с величинами, используемыми в термодинамике, станет понятен, когда с помощью соответствующих распределений получим наблюдаемые величины и термодинамические соотношения. Там же прояснится и происхождение многих названий сумм состояний и свободных энергий. Все это связано с тем, что эти понятия были введены в феноменологической термодинамике. Свободные энергии вместе с энергией системы называют термодинамическими потенциалами. Позже список термодинамических потенциалов будет дополнен еще одной величиной – энтальпией. Термодинамические потенциалы вместе с энтропией в термодинамике называют характеристическими функциями.

Все суммы состояний (статистические суммы) обладают свойством мультипликативности, а все свободных энергий обладают свойством аддитивности. Напомним, что свойством аддитивности обладают энтропия и энергия системы. Аддитивность – это общее свойство всех характеристических функций.

Итак, малую часть составной изолированной замкнутой системы можно описать на основе простой модели, представив ее как каноническую систему, учитывающую только тепловое взаимодействие системы и термостата. Эта модель дает возможность дополнительно учесть диффузионное взаимодействие (большая каноническая система) и механическое взаимодействие ( $\theta - P$ -система или расширенная каноническая система).

Все выражения для вероятности распределений по состояниям этих систем объединяют и общим названием – распределения Гиббса.

Иногда полученный результат формулируют как теорему Гиббса: состояние малой части (малой подсистемы) микроканонической системы распределены канонически.

## Лекция 7.

*Тема:* Статистическая термодинамика системы с постоянным объемом и с постоянным числом частиц в термостате

*План:*

1. Вычисление термодинамических величин для канонического распределения.
2. Термодинамические соотношения для канонического распределения.

Имеется некоторая система, которая находится в тепловом контакте с окружающей средой или экспериментальной установкой. Другие виды взаимодействия (диффузионный и механический контакты) отсутствуют, т.е. число частиц в системе  $N$  и объем системы  $V$  заданы, фиксированы и не меняются. Система находится в равновесном состоянии и в нем поддерживается постоянная температура  $\theta$ . В такой системе независимыми, заданными переменными системы являются температура  $\theta$ , число частиц  $N$  и объем  $V$ .

При наличии теплового контакта с окружающей средой, постоянство температуры поддерживается обменом энергией. Значит, система может находиться в разных стационарных состояниях с разными энергиями.

Моделью рассматриваемой системы является система в термостате, каноническая система. Если известна каноническая сумма состояний

$$Z = \sum_i e^{-E_i/\theta},$$

то известна и энергия Гельмгольца

$$A = -\theta \ln Z.$$

Надо вычислить наблюдаемые величины, характеризующие такую систему.

Для среднего значения давления получим

$$P = \left( \frac{\partial(\theta \ln Z)}{\partial V} \right)_\theta = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_\theta. \quad (1)$$

Средняя энергия системы равна:



$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z = \quad (2)$$

$$= \theta \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta \ln Z) - \theta \ln Z = -\theta \left( \frac{\partial A}{\partial \theta} \right) + A = A - \theta \left( \frac{\partial A}{\partial \theta} \right) = \quad (3)$$

$$= \theta \sigma - \theta \ln Z = \theta \sigma + A. \quad (4)$$

Для энтропии канонической системы найдем:

$$\sigma = \frac{1}{\theta} E + \ln Z = \quad (5)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta \ln Z) = -\frac{\partial A}{\partial \theta}. \quad (6)$$

Химический потенциал канонической системы равен:

$$\mu = -\left( \frac{\partial (\theta \ln Z)}{\partial N} \right)_{\theta} = \frac{\partial A}{\partial N}. \quad (7)$$

Соотношения (1), (6) и (7) известны в феноменологической термодинамике как соотношения Максвелла. Уравнение (3) также известно в термодинамике и называется основным соотношением (или уравнением) Гиббса – Гельмгольца.

Вычисление наблюдаемых величин для системы в термостате свелось к дифференцированию энергии Гельмгольца по этим независимым переменным. Так как энергия Гельмгольца  $A$  является функцией состояния в переменных  $\theta$ ,  $N$  и  $V$ , то, полученные ее дифференцированием, энтропия, давление, химический потенциал и энергия системы также являются функциями этих же переменных.

Теперь запишем дифференциалы энергии Гельмгольца, энтропии, энергии канонической системы, тем самым получим законы изменения этих величин при квазистатическом переходе системы из одного состояния в другое.

Начнем с энергии Гельмгольца

$$dA = -\sigma d\theta - PdV + \mu dN. \quad (8)$$

Это означает, что функция состояния системы в термостате энергия Гельмгольца является полным дифференциалом в переменных  $\theta$ ,  $V$  и  $N$ .

Запишем дифференциал энтропии, заданной определением (5):

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} dE + \frac{1}{\theta} PdV - \frac{1}{\theta} \mu dN. \quad (9)$$

Таким образом, энтропия (5) является функцией состояния канонической системы, заданной в естественных переменных  $E$ ,  $V$  и  $N$ .

Теперь найдем дифференциал энергии системы  $E$  в естественных переменных  $\sigma$  и  $V$ :

$$dE = \theta d\sigma - PdV + \mu dN. \quad (10)$$

Значит, энергия системы, вычисленная по формуле (4) является функцией состояния системы в естественных переменных  $\sigma$ ,  $V$  и  $N$ .

Определение (6) дает энтропию в переменных  $\theta$ ,  $V$  и  $N$ , а определение (5), если обратить внимание на выражение для его дифференциала (9), дает энтропию в переменных  $E$ ,  $V$ ,  $N$ .

Из вида дифференциалов (10) и (8), находим, что энергия системы (4) выражена в переменных  $\sigma$ ,  $V$  и  $N$ , а свободная энергия Гельмгольца – в переменных  $\theta$ ,  $V$  и  $N$ .

Знания статистической суммы  $Z$  и энергии Гельмгольца  $A$  достаточно для нахождения энергии и энтропии как в переменных  $\theta$ ,  $N$  и  $V$ , так и в естественных

переменных. Тем самым убеждаемся, что статистический метод содержит в себе и правила перехода от одного набора переменных к другому.

Обратите внимание, выражение (10) совпадает с основным уравнением термодинамики – основным термодинамическим равенством. Но оно получено статистическими методами для средних значений наблюдаемых величин с использованием канонического распределения вероятности. Ранее это же соотношение было получено и из микроканонического распределения вероятности.

## Лекция 8.

*Тема:* Статистическая термодинамика системы в термостате с постоянным давлением

*План:*

1. Вычисление термодинамических величин для  $\theta - p$  распределения.
2. Термодинамические соотношения для  $\theta - p$  распределения.

Рассмотрим случай, когда система с постоянным числом частиц находится с окружающей средой или экспериментальной установкой в тепловом и механическом контактах. Примером подобных задач, является тепловой контакт окружающей среды с системой, осуществляемый через подвижную стенку.

Наличие теплового и механического взаимодействия приводит к тому, что в системе устанавливаются температура  $\theta$  и давление  $P$ , задаваемые внешними условиями. Постоянство значения температуры  $\theta$  и давления  $P$  поддерживается за счет изменения энергии и объема системы. Система может находиться в состояниях с разными энергиями  $E_i$  и разными объемами  $V_i$ . Моделью такой системы может служить  $\theta - P$  система, т.е. система, находящаяся в термостате с постоянным давлением и температурой. Независимыми переменными являются температура  $\theta$ , давление  $P$  и число частиц  $N$ . Соответствующее уравнение Шредингера считаем решенным, энергетический спектр  $E_i$  и число состояний, и их зависимость от  $V_i$  найденными.

Тогда известны: сумма состояний  $\theta - P$  - системы

$$Z_P = \int_0^\infty \sum_i e^{-(E_i + pV_i)/\theta} dV_i,$$

и энергия Гиббса

$$G = -\theta \ln Z_P.$$

Энергия системы меняется не только из-за теплового контакта, но и из-за изменения объема системы. В таком случае и энергия системы, и объем системы, и энтропия системы, и химический потенциал являются случайными величинами и надо искать их средние значения. Получим:

средний объем системы

$$V = -\left(\frac{\partial}{\partial P}(\theta \ln Z_P)\right)_\theta = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_\theta, \quad (1)$$

среднюю энергию

$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z_P - PV = -\theta \frac{\partial G}{\partial \theta} + G - PV = \quad (2)$$

$$= \theta \sigma + G - PV = \quad (3)$$

$$= \theta \sigma - \theta \ln Z_P - PV. \quad (4)$$

энтропию

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta \ln Z_P) = - \frac{\partial}{\partial \theta} G = \quad (5)$$

$$= \frac{1}{\theta} E + \frac{1}{\theta} PV + \ln Z_P. \quad (6)$$

химический потенциал

$$\mu = - \frac{\partial (\theta \ln Z_P)}{\partial N} = \frac{\partial G}{\partial N}. \quad (7)$$

энтальпию или тепловую функцию

$$I = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z_P = \quad (8)$$

$$= -\theta \frac{\partial G}{\partial \theta} + G = \quad (9)$$

$$= E + PV = \quad (10)$$

$$= \theta \sigma + G = \theta \sigma - \theta \ln Z_P \quad (11)$$

Равенство (9) известно как одно из уравнений Гиббса-Гельмгольца.

Запишем в явном виде энергию Гиббса через энергию Гельмгольца:

$$G = A + PV.$$

Рассмотрим два близких состояния системы, отличающиеся температурой на величину  $d\theta$ , давлением на величину  $dP$  и числа частиц на величину  $dN$ . Найдем изменение энергии Гиббса  $dG$  при квазистатическом переходе между этими состояниями. Другими словами, ищем термодинамическое соотношение для энергии Гиббса  $G$ .

Дифференциал энергии Гиббса имеет вид:

$$dG = -\sigma d\theta + VdP + \mu dN.$$

Теперь найдем дифференциал энтропии из определения (6):

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} dE + \frac{1}{\theta} PdV - \frac{1}{\theta} \mu dN.$$

Из этого выражения получим и дифференциал энергии

$$dE = \theta d\sigma - PdV + \mu dN.$$

Убеждаемся, что выражение (6) является определением энтропии в переменных  $E$ ,  $N$  и  $V$ , а выражение (4) является определением энергии в переменных  $\sigma$ ,  $N$  и  $V$ .

Найдем дифференциал энтальпии (11):

$$dI = \theta d\sigma + VdP + \mu dN.$$

Энтальпия оказалась энергией в переменных  $\sigma$ ,  $N$  и  $P$ .

Энергия Гиббса изначально в статистическом методе определена в переменных  $\theta$ ,  $P$  и  $N$ . Когда наблюдаемые величины  $\sigma$  (5),  $E$  (2),  $V$ ,  $\mu$  (7),  $I$  (9) вычисляются как производные  $G$ , то все они так же являются функциями функции переменных  $\theta$ ,  $P$  и  $N$ .

Но статистический метод дал и выражения для энтропии (6), энергии (4) в естественных переменных. Кроме того, получили выражение для энтальпии (11) в переменных  $\sigma$ ,  $N$  и  $P$ .

И здесь рассматриваемый статистический метод для  $\theta - P$  системы позволяет перейти к естественным переменным.

## Лекция 9.

Тема: Статистическая термодинамика системы с переменным числом частиц в термостате

План:

1. Вычисление термодинамических величин для большого канонического распределения.
2. Уравнение состояния для большого канонического распределения.
3. Термодинамические соотношения для большого канонического распределения.

Теперь приступим к описанию достаточно часто встречающихся систем, взаимодействия которых с окружением сводится к одновременному обмену энергией и частицами. Обмен энергией и частицами свидетельствуют о наличии теплового и материального взаимодействия системы и окружающей среды (экспериментальной установки) и это обеспечивает равновесие в составной системе. В системе значения температуры  $\theta$  и химического потенциала  $\mu$  сохраняются. При этом механическое взаимодействие отсутствует, и объем  $V$  или любой другой внешний параметр  $x$  считаем неизменным.

В качестве модели такой системы может служить система в термостате с переменным числом частиц, т.е. большая каноническая система.

Считаем, что стационарные состояния системы известны, т.е. зависимость энергетического спектра  $E_i$  и числа состояний  $\Gamma(E_i, N_i)$  от числа частиц  $N_i$  найдены как решения соответствующего уравнения Шредингера.

Тогда можем для большой канонической системы записать: сумму состояний

$$Z_\mu = \sum_i \sum_{N_i} e^{-(E_i - \mu N_i)/\theta},$$

энергию Ландау

$$\Omega = -\theta \ln Z_\mu,$$

Независимыми переменными в большом каноническом распределении являются статистическая температура  $\theta$ , химический потенциал  $\mu$  и объем  $V$ .

Такая система может находиться в разных состояниях с разными значениями энергии и числа частиц. Значит, в большой канонической системе и энергия, и число частиц, и давление, и энтропия системы являются случайными величинами и надо искать соответствующие статистические средние значения. Получим:

давление:

$$P = \left( \frac{\partial}{\partial V} (\theta \ln Z_\mu) \right)_{\theta, \mu} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_\theta. \quad (1)$$

среднее число частиц:

$$N = \left( \frac{\partial}{\partial \mu} (\theta \ln Z_\mu) \right)_\theta = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_\theta. \quad (2)$$

среднее значение энергии

$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z_\mu + \mu N = -\theta \frac{\partial \Omega}{\partial \theta} + \Omega + \mu N. \quad (3)$$

энтропию большой канонической системы

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta \ln Z_\mu) = - \frac{\partial}{\partial \theta} \Omega = \quad (4)$$

$$= -\frac{1}{\theta} \mu N + \frac{1}{\theta} E + \ln Z_{\mu}. \quad (5)$$

Величины  $\Omega$ ,  $E$ ,  $N$  и  $\sigma$  являются функциями  $\theta$ ,  $\mu$ ,  $V$ .

В приведенных выше соотношениях содержится и запись энтропии и энергии в естественных переменных. Зависимость энтропии от энергии дана соотношением (5). Из этого же выражения при необходимости найдем и зависимость энергии от энтропии

$$E = \theta \sigma - \theta \ln Z_{\mu} + \mu N. \quad (6)$$

Зависимость энергии системы от энтропии и энергии Ландау имеет вид:

$$E = \theta \sigma + \Omega + \mu N. \quad (7)$$

Из (7) выразим энергию Ландау  $\Omega$ :

$$\Omega = E - \theta \sigma - \mu N. \quad (8)$$

Как и в канонической системе, введем энергию Гельмгольца

$$A = E - \theta \sigma. \quad (9)$$

Тогда энергию Ландау выразится через энергию Гельмгольца:

$$\Omega = A - \mu N. \quad (10)$$

В термодинамике именно эта величина называется большим термодинамическим потенциалом или энергией Гельмгольца. Значит выражение  $A = -\theta \ln Z$  является статистическим определением энергии Гельмгольца.

Энергия Ландау может быть выражена через давление и объем:

$$\Omega = -PV. \quad (11)$$

Получили общую форму записи уравнения состояния большой канонической системы.

Энергия Гиббса запишется через энергию Гельмгольца и энергию Ландау

$$G = A + PV = A - \Omega. \quad (12)$$

Используя (11), перепишем энергию системы (3):

$$E = \theta \sigma + \Omega + \mu N = \theta \sigma - PV + \mu N. \quad (13)$$

Можно выразить химический потенциал  $\mu$  через функции  $E$ ,  $\sigma$ ,  $\Omega$ ,  $F$ ,  $G$ :

$$\mu = \frac{E - \theta \sigma - \Omega}{N} = \frac{A - \Omega}{N} = \frac{G}{N}. \quad (14)$$

$\mu$  - химический потенциал - это энергия Гиббса, отнесенный к одной частице (приходящийся на одну частицу), т.е. не зависит от числа частиц. Вот почему его называют парциальной энергией (парциальным потенциалом) Гиббса.

Получим термодинамическим соотношениям для большого канонического распределения. Для этого запишем полные дифференциалы энергии Ландау  $\Omega$  и энтропии  $\sigma$ . Для энергии Ландау получим:

$$d\Omega = -\sigma d\theta - Nd\mu - PdV. \quad (15)$$

Это означает, что функцией состояния энергия Ландау, как и следует из определения, является полным дифференциалом в переменных  $\theta$ ,  $\mu$ ,  $V$ .

Теперь из (5) найдем выражение для дифференциала энтропии:

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} dE - \frac{1}{\theta} \mu dN + \frac{1}{\theta} PdV. \quad (16)$$

Значит, энтропия большой канонической системы, заданная выражением (5), является полным дифференциалом, а значит функцией состояния в переменных  $E$ ,  $N$ ,  $V$ .

Из (16) найдем полный дифференциал энергии в переменных  $\sigma$ ,  $N$ ,  $V$ :

$$dE = \theta d\sigma + \mu dN - PdV .$$

## Лекции 10, 11.

Тема: Квантовая статистика идеальной системы

План:

1. Ферми-газ.
2. Бозе-газ.
3. Примеры идеальных систем.
4. Бозе-газ фотонов.

Итак, для статистического описания свойств макроскопической системы (тела, вещества и т.п.) необходимо выбрать соответствующую модель системы. Мы рассмотрели типичные модели: каноническая система, большая каноническая система и расширенная каноническая система. Вычисление средних значений наблюдаемых величин требует знания свободной энергии системы в выбранной модели. Например, наблюдаемые величины системы с переменным числом частиц выражаются через свободную энергию Ландау  $\Omega$ . Для вычисления энергии Ландау  $\Omega$ , надо знать суммы состояний  $Z_\mu$ :

$$\Omega = \theta \ln Z_\mu ,$$

где  $Z_\mu = \sum_{N_i=0}^{\infty} \sum_i e^{\frac{1}{\theta}(\mu N_i - E_i)}$ ,  $E_i$  - энергии стационарных состояний системы,  $\mu$  -

химический потенциал системы.

Самой простой системой является идеальная система, состоящая из невзаимодействующих частиц. В этом случае для вычисления свободной энергии Ландау достаточно знать среднее число частиц в одночастичном состоянии  $V$ :

$$\bar{n}_V = \frac{1}{e^{-(\mu - \varepsilon_V)/\theta} - \eta} .$$

Если  $\eta = +1$ , получим выражение для среднего числа бозонов в одночастичных состояниях бозе-газа, которое называют распределением Бозе-Эйнштейна. Если  $\eta = -1$ , получим выражение для среднего числа фермионов в одночастичных состояниях ферми-газа, которое называют распределением Ферми-Дирака.

При выполнении условия  $e^{(\varepsilon_V - \mu)/\theta} \gg 1$  получим как распределение Максвелла - Больцмана или распределение Больцмана для дискретного спектра:

$$\bar{n}_V \approx \bar{n}_B = e^{-(\varepsilon_V - \mu)/\theta} .$$

Если число частиц в системе  $N$  сохраняется, то химический потенциал системы  $\mu$  находится из уравнения

$$N = \sum_V \bar{n}_V = \sum_V \frac{1}{e^{(\varepsilon_V - \mu)/\theta} - \eta} .$$

Отличительной особенностью бозе-газа от ферми-газа является то, что в бозе-газе в основном состоянии может находиться произвольное число бозонов. Для каждой системы бозе-газа существует некоторая температура  $\theta_c$ , ниже которой число бозонов в основном состоянии становится макроскопически наблюдаемой величиной и называется бозе-конденсатом. Температуру  $\theta_c$  называют температурой конденсации.

В общем случае, идеальная система с заданным значением числа частиц  $N$  и занимающая объем  $V$  характеризуется температурой вырождения:

$$\theta_\eta = \frac{2}{\left(\mathfrak{Z}_{3/2}^\eta(1)\right)^{2/3}} \frac{\pi \cdot \hbar^2 N^{2/3}}{g_s^{2/3} m V^{2/3}},$$

$$\text{где } \mathfrak{Z}_{3/2}^\eta(1) = \begin{cases} \mathfrak{Z}_{3/2}^+(1) = \zeta(3/2) = 2,61 & \text{при } \eta = +1 \\ \mathfrak{Z}_{3/2}^-(1) = 2^{-1/2} (2^{1/2} - 1) \zeta(3/2) = 0,76 & \text{при } \eta = -1 \end{cases}$$

В бозе-газе температура вырождения  $\theta_\eta$  равна температуре конденсации  $\theta_c$ :

$$\theta_\eta = \theta_c = \frac{2}{\left(\zeta(3/2)\right)^{2/3}} \frac{\pi \cdot \hbar^2 N^{2/3}}{g_s^{2/3} m V^{2/3}},$$

в ферми-газе температура вырождения  $\theta_f \equiv \theta_\eta$  выражается через энергию ферми  $\varepsilon_f$ :

$$\theta_f = \left( \frac{4}{3\sqrt{\pi} \mathfrak{Z}_{3/2}^-(1)} \right)^{2/3} \varepsilon_f \approx 0,98 \cdot \varepsilon_f,$$

$$\text{где } \varepsilon_f = \left( \frac{3\pi^2}{\sqrt{2} g_s} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Зависимость наблюдаемых величин идеальной системы от температуры приведем во втором приближении. Выпишем энергию ( $\zeta(5/2) = 1,34$ ):

$$E(\theta > \theta_\eta) = \frac{3}{2} N \theta \left( 1 - \eta \frac{1}{2^{5/2}} \mathfrak{Z}_{3/2}^\eta(1) \frac{\theta_\eta^{3/2}}{\theta^{3/2}} + \frac{1}{2^3} \left( 1 - \frac{2^4}{3^{5/2}} \right) \left( \mathfrak{Z}_{3/2}^\eta(1) \right)^2 \frac{\theta_\eta^3}{\theta^3} + \dots \right).$$

$$E(\theta < \theta_\eta) = \frac{3}{2} N \begin{cases} \frac{2}{5} \varepsilon_f \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{\theta^2}{\varepsilon_f^2} - \frac{\pi^4}{16} \frac{\theta^4}{\varepsilon_f^4} + \dots \right) & \text{ферми-газ} \\ \frac{\theta^{5/2}}{\theta_b^{5/2}} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} & \text{бозе-газ,} \end{cases}$$

Давление, объем и энергия идеальной системы нерелятивистских одинаковых частиц связаны простым соотношением

$$PV = \frac{2}{3} E.$$

Запишем и выражения для теплоемкости:

$$C_V(\theta > \theta_\eta) = \frac{3}{2} N \left( 1 + \eta \frac{1}{2^{7/2}} \mathfrak{Z}_{3/2}^\eta(1) \frac{\theta_\eta^{3/2}}{\theta^{3/2}} + \frac{1}{2^2} \left( 1 - \frac{2^4}{3^{5/2}} \right) \left( \mathfrak{Z}_{3/2}^\eta(1) \right)^2 \frac{\theta_\eta^3}{\theta^3} + \dots \right),$$

$$C_V(\theta < \theta_\eta) = N \begin{cases} \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\theta}{\varepsilon_f} - \frac{3\pi^2}{10} \frac{\theta^3}{\varepsilon_f^3} + \dots \right) & \text{ферми-газ} \\ \frac{15}{4} \frac{\theta^{3/2}}{\theta_b^{3/2}} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} & \text{бозе-газ} \end{cases}$$

В области температур  $\theta \gg \theta_\eta$  энергии, давления и теплоемкости ферми-газа и бозе-газа стремятся к одному пределу, к одной асимптотике:

$$E(\theta \gg \theta_\eta) = \frac{3}{2} N\theta, \quad P(\theta \gg \theta_\eta) = \frac{N}{V} \theta, \quad C(\theta \gg \theta_\eta) = \frac{3}{2} N.$$

Графики для бозе-газа и ферми-газа приведены на рисунках.

Асимптотические значения физических величин при  $\theta \gg \theta_\eta$  соответствуют распределению Максвелла-Больцмана и называются бальцмановским пределом

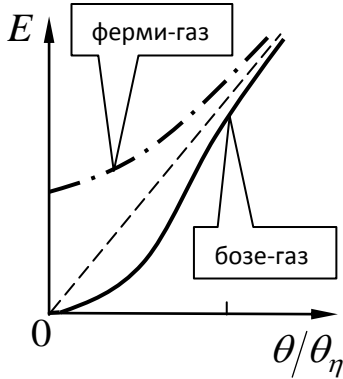


Рис.1

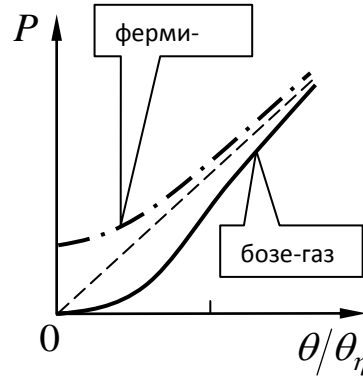


Рис.2

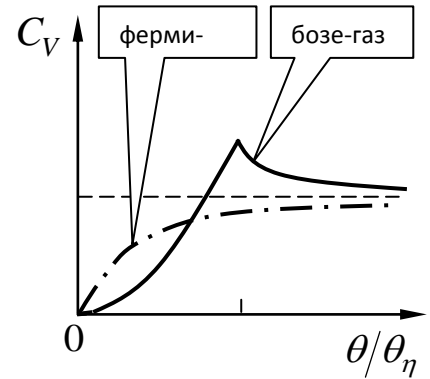


Рис.3

соответствующих физических величин.

Приведем и асимптотическую (бальцмановскую) энтропию (формула Сакуры-Тетраде):

$$\sigma_B = N \ln \left( \frac{e \cdot g_s}{N \cdot h^3} (2\pi m)^{3/2} \right) + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \theta + \frac{3}{2} N.$$

При низких температурах энтропия ферми-газа и бозе-газа ведут себя так:

$$\sigma(\theta \leq \theta_c) = \frac{5}{2} \theta^{3/2} \cdot 0,51 \cdot N \theta_c^{-3/2} \quad \text{для бозе-газа,}$$

$$\sigma(\theta < \theta_f) = N \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{\theta}{\varepsilon_f} + \frac{\pi^2}{10} \frac{\theta^3}{\varepsilon_f^3} \right) \quad \text{для ферми-газа.}$$

С квантовой точки зрения электромагнитное излучение можно рассматривать как поток фотонов. Рассмотрим электромагнитное излучение, находящееся внутри некоторого объема. Излучение не проходит через стенки. Фотоны между собой не взаимодействуют, поэтому равновесное состояние в системе при температуре  $\theta$  достигается за счет поглощения и испускания фотонов стенками. Это система известна как электромагнитное излучение в черном ящике. С квантовой точки зрения имеем идеальную систему из бозе-частиц. В процессе поглощения и последующего излучения происходит превращение фотонов одной частоты в фотоны другой частоты. При этом число фотонов  $N$  не остается постоянным, но должна сохраняться полная энергия системы.

Число частиц в фотонном газе является переменным. Причем не бывает конденсации фотонов, т.к. не бывает фотонов с нулевой энергией. Температура вырождения фотонного газа равна бесконечности. Поэтому фотонный газ всегда вырожден. Если система фотонов и окружающая среда (стенки сосуда) в равновесии, то равны и их химические потенциалы. Химический потенциал окружающей среды и системы фотонов равен нулю.

Применим к описанию фотонного газа статистику бозе-газа с переменным числом частиц. Среднее число фотонов в состоянии равно:



$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon/\theta) - 1}.$$

Это распределение называют распределением Планка.

Число фотонов  $dN$  в данном интервале энергий  $d\varepsilon$ :

$$dN(\varepsilon) = \bar{n}(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{\varepsilon^2}{\exp(\varepsilon/\theta) - 1} d\varepsilon.$$

Энергия  $dN$  фотонов в состоянии с энергией  $\varepsilon$  будет равна:

$$dE = \varepsilon dN(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{\varepsilon^3}{\exp(\varepsilon/\theta) - 1} d\varepsilon.$$

Все приведенные выше соотношения выразим через частоту:

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\theta) - 1} - \text{распределение среднего числа фотонов по частотам};$$

$$dN(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\hbar\omega/\theta) - 1} - \text{число фотонов в диапазоне частот } \omega, \omega + d\omega;$$

$$dE = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\theta) - 1} d\omega - \text{энергию фотонного газа, приходящуюся на этот}$$

участок спектра, на спектральный интервал  $d\omega$ .

Зависимость спектральной плотности энергии равновесного излучения от частоты и температуры имеет вид:

$$W(\omega, \theta) = \frac{1}{V} \frac{dE}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\theta) - 1}.$$

Это закон Планка или формула излучения Планка.

Эта функция имеет максимум при некоторой частоте

$$\omega_m = \frac{2,822}{\hbar} \theta.$$

Эта формула носит название закона смещения Вина.

При малых частотах  $\omega$  и (или) высоких температурах  $\theta$  (т.е.  $\hbar\omega/\theta \ll 1$ ) получим формула Рэля-Джинса (классический волновой предел)

$$W(\omega, \theta) \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \theta.$$

При высоких частотах  $\hbar\omega/\theta \gg 1$  получим формулу Вина (классический корпускулярный предел)

$$W(\omega, \theta) \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\hbar\omega/\theta).$$

Число фотонов в заданном объеме равно

$$N = 0,244 \frac{V}{c^3 \hbar^3} \theta^3.$$

Внутренняя энергия газа фотонов в объеме  $V$  равна:

$$E = V \frac{\pi^2}{15c^3 \hbar^3} \theta^4 = V \sigma T^4,$$

где  $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3 \hbar^3}$  - постоянная Стефана-Больцмана.

Уравнение состояния газа фотонов имеет вид

$$P = \frac{1}{3} \sigma T^4.$$

Давление и энергия газа фотонов в черном ящике (черного излучения) пропорциональны четвертой степени абсолютной (термодинамической) температуры (закон Больцмана или Стефана - Больцмана).

Для теплоемкости фотонного газа получим

$$C_V = 4V \sigma T^3.$$

Термодинамическая энтропия  $S$  равна:

$$S = \frac{1}{3} C_V = \frac{4}{3} V \sigma T^3.$$

## Лекция 12.

*Тема:* Квазиклассическое приближение для статистической теории

*План:*

1. Квазиклассический предел основных положений статистического описания
2. Квазиклассическая оценка числа состояний сложной системы
3. Квазиклассические распределения вероятности

В классической механике состояние системы из  $N$  частиц определяется  $3N$  значениями координат частиц  $(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$  и  $3N$  значениями импульсов частиц  $(p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ . Будут использоваться и переменными  $q$  и  $p$  без индексов, для обозначения всей совокупности переменных  $q_k$  и  $p_k$  системы с  $3N$  степенями свободы ( $k = 1, \dots, 3N$ ). Эти  $6N$  переменные  $q$  и  $p$  определяют  $6N$ -мерное пространство, называемое фазовым пространством. Состояние системы является точкой в фазовом пространстве, называемой изображающей точкой. Изменение состояния системы представляет собой движение изображающей точки в фазовом пространстве. При этом изображающая точка описывает в фазовом пространстве кривую, называемую фазовой траекторией системы.

Энергия замкнутой изолированной системы фиксирована. Энергия классической стационарной системы, выраженная через координаты  $q$  и импульсы  $p$  – это функция Гамильтона  $H(q, p)$ . Одной и той же энергии могут соответствовать разные наборы  $q$  и  $p$ . Эти значения координат и импульса образуют фазовый объем, доступный данной системе с данной энергией.

Системе, с энергией из интервала  $(E, E + \delta E)$ , доступен фазовый объем:

$$\Phi = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} d\Phi = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} dq \cdot dp \equiv \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} \prod_k dq_k dp_k.$$

Хотя данному состоянию системы с энергией  $E$  может соответствовать несколько наборов состояний частиц в системе  $(q, p)$ , в классической механике считается, что состояние системы можно задать однозначно через начальные условия, т.е. состояние системы описывается точкой в фазовом пространстве.

Это классический механический способ задания чистых состояний. Но для описания смешанных состояний в сложных системах не достаточно приведенного понятия состояния классической механики.

Для получения классического аналога квантовых смешанных состояний необходимо состояние задать не только совокупностью доступных точек фазового пространства, но и задать вероятность попадания в ту или иную точку фазового пространства.

Принцип Толмена в квазиклассическом пределе означает, что в ходе своего движения в фазовом пространстве замкнутая, изолированная система абсолютно случайно с равной вероятностью может оказаться в любой доступной точке фазового пространства.

Эргодическая гипотеза в квазиклассической трактовке означает что фазовые траектории замкнутой, изолированной системы в течении достаточно длительного времени обязательно проходят сколь угодно близко к любой точке доступного фазового объема.

В квантовой механике динамические переменные задаются оператором  $\hat{F}$ , и не является функцией состояния. В классической механике динамические переменные уже являются функциями состояния, т.е. являются функциями обобщенных координат и импульсов  $F(q, p)$ .

Для перехода от квантовых выражений, содержащих собственные значения операторов  $F_i$ , к квазиклассическим выражениям, надо вместо собственного значения оператора физической величины  $F_i$  взять классическое выражение для физической величины, записанное через координаты и импульсы  $F(q, p)$ .

В частности квантовая энергия стационарного состояния системы  $E_i$  заменяется энергией, выраженной через обобщенные координаты и импульсы, т.е. функцией Гамильтона  $H(q, p): E_i \rightarrow H(q, p)$ .

При вычислении в квазиклассическом пределе числа состояний, вероятностей состояния и статистических сумм надо учесть следующие вопросы.

1. В системе из  $N$  частиц с  $3N$  степенями свободы одному квантовому состоянию системы будет соответствовать фазовый объем  $h^{3N}$ .

2. В квантовой механике в системе из  $N$  одинаковых частиц число состояний получено с учетом принципа тождественности частиц: состояния отличающиеся перестановкой одинаковых частиц автоматически учитываются как одно состояние. В классической механике в элементе фазового объема  $d\Phi = dq \cdot dp$  имеется  $N!$  точек, отличающихся только перестановкой индексов частиц. Каждое тождественное с точки зрения квантовой теории состояние в фазовом объеме  $d\Phi = dq \cdot dp$  повторяется  $N!$  раз.

3. В системе из квантовых частиц, если нет взаимодействия, зависящего от спина, будет вырождение состояний по спину. Число состояний каждой частицы увеличится на величину  $g_s = 2s + 1$ .

Тогда в квазиклассическом пределе статистический вес равен:

$$\Gamma(E) = g_s^N \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \delta E} dq \cdot dp = \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \delta E} \frac{1}{N!} \prod_k \left( g_s \frac{dq_k dp_k}{h^3} \right).$$

Формально переход от квантовых соотношений к квазиклассическим соотношениям означает замену суммирования по состояниям на интегрирование по координатам  $q$  и импульсам  $p$ :

$$\sum \dots \rightarrow \int \dots g_s^N \frac{1}{h^{3N} N!} dq dp.$$

В квантовой статистической физике, зная  $\omega_i(E_i)$  - вероятность реализации одного состояния с энергией  $E_i$  и  $d\Gamma(E_i)$  - число состояний в интервале энергии  $E \leq E_i \leq E + dE$ , можем найти и вероятность попадания системы в любое из  $d\Gamma(E_i)$  состояний с энергией от  $E$  до  $E + dE$ :

$$d\omega = \omega_i(E_i) d\Gamma(E_i).$$

Просуммировав по всем доступным состояниям системы, получим условие нормировки:  $\sum d\omega = \sum \omega_i(E_i) d\Gamma(E_i) = 1$ .

Квантовое соотношение (1) для вероятности реализации состояния с энергией от  $E$  до  $E + dE$  в квазиклассическом пределе переходит в формулу:

$$d\omega(q, p) = \omega(H(q, p)) g_s^N \frac{dq \cdot dp}{h^{3N} N!}.$$

Это выражение дает вероятность найти значения обобщенных координат системы между  $q$  и  $q + dq$ , и значения импульсов между  $p$  и  $p + dp$ .

В квазиклассическом пределе величина  $\omega(H(q, p))$  имеет смысл плотности вероятности распределения состояния в фазовом пространстве и называется функцией распределения по состояниям или функцией распределения в фазовом пространстве. Для этой функции используют и специальное обозначение  $f(q, p) \equiv \omega(H(q, p))$ .

Это обычная процедура замены самой вероятности на плотность вероятности (или функцию распределения) при переходе к описанию вероятности реализации непрерывно меняющихся величин.

Средние величины в квазиклассическом пределе будут равны:

$$\bar{F} = g_s^N \frac{1}{h^{3N} N!} \int F \cdot \omega(H(q, p)) dq dp.$$

Квазиклассическое микроканоническое распределение вероятности по состояниям:

$$\omega(E) = \frac{1}{\Gamma(E)} a(E - H(q, p)).$$

Квазиклассическое каноническое распределение вероятности по состояниям:

$$\omega(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(q, p)},$$

где величина  $Z$  называется статистическим интегралом или интегралом состояний канонической системы:

$$Z = \int e^{-\frac{1}{\theta} H(q, p)} g_s^N \frac{1}{h^{3N} N!} dq dp = \frac{g_s^N}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{1}{\theta} H(q, p)} dq dp.$$

Квазиклассическое большое каноническое распределение вероятности по состояниям:  $\omega(E, \mu) = \frac{1}{Z_\mu} e^{-\frac{1}{\theta} (H(q, p) - \mu N)}$ ,

где  $Z_\mu$  - интеграла состояний большой канонической системы (большой статистической интеграл):

$$Z_{\mu} = \sum_N \frac{g_s^N}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{1}{\theta}(H(q,p) - \mu N)} dqdp = \sum_N \frac{g_s^N}{h^{3N} N!} e^{\frac{1}{\theta} \mu N} \int e^{-\frac{1}{\theta} H(q,p)} dqdp.$$

Квазиклассическое  $\theta - P$  распределение вероятности по состояниям:

$$\omega(E, V) = \frac{1}{Z_p} e^{-\frac{1}{\theta} H(q,p) - \frac{P}{\theta} V},$$

где  $Z_p$  - это интеграл состояний (статистический интеграл)  $\theta - P$  системы:

$$Z_p = \frac{g_s^N}{h^{3N} N!} \iint e^{-\frac{1}{\theta}(H(q,p) + PV)} dqdp dV = \int \frac{g_s^N}{h^{3N} N!} e^{-\frac{1}{\theta} PV} dV \int e^{-\frac{1}{\theta} H(q,p)} dqdp.$$

Сохраняют традиционную форму связи:

$$\begin{aligned} \text{энтропии } \sigma \text{ с числом состояний (статистическим весом) } \Gamma : & \quad \sigma = \ln \Gamma; \\ \text{энергии Гельмгольца } A \text{ со статистическим интегралом } Z : & \quad A = -\theta \ln Z; \\ \text{энергии Гиббса с статистическим интегралом } Z_p : & \quad G = -\theta \ln Z_p; \\ \text{энергии Ландау } \Omega \text{ с большим статистическим интегралом } Z_{\mu} : & \quad \Omega = -\theta \ln Z_{\mu}. \end{aligned}$$

Квазиклассическое приближение для идеальных систем является бoльцмановским пределом квантовой идеальной системы. Поэтому для классического одноатомного газа все соотношения получены.

Если в квазиклассическом приближении учесть слабые парные взаимодействия двух частиц  $u$  в идеальной системе, то

$$\sigma = \sigma_B - N \frac{Na_1}{2V}, \quad E = E_B - \frac{N^2}{2V} a_2, \quad C = C_B, \quad P = P_B + \theta \frac{N^2}{2V^2} a_1 - \frac{N^2}{2V^2} a_2,$$

$$\text{где } a_2 = 4\pi \int_{2r_0}^{\infty} |u(r > d)| r^2 dr, \quad a_1 = 4\pi \frac{1}{3} 8r_0^3 = 8v_0, \quad v_0 \text{ - объем частицы.}$$

Квазиклассическое приближение упрощает учет и внутренних степеней свободы классических частиц. Если частицы идеальной системы кроме поступательного движения с числом степеней свободы  $t$ , совершает вращательное движение с числом степеней свободы  $\tau$  и колебательное движение с числом степеней свободы  $\nu$ , то

$$\text{энергия системы: } E_{id} = \frac{t}{2} N\theta + \frac{\tau}{2} N\theta + \nu N\theta,$$

$$\text{теплоемкость системы при постоянном объеме: } C_{vid} = \frac{t}{2} N + \frac{\tau}{2} N + \nu N,$$

$$\text{давление системы (квазиклассическое уравнение состояния): } P_{id} = \theta \frac{N}{V}.$$

### Лекция 13.

Тема: Флуктуации

План:

1. Понятие флуктуации.
2. Флуктуация энергии.
3. Флуктуация объема.
4. Флуктуация числа частиц.

Случайные изменения состояния системы около состояния равновесия приводят и к случайным отклонениям наблюдаемых физических величин от их статистических

средних значений, т.е. приводят к флуктуации величин в равновесных состояниях. Статистический метод не только предсказывает существование флуктуаций величин в равновесных состояниях, но и позволяет выразить флуктуацию через равновесные наблюдаемые параметры.

Пусть  $\overline{F_i}$  - среднее значение величины  $F$ ,  $F_i$  - наблюдаемое значение этой величины. Отклонение величины  $F_i$  от среднего значения  $\overline{F_i}$  равно

$$\Delta F_i = F_i - \overline{F_i}.$$

Отклонения от средних значений  $\Delta F_i$  также распределены случайно. Флуктуации по определению не предсказуемы, поэтому их можно наблюдать также в усредненном виде. Но среднее значение отклонения  $\overline{\Delta F_i}$  равно нулю и не может быть мерой флуктуации.

В статистической физике за основную меру флуктуации берут дисперсию величины  $F_i$  и обозначают:

$$D \equiv \sigma_F^2 = \overline{(\Delta F_i)^2} = \overline{F_i^2} - \overline{F_i}^2.$$

Среднеквадратичное отклонение

$$\delta_F = \sqrt{D} \equiv \sigma_F = \sqrt{\overline{(\Delta F_i)^2}} = \sqrt{\overline{F_i^2} - \overline{F_i}^2}$$

называют абсолютной флуктуацией или флуктуацией величины  $F$ .

Отношение абсолютной флуктуации  $\delta_F$  к модулю среднего значения  $|\overline{F_i}|$ , называют относительной флуктуацией величины  $F$ :

$$\eta_F = \frac{\delta_F}{|\overline{F_i}|} \equiv \frac{\sqrt{D}}{|\overline{F_i}|} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F_i)^2}}}{|\overline{F_i}|} = \frac{\sqrt{\overline{F_i^2} - \overline{F_i}^2}}{|\overline{F_i}|} = \sqrt{\frac{\overline{(\Delta F_i)^2}}{|\overline{F_i}|^2}} = \sqrt{\frac{\overline{F_i^2} - \overline{F_i}^2}{|\overline{F_i}|^2}}.$$

В канонической системе обмен энергией между термостатом и системой приводит к случайным значениям энергии в системе.

Для дисперсии энергии получим следующее выражение

$$D = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} E = \theta^2 C_V,$$

где  $C_V = \frac{\partial E}{\partial \theta}$  - теплоемкость системы при постоянном объеме.

Абсолютную флуктуацию энергии системы равна

$$\delta_E = \theta \sqrt{C_V}.$$

Для относительной флуктуации энергии получим

$$\eta_T = \frac{\delta_E}{|\overline{E}|} = \frac{\theta \sqrt{C_V}}{E}.$$

Энергия и теплоемкость системы пропорциональны числу частиц

$$E \sim N, C_V \sim N.$$

Тогда  $\eta_T \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ .

Значит относительная флуктуация энергии мала для систем с  $N \gg 1$ . Поэтому флуктуация энергии в макроскопической системе в термостате пренебрежимо мала,

наблюдаемые значения энергии практически не отличаются от средних значений.

Объем  $\theta - P$  системы не фиксирован и может принимать случайные значения. Дисперсия объема выразится через изотермическую сжимаемость

$$D = \theta \cdot b_\theta.$$

где  $b_\theta = \frac{\partial V}{\partial P} = N \frac{\partial v}{\partial P}$  - изотермической сжимаемостью,

$v = V/N$  - объем, приходящийся на одну частицу.

Найдем относительную флуктуацию объема

$$\eta_V = \frac{\sqrt{D}}{V} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{\theta \partial v}{\partial P}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\theta \partial v}{v^2 \partial P}}.$$

Заметим, что если температура системы стремится к нулю, то и флуктуация объема системы стремится к нулю  $\delta_V = \sqrt{D} \rightarrow 0$ .

Рассмотрим систему, которая может обмениваться с окружающей средой частицами. Для такой системы дисперсия числа частиц (6) равна:

$$D = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} N = \theta \cdot V \frac{\partial}{\partial \mu} \rho = \theta \cdot \frac{N}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho,$$

где  $\rho = N/V$  - плотность числа частиц системы.

Для абсолютной флуктуации числа частиц получим:

$$\delta_N = \sqrt{D} = \sqrt{\theta \frac{\partial}{\partial \mu} N} = \sqrt{\theta \cdot V \frac{\partial}{\partial \mu} \rho} = \sqrt{\theta \cdot \frac{N}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho}.$$

Относительная флуктуация числа частиц выразится следующими формулами

$$\eta_N = \frac{\delta_N}{N} = \frac{1}{N} \sqrt{\theta \frac{\partial}{\partial \mu} N} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\theta \cdot \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\theta \cdot \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho}.$$

#### Лекция 14.

Тема: Равновесие фаз и фазовые переходы

План:

1. Условие равновесия фаз.
2. Фазовые переходы первого рода.
3. Фазовые переходы второго рода.

Фаза – это равновесное состояние некоторой части макроскопической системы, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний той же системы. В большинстве случаев фаза представляет собой однородную по своим макроскопическим свойствам часть системы, которая с помощью поверхности раздела пространственно разделена от другой фазы системы. Но известны и случаи, когда разные фазы системы пространственно перемешаны, например две фазы ферромагнетиков в отсутствие внешнего магнитного поля, нормальная и сверхпроводящая фазы металла во внешнем магнитном поле.

Одновременное существование равновесных фаз в многофазной системе называют фазовым равновесием. Фазы можно рассматривать как подсистемы, находящиеся в тепловом, механическом и диффузионном равновесии. В таком случае равновесие фаз имеет место, когда температуры, давления и химические потенциалы фаз совпадают (для примера взята двухфазная система, использована термодинамическая (абсолютная) температура и указана зависимость химического потенциала от температуры и давления):

$$T_1 = T_2; \quad P_1 = P_2;$$

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T).$$

Химические потенциалы разных фаз по-разному зависят от температуры и давления. Условие равновесия  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  неявным образом задает вид кривой (линией) фазового равновесия  $P = P(T)$ .

В широком смысле фазовым переходом называют любой переход системы (вещества) из одной фазы в другую при изменении внешних параметров - температуры, давления, электрических и магнитных полей и т.д.

В статистической физике фазовым переходом (в узком смысле) называют скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров. Значение температуры, давления или какой-либо другой физической величины, при котором происходит фазовый переход, называется точкой перехода. При всех фазовых переходах в точке перехода характеристические функции или их производные имеют различного рода особенности. В зависимости от характера этих особенностей различают фазовые переходы 1-го рода и 2-го рода.

При фазовом переходе 1-го рода скачком изменяется плотность (удельный объем) и почти все характеристические функции, кроме энергии Гиббса. Причем меняется скачком производная энергии Гиббса, а производные остальных характеристических функций обращаются в бесконечность. Так как энергия системы меняется скачком, то такой фазовый переход сопровождается поглощением или выделением энергии, называемой скрытой теплотой или теплотой фазового перехода.

При фазовом переходе 1-го рода терпят разрыв первые производные химического потенциала по температуре и давлению. Кривая фазового равновесия между фазами  $P = P(T)$ , переходы между которыми относятся к первому роду, является решением уравнения Клайперона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)},$$

$q$  - скрытая теплота, отнесенная к одной частице,  $v_{1(2)}$  - объем приходящийся на одну частицу в первой (второй) фазе.

При фазовом переходе 2-го рода плотность (удельный объем) и характеристические функции меняются непрерывно. Значит, в этом случае нет скрытой теплоты. Но особенности возникают у производных объема и характеристических функций по температуре и давлению. Они испытывают скачок. В этом случае непрерывны первые производные химического потенциала, но терпят разрыв вторые производные.

Скачки производных отражаются на значениях таких величин, как например, теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ , коэффициент объемного расширения

$$a_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \text{ изотермический коэффициент сжимаемости } \beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \text{ Эти}$$

величины претерпевают разрывы и между скачками производных существуют некоторые соотношения. Они определяют дифференциальное уравнение для кривая фазового равновесия между фазами  $P = P(T)$ , переходы между которыми относятся к первому роду:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta a_p},$$



$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta a_p}{\Delta \beta_T}$$

Это одна из форм записи уравнений Эренфеста.

Отметим, что деление фазовых переходов на два рода несколько условно. У некоторых фазовых переходов 1-го рода могут обнаружиться малый скачок теплоемкости или может быть малым скрытая теплота. Иногда линии фазового перехода 1-го рода в некоторой точке переходят в линию фазового перехода 2-го рода.

## Лекция 15.

*Тема: Элементы физической кинетики*

*План:*

1. Кинетическое уравнение Больцмана.
2. Приближение времени релаксации.
3. Уравнения Власова.
4.  $H$ -теорема Больцмана.

Физическая кинетика изучает неравновесные состояния и процессы исходя из представления о сложном (атомно-молекулярном) строении системы с использованием статистических методов.

Далее будем описывать состояние частицы координатой и импульсом, т.е. рассматриваем их как классические объекты. Функцией распределения  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  назовем функцию координат, импульсов и времени, представляющую собой плотность числа частиц в момент времени  $t$  в точке шестимерного (одночастичного) фазового пространства с координатами  $\vec{r}$  и  $\vec{p}$ .

Обычно функцию распределения нормируют на общее число частиц в системе  $N = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{r}$ . Через функцию распределения путем усреднения в пространстве импульсов можно найти, например:

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} \text{ - средняя плотность числа частиц,}$$

$$\vec{j} = e \int \vec{v} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} \text{ - плотность тока, где } e \text{ и } \vec{v} \text{ - заряд и скорость частицы и т.д.}$$

Изменение функция распределения в пространстве и во времени связано с взаимодействиями между частицами системы и действием внешних сил. Результирующую силу  $\vec{F}_G$ , действующую на частицу системы, разделим на две составляющие

$$\vec{F}_G = \vec{F} + \vec{F}_{st}.$$

Здесь  $\vec{F}$  - это усредненное по объему с большим числом частиц за промежутки времени, достаточно большим по сравнению с соответствующим временем пролета частиц, “сглаженная” сила. Это можно представить как действие некоторого самосогласованного поля, в котором движутся невзаимодействующие частицы. Иногда эту силу называют дрейфовая сила или полевая сила.

Сила  $\vec{F}_{st}$  учитывает действие быстро флуктуирующих микроскопических полей и сил, которые возникают при сближении частиц, на малых расстояниях между частицами. Это могут быть и прямые столкновения частиц.

В соответствии с этим, принято и изменение функции распределения во времени  $\partial f / \partial t$  подразделять на две части

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{sc} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}. \quad (1)$$

Изменение  $f$  во времени из-за полевой силы имеет универсальный вид:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sc} = -\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} - \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \frac{\partial \vec{p}}{\partial t} \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sc} = -\frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}},$$

который следует из уравнения Лиувилля (перемещение фазовых точек в соответствии с уравнениями механики).

С учетом этого из (1) получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{st}. \quad (2)$$

Это и есть самая общая форма записи кинетического уравнения.

Величина  $(\partial f / \partial t)_{st}$ , связанная с изменением  $f$  во времени за счет  $\vec{F}_{st}$ , называется интегралом столкновения и определяется разностью числа частиц, приходящих в элемент объема вследствие прямых столкновений и убывающих из него вследствие обратных столкновений. Универсальной формы записи интеграла столкновений не существует, и его вид зависит от конкретного механизма взаимодействия частиц при столкновениях (взаимодействиях на близких расстояниях). Основная трудность работы с уравнением (2) – это написание и упрощение интеграла столкновения. Это производится приближенно.

Если не учитывать спины, ориентации и изменения внутренних состояний частиц, то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{st} = \int \omega \cdot (f' \cdot f'_1 - f \cdot f_1) d\vec{p}_1 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_1, \quad (3)$$

где  $\omega$  - вероятность столкновения, связанная с дифференциальным эффективным сечением рассеяния  $d\sigma$ :

$$\omega d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_1 = |\vec{v} - \vec{v}_1| d\sigma. \quad (4)$$

В этих соотношениях  $\vec{p}$  и  $\vec{p}_1$  - импульсы частиц до столкновения,  $\vec{v}$  и  $\vec{v}_1$  - соответственно скорости,  $\vec{p}'$  и  $\vec{p}'_1$  - их импульсы после столкновения,  $f$  и  $f_1$  - функции распределения частиц до столкновения,  $f'$  и  $f'_1$  - их функции распределения после столкновения.

Заметим, что столкновение частиц в кинетическом уравнении представлены только сечением, сам процесс столкновения, т.е. величина  $d\sigma$ , может описываться и квантовой механикой.

Уравнение (2) называют и кинетическим уравнением Больцмана. Точнее будет называть (2) уравнением Больцмана в случае, когда интеграл столкновения (3) записан только в предположении парных короткодействующих упругих взаимодействий (бинарные упругие столкновения) частиц.

Если считать, что столкновений вообще нет, то интеграл столкновения равен нулю и остающееся уравнение часто называют уравнением Лиувилля.

Находит применение и приближение времени релаксации. Если неравновесное состояние системы, описываемое функцией распределения  $f$ , не сильно отклоняется от равновесного состояния с функцией распределения  $f_0$ , то в этом приближении можно записать

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{st} = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

где  $\tau$  - носит название времени релаксации. Релаксацией называется процесс установления равновесия, процесс перехода неравновесной системы в равновесное

состояние, происходящее за счет внутренних взаимодействий в системе. В этом случае кинетическое уравнение в приближении времени релаксации принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (5)$$

Если поле сил  $\vec{F}$  заменить самосогласованным полем, зависящим от функции распределения  $f$  и не учитывать интеграл столкновения (бесстолкновительная система), то получим уравнения Власова. Взаимодействия частиц (дальнодействующие) учитываются в самосогласованном поле. Это делается по следующей схеме. Обозначим энергию взаимодействия двух частиц через  $u(r_{12})$ . Тогда средняя потенциальная энергия частицы в точке  $\vec{r}$  равно

$$U(\vec{r}, t) = \int u(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot f(r, \vec{p}', t) d\vec{r}' d\vec{p}'. \quad (6)$$

Если есть внешнее поле, то потенциальная энергия частицы во внешнем поле добавляется к этой средней энергии. Далее, считая такое среднее поле единственным следствием взаимодействия частиц, из (2) получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) образуют самосогласованную систему уравнений Власова.

В плотных средах частицы все время находятся в поле действия соседних частиц. В этом случае, кроме самосогласованного поля, учитывающего уже коллективные столкновения, необходимо учесть и остаточное случайное взаимодействие, которое приводит к малым флуктуациям. В этом случае кинетическое уравнение переходит в уравнение Фоккера-Планка.

Из кинетического уравнения следует теорема Больцмана ( $H$ -теорема). Согласно этой теореме,  $H$ -функция, которая равна

$$H = -\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p},$$

не убывает со временем.

### Учебная литература:

1. *Компанеев А.С.* Курс теоретической физики. -М.: Просвещение, 1972.-т.П.
2. *Василевский А.С., Мултановский В.В.* Статистическая физика. - М.: Просвещение, 1990.
3. *Истеков К.К., Косов В.Н., Стрыгин Д.П.* Статистическая физика.-Алматы: Триумф Т, 2007

### Интернет-ресурсы:

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика.-М.: Наука, 1976. - ч. I
  2. *Китель Ч.Д.* Статистическая термодинамика. -М.: Наука, 1977.
  3. *Кубо Р.* Статистическая механика. -М., 1977.
- Радушкевич Л.В.* Курс статистической физики. -М.: просвещение, 1966.